



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0153367  
(43) 공개일자 2024년10월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 7/04 (2020.01) B05D 5/08 (2006.01)  
B05D 7/24 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
C09D 183/04 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)  
H01G 13/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08J 7/04 (2022.01)  
B05D 5/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7031361
- (22) 출원일자(국제) 2023년05월08일  
심사청구일자 2024년09월20일
- (85) 번역문제출일자 2024년09월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/017283
- (87) 국제공개번호 WO 2023/219057  
국제공개일자 2023년11월16일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-077476 2022년05월10일 일본(JP)

- (71) 출원인  
도요보 가부시키키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13  
반 1고
- (72) 발명자  
니시야마 마사노리  
일본국 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2초메 1-1  
도요보 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘 이형 폴리에스테르 필름 및 그 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은, 적층 세라믹 콘덴서 제조 시의 캐리어 필름 등으로서도 적합하게 사용할 수 있는, 경박리부터 중박리까지의 시트 성형에 적합한 박리성과 밀착성이 뛰어난 실리콘 이형 폴리에스테르 필름 및 그 제조 방법 등을 제공한다.

본 발명은, 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 알케닐기 및/또는 SiO<sub>4/2</sub>로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함하는 이형용 코팅 조성물을 이용하여 형성되는 도포층을 갖는 실리콘 이형 폴리에스테르 필름으로서,

상기 실리콘 A의 수 평균 분자량은 150000 이상이고,

상기 Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름이다.

(52) CPC특허분류

*B05D 7/24* (2013.01)

*C08J 5/18* (2021.05)

*C09D 183/04* (2013.01)

*C09D 5/02* (2013.01)

*H01G 13/00* (2013.01)

*C08J 2367/00* (2024.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 알케닐기 및/또는  $\text{SiO}_{4/2}$ 로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함하는 이형용 코팅 조성물을 이용하여 형성되는 도포층을 갖는 실리콘 이형 폴리에스테르 필름으로서,

상기 실리콘 A의 수 평균 분자량은 150000 이상이고,

상기 Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 (B)의 함유량은, 상기 실리콘 (A)와 상기 실리콘 (B)의 함유량의 합계를 100 질량부로 한 경우, 3 질량부 이상 45 질량부 이하인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 (A)의 알케닐기는 비닐기인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

폴리에스테르 점착 테이프에 첩합한 후의 박리력은, 20g/25mm 폭 이상 400g/25mm 폭 이하인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

적층 세라믹 콘덴서 제조에 있어서의 세라믹 그린시트 성형에 이용되는, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.

#### 청구항 6

폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 알케닐기 및/또는  $\text{SiO}_{4/2}$ 로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함하는 이형용 코팅 조성물을 이용하여 도포층을 형성하는 공정을 포함하는, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법으로서,

상기 실리콘 A의 수 평균 분자량은 150000 이상이고,

상기 Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하의 범위인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 실리콘 (B)의 함유량은, 상기 실리콘 (A)와 상기 실리콘 (B)의 함유량의 합계를 100 질량부로 한 경우, 3 질량부 이상 45 질량부 이하인, 제조 방법.

#### 청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,  
상기 실리콘 (A)의 알케닐기는 비닐기인, 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름에 관한 것이다. 더욱 자세하게는, 예를 들면, 적층 세라믹 콘덴서 제조 시에 사용되는 세라믹 그린시트 성형 등에 있어서, 경박리(輕剝離)부터 중박리(重剝離)까지의 성형에 적합한 박리성과 밀착성을 갖고, 상기 시트 등의 찢어짐이나 변형의 발생을 방지할 수 있는 실리콘 이형 폴리에스테르 필름 및 그 제조 방법 등에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 수지 시트나 세라믹 시트의 성형용 캐리어 필름으로서, 이형 필름이 사용된다. 특히 치수 안정성, 내열성의 점에서, 이형 필름의 기재(基材)로서 폴리에스테르 필름이 사용된다. 근래, 특히 적층 세라믹 콘덴서의 소형화·고신뢰화가 진행됨에 따라, 세라믹 그린시트의 두께도 두꺼운 것부터 얇은 것까지 여러 종류에 걸쳐 제조되고 있다. 그 때문에, 캐리어 필름에는 슬러리의 두께에 적합한 다양한 특성이 요구된다. 적층 세라믹 콘덴서의 제조에 있어서는, 막막화에서는 세라믹 그린시트의 강성이 낮아져, 시트를 박리할 때 찢어짐이 발생해 버리기 때문에, 경박리성이 요구되고 있다. 또, 비교적 두께가 있는 그린시트에 있어서는, 강성이 높아지기 때문에, 공정 반송 중에 시트와 이형 필름 사이에 들뜸이 발생하여, 시트의 변형이 일어난다. 이와 같이 세라믹 시트 박리는 경박리부터 중박리까지 다양한 박리력이 요구되는 경우가 있다. 또, 그린시트의 두꺼움과 얇음뿐만 아니라, 세라믹 슬러리 도공(塗工) 시의 약간의 씨쌍(cissing) 결점이 시트를 관통함으로써 핀홀이나 두께 변동이 발생하여, 적층 세라믹 콘덴서의 수율을 현저하게 악화시켜 버리기 때문에, 이형 필름의 이형층의 도막 균일성이 요구된다.

[0003] 이러한 과제에 관하여, 3관능 단위 실록산 또는 4관능 단위 실록산의 구조를 갖는 실리콘 레진으로 이루어지는 성분을 첨가하는 것이 제안되어 있지만(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 구체적으로 실리콘 레진의 함유량이 제시되어 있지 않고, 또, 에멀전형의 이형제에 관해서는 언급이 없었다.

[0004] 또, Q 단위를 소정의 몰%의 범위로 함유하는 실리콘과, Si-H기를 갖는 실리콘을 함유하는 수성 코팅 조성물이 기재되어 있지만(예를 들면, 특허문헌 2 참조), 특히 Q 단위를 함유하는 실리콘의 최적의 분자량 범위까지 기재되어 있지 않다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 특개평9-1527호 공보  
(특허문헌 0002) 일본국 특개2021-11081호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명은, 상기 상황을 감안하여, 예를 들면, 적층 세라믹 콘덴서 제조 시의 캐리어 필름 등으로서도 적합하게 사용할 수 있는, 경박리부터 중박리까지의 시트 성형에 적합한 박리성과 밀착성이 뛰어난 실리콘 이형 폴리에스테르 필름, 및 그 제조 방법 등을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 어느 특정의 조건하에 있어서, 에멀전형 실리콘을 이용한 경우라도 경박리부터 중박리까지 적당한 박리력을 갖는 이형 필름 등을 제공할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0008] 즉, 본 발명은 이하의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름(실리콘 이형성 폴리에스테르 필름)을 제공한다.
- [0009] [1]
- [0010] 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 알케닐기 및/또는  $\text{SiO}_{4/2}$ 로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함하는 이형용 코팅 조성물을 이용하여 형성되는 도포층을 갖는 실리콘 이형 폴리에스테르 필름으로서,
- [0011] 상기 실리콘 A의 수 평균 분자량은 150000 이상이고,
- [0012] 상기 Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.
- [0013] [2]
- [0014] 상기 실리콘 (B)의 함유량은, 상기 실리콘 (A)와 상기 실리콘 (B)의 함유량의 합계를 100 질량부로 한 경우, 3 질량부 이상 45 질량부 이하인, [1]에 기재한 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.
- [0015] [3]
- [0016] 상기 실리콘 (A)의 알케닐기는 비닐기인, [1] 또는 [2]에 기재한 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.
- [0017] [4]
- [0018] 폴리에스테르 점착 테이프에 첩부(貼付)한 후의 박리력은, 20g/25mm 폭 이상 400g/25mm 폭 이하인, [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재한 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.
- [0019] [5]
- [0020] 적층 세라믹 콘덴서 제조에 있어서의 세라믹 그린시트 성형에 이용되는, [1]~[4] 중 어느 것에 기재한 실리콘 이형 폴리에스테르 필름.
- [0021] 또, 본 발명은 이하의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] [6]
- [0023] 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 알케닐기 및/또는  $\text{SiO}_{4/2}$ 로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함하는 이형용 코팅 조성물을 이용하여 도포층을 형성하는 공정을 포함하는, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법으로서,
- [0024] 상기 실리콘 A의 수 평균 분자량은 150000 이상이고,
- [0025] 상기 Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하의 범위인, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법.
- [0026] [7]
- [0027] 상기 실리콘 (B)의 함유량은, 상기 실리콘 (A)와 상기 실리콘 (B)의 함유량의 합계를 100 질량부로 한 경우, 3 질량부 이상 45 질량부 이하인, [6]에 기재한 제조 방법.
- [0028] [8]
- [0029] 상기 실리콘 (A)의 알케닐기는 비닐기인, [6] 또는 [7]에 기재한 제조 방법.
- 발명의 효과**
- [0030] 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름은, 상기 구성을 가짐으로써, 시트 성형용 이형 필름으로서, 세라믹 그린시트 등의 두께에 적합한 시트 성형에 대한 박리력, 및 시트 변형이 적은 적당한 박리성을 갖는 이형 필름이 되어, 불량률 저감과 고신뢰성의 시트를 제조할 수 있다.
- [0031] 또, 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법은, 상기 특성을 구비하는 실리콘 이형 폴리에스테르 필름을, 효율 좋고 간편하게 얻는 것을 가능하게 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0033] <실리콘 이형 폴리에스테르 필름>
- [0034] 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름은,
- [0035] 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 알케닐기 및/또는 SiO<sub>4/2</sub>로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함하는 이형용 코팅 조성물을 이용하여 형성되는 도포층을 갖는 실리콘 이형 폴리에스테르 필름으로서,
- [0036] 상기 실리콘 A의 수 평균 분자량은 150000 이상이고,
- [0037] 상기 Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하이다.
- [0038] [폴리에스테르 필름]
- [0039] 본 발명의 폴리에스테르 필름에는, 공지의 폴리에스테르를 적절히 이용할 수 있지만, 예를 들면, 이하에 나타내는 것을 적합하게 이용할 수 있다.
- [0040] (폴리에스테르)
- [0041] 본 발명에서의 기재 필름(이하, 「기재」라고 기재하는 경우가 있다)으로서 이용하는 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르는, 특별히 한정되지 않으며, 이형 필름용 기재로서 통상 일반적으로 사용되고 있는 폴리에스테르를 필름 성형한 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 방향족 이염기산 성분과 디올 성분으로 이루어지는 결정성의 선상(線狀) 포화 폴리에스테르이고, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 이소프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리(1,4-시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 또는 이들 수지의 구성 성분을 주성분으로 하는 공중합체가 더욱 적합하다. 그중에서도, 폴리에틸렌 테레프탈레이트로부터 형성된 폴리에스테르 필름이 특히 적합하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 테레프탈레이트의 반복 단위가 바람직하게는 90 몰% 이상, 보다 바람직하게는 95 몰% 이상이며, 다른 디카르복시산 성분, 디올 성분이 소량 공중합되어 있어도 된다. 예를 들면, 코스트의 점에서, 테레프탈산과 에틸렌 글리콜만으로 제조된 것이 바람직하다.
- [0042] 또, 본 발명의 이형 필름의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 공지의 첨가제, 예를 들면, 산화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 결정화제 등을 첨가해도 된다. 폴리에스테르 필름은 쌍방향의 탄성률의 높음 등의 이유에서 2축 배향 폴리에스테르 필름인 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 폴리에스테르 필름의 고유 점도는, 0.50dl/g 이상 0.70dl/g 이하가 바람직하고, 0.52dl/g 이상 0.65dl/g 이하가 보다 바람직하다. 고유 점도가 0.50dl/g 이상인 경우, 연신 공정에서 파단이 많이 발생하는 일이 없어 바람직하다. 반대로, 0.70dl/g 이하인 경우, 소정의 제품 폭으로 재단할 때의 재단성이 좋아, 치수 불량이 발생하지 않으므로 바람직하다. 또, 원료 펠릿은 충분히 진공 건조하는 것이 바람직하다.
- [0044] 또한, 본 명세서에 있어서, 단지 「폴리에스테르 필름」이라고 기재하는 경우, 표면층 A와 표면층 B를 갖는(적층한) 폴리에스테르 필름을 의미한다.
- [0045] 본 발명에서의 폴리에스테르 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 일반적으로 이용되고 있는 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리에스테르를 압출기(押出機)에서 용융하여, 필름상으로 압출하고, 회전 냉각 드럼에서 냉각함으로써 미연신 필름을 얻고, 상기 미연신 필름을 2축 연신함으로써 얻을 수 있다. 2축 연신 필름은, 세로 방향 또는 가로 방향의 1축 연신 필름을 가로 방향 또는 세로 방향으로 순차(逐次) 2축 연신하는 방법, 또는 미연신 필름을 세로 방향과 가로 방향으로 동시 2축 연신하는 방법으로 얻을 수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름 연신 시의 연신 온도는 폴리에스테르의 2차 전이점(Tg) 이상으로 하는 것이 바람직하다. 세로, 가로 각각의 방향으로 1배 이상 8배 이하, 특히 2배 이상 6배 이하의 연신을 하는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 폴리에스테르 필름은, 두께가 12 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 16 $\mu$ m 이상 50 $\mu$ m 이하이며, 보다 바람직하게는 19 $\mu$ m 이상 33 $\mu$ m 이하이다. 필름의 두께가 12 $\mu$ m 이상이면, 필름 생산 시나 가

공 공정, 성형 시에, 열에 의해 변형될 우려가 없어 바람직하다. 한편, 필름의 두께가 100 $\mu\text{m}$  이하이면, 사용 후에 폐기하는 필름의 양이 극도로 많아지지 않아, 환경 부하를 작게 하는 데 있어서 바람직하다.

- [0048] 상기 폴리에스테르 필름 기재는, 단층이어도 2층 이상의 다층이어도 상관없다. 예를 들면, 기재 필름은, 입경 1.0 $\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 표면층 A와, 입자를 포함하는 표면층 B를 갖는 폴리에스테르 필름이어도 된다. 바람직하게는, 표면층 A는, 입경 1.0 $\mu\text{m}$  이상의 무기 입자를 실질적으로 포함하지 않는다.
- [0049] 이 양태에 있어서, 표면층 A에, 입경 1.0 $\mu\text{m}$  미만 1nm 이상의 입자는 존재해도 된다. 표면층 A가, 입경 1.0 $\mu\text{m}$  이상의 입자, 예를 들면 무기 입자를 실질적으로 포함하지 않음으로써, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사되어 문제가 발생하는 것을 저감할 수 있다.
- [0050] 일 양태에 있어서, 표면층 A는, 입경 1.0 $\mu\text{m}$  미만의 입자에 대해서도 함유하지 않음으로써, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사되어 문제가 발생하는 것을, 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0051] 일 양태에 있어서, 상기 폴리에스테르 필름 기재는, 적어도 편면에는 실질적으로 무기 입자를 포함하지 않는 표면층 A를 갖는 적층 필름인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 더욱 효과적으로, 수지 시트에 기재 중의 입자 형상이 전사되어 문제가 발생하는 것을 억제할 수 있다.
- [0052] 예를 들면, 입경 1.0 $\mu\text{m}$  미만의 입자를 실질적으로 함유하지 않는 표면층 A는, 입경 1.0 $\mu\text{m}$  이상의 입자에 대해서도 실질적으로 포함하지 않는 양태가 바람직하다.
- [0053] 여기에서, 본 발명에 있어서, 「입자를 실질적으로 함유하지 않는다」란, 예를 들면, 1.0 $\mu\text{m}$  미만의 무기 입자의 경우, 형광 X선 분석으로 무기 원소를 정량한 경우에 50ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하, 가장 바람직하게는 검출 한계 이하가 되는 함유량을 의미한다. 이것은 적극적으로 입자를 필름 중에 첨가시키지 않아도, 외래 이물 유래의 오염 성분이나, 원료 수지 또는 필름의 제조 공정에서의 라인이나 장치에 부착된 오염물이 박리되어, 필름 중에 혼입되는 경우가 있기 때문이다. 또, 「입경 1.0 $\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는다」란, 적극적으로 입경 1.0 $\mu\text{m}$  이상의 입자를 포함하지 않는 것을 의미한다.
- [0054] 2층 이상의 다층 구성으로 이루어지는 적층 폴리에스테르 필름의 경우는, 실질적으로 무기 입자를 함유하지 않는 표면층 A의 반대면에는, 무기 입자 등을 함유할 수 있는 표면층 B를 갖는 것이 바람직하다.
- [0055] 적층 구성으로는, 이형층을 도포하는 측의 층을 A층, 그 반대면의 층을 B층, 이들 이외의 심층(芯層)을 C층이라고 하면, 두께 방향의 층 구성은 이형층/A/B, 또는 이형층/A/C/B 등의 적층 구조를 들 수 있다. 당연히 C층은 복수의 층 구성이어도 상관없다. 또, 표면층 B에는 무기 입자를 포함하지 않을 수도 있다. 그 경우, 필름을 롤상으로 권취(卷取)하기 위한 미끄러짐성 부여하기 위해, 표면층 B 상에는 적어도 무기 입자와 바인더를 포함한 코트층을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명에서의 폴리에스테르 필름 기재에 있어서, 이형층을 도포하는 면의 반대면을 형성하는 표면층 B는, 필름의 미끄러짐성이나 공기의 제거 용이성의 관점에서, 무기 입자를 함유하는 것이 바람직하고, 특히 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 이용하는 것이 바람직하다. 함유되는 무기 입자 함유량은, 표면층 B 중에 무기 입자의 합계로 5000ppm 이상 15000ppm 이하 함유하는 것이 바람직하다.
- [0057] 이때, 표면층 B의 필름의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 1nm 이상 40nm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5nm 이상 35nm 이하의 범위이다. 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자의 합계가 5000ppm 이상, Sa가 1nm 이상인 경우에는, 필름을 롤상으로 감아올릴(卷上) 때에, 공기를 균일하게 빠지게 할 수 있어, 감은 모습이 양호하고 평면성 양호에 의해, 초박층 세라믹 그린시트의 제조에 적합한 것이 된다. 또, 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자의 합계가 15000ppm 이하, Sa가 40nm 이하인 경우에는, 활제(滑劑)의 응집이 발생하기 어려워, 조대(粗大) 돌기가 생기지 않기 때문에, 초박층의 세라믹 그린시트 제조 시에 품질이 안정되어 바람직하다.
- [0058] 상기 B층에 함유하는 입자로는, 실리카 및/또는 탄산칼슘 이외에 불활성인 무기 입자 및/또는 내열성 유기 입자 등도 이용할 수 있지만, 투명성이나 코스트의 관점에서 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또, 그 밖에 사용할 수 있는 무기 입자로는, 알루미늄-실리카 복합 산화물 입자, 히드록시아파타이트 입자 등을 들 수 있다. 또, 내열성 유기 입자로는, 가교 폴리아크릴계 입자, 가교 폴리스티렌 입자, 벤조구아나민계 입자 등을 들 수 있다. 또 실리카 입자를 이용하는 경우, 다공질의 콜로이드 실리카가 바람직하고, 탄산칼슘 입자를 이용하는 경우는, 폴리아크릴산계의 고분자 화합물로 표면 처리를 실시한 경질 탄산칼슘이, 활제의 탈락 방지의 관점에서 바람직하다.
- [0059] 상기 표면층 B에 첨가하는 무기 입자의 평균 입자 지름은, 0.1 $\mu\text{m}$  이상 2.0 $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 0.3 $\mu\text{m}$  이상

1.0 $\mu$ m 이하가 특히 바람직하다. 무기 입자의 평균 입자 지름이 0.1 $\mu$ m 이상이면, 이형 필름의 미끄러짐성이 양호하여 바람직하다. 또, 평균 입자 지름이 2.0 $\mu$ m 이하이면, 이형층 표면의 평활성에 악영향을 줄 우려가 없기 때문에, 세라믹 그린시트에 핀홀이 발생할 우려가 없어 바람직하다.

[0060] 또, 나중에 도포하는 이형층 등의 밀착성을 향상시키거나, 대전을 방지하는 등을 위해 표면층 A 및/또는 표면층 B의 표면에 제막 공정 내의 연신 전 또는 1축 연신 후의 필름에 코트층을 설치해도 되고, 코로나 처리 등을 실시할 수도 있다.

[0061] 또, 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름은, 폴리에스테르 점착 테이프에 첩부한 후의 박리력은, 20g/25mm 폭 이상 400g/25mm 폭 이하로 할 수 있다. 상기 박리력의 하한은, 예를 들면, 30g/25mm 폭 이상, 40g/25mm 폭 이상, 50g/25mm 폭 이상, 70g/25mm 폭 이상, 100g/25mm 폭 이상, 120g/25mm 폭 이상, 150g/25mm 폭 이상, 180g/25mm 폭 이상 등으로 할 수 있다. 또, 상기 박리력의 상한은, 예를 들면, 380g/25mm 폭 이하, 350g/25mm 폭 이하, 330g/25mm 폭 이하, 300g/25mm 폭 이하, 280g/25mm 폭 이하, 250g/25mm 폭 이하, 230g/25mm 폭 이하, 200g/25mm 폭 이하 등으로 할 수 있다. 상기 박리 강도는, 20g/25mm 이상 400g/25mm 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름은, 상기 구성을 갖는 점에서, 예를 들면, 실리콘 주제(主劑)(실리콘 A) 중에 실리콘 레진(Q 단위 레진)을 도입함으로써, 가교제가 적은 경우라도 시트 형성용 이형 필름으로서 적당한 경도를 구비한 이형 등, 밀착성을 구비한 뒤에 가교제의 첨가량 조정에 의해 경박리부터 중박리까지 박리력을 컨트롤 할 수 있어, 그 공업적 가치는 극히 높다.

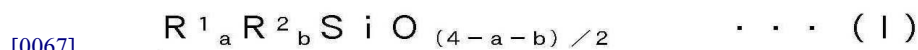
[0062] 본 발명에 있어서, 상기 점착 테이프 박리 강도는, 이형 필름의 도포층(이형층) 표면에 폴리에스테르 점착 테이프(닛토 덴코사 제조, No. 31B)를 첩합하고, 5kg의 압착 롤러로 압착하여 30분 이상 방치 후, 이형층과 점착 테이프와의 박리 강도(박리 각도 180도, 박리 속도 300mm/분, 단위: g/25mm 폭)를 박리 강도 시험기로 측정하여 얻어진 강도를 말한다.

[0063] [이형용 코팅 조성물]

[0064] 본 발명의 이형용 코팅 조성물은, 알케닐기 및/또는 SiO<sub>4/2</sub>로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함한다.

[0065] (알케닐기 및/또는 SiO<sub>4/2</sub>로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A))

[0066] 본 발명에서의 알케닐기 및/또는 SiO<sub>4/2</sub>로 나타내어지는 Q 단위(이하, 단지 「Q 단위」라고 칭하는 경우가 있다)를 함유하는 실리콘 (A)로서, 하기의 일반식 (I)을 갖는 오르가노폴리실록산(이하, 「실리콘 (A)」라고 하는 경우가 있다)이 예시된다.



[0068] (식 (I) 중, R<sup>1</sup>은, 탄소수 2~8의 알케닐기, R<sup>2</sup>는, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1~16의 1가의 포화 탄화수소기이고, a는 0~3, b는 0~3이며, 또한 a+b≤3을 만족시키는 정수를 각각 나타낸다.)

[0069] R<sup>1</sup>으로 나타내어지는 탄소수 2~8의 알케닐기로서, 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 특히 비닐기가 바람직하다. 또, R<sup>2</sup>로 나타내어지는 알킬기로서, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등, 또 아릴기로서, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기 등을, 각각 들 수 있다. 그 중에서도, 예를 들면, R<sup>2</sup>의 치환기의 50 몰% 이상이 메틸기인 것이 경박리성의 점에서 바람직하다.

[0070] 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)에는, Q 단위가 포함될 필요가 있다. 단, 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)가 복수 종류 포함되는 경우, 그 중 어느 것에 Q 단위가 포함되어 있으면 된다. Q 단위가 실리콘계 이형층에 포함됨으로써, 실리콘계 이형층의 도막 경도가 증가하여, 시트를 박리할 때의 점성 손실을 억제할 수 있기 때문에, 경박리화로 이어진다. 또, Q 단위를 포함하는 실리콘이 상기 알케닐기 함유 실리콘 중에 포함되면 젖음성도 향상되기 때문에, 시트 도공 시의 핀홀 결점을 억제할 수 있다. Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A) 중의 전체 Si 원자에 대해, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하이고, 바람직하게는 0.1 몰% 이상 55 몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 1.0 몰% 이상 50 몰% 이하이다. Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량이 0.05 몰% 미만인 경우, 충분한 도막 경도를 발현할 수

없어, 경박리화로 이어지지 않고, 60 몰%를 넘으면 과잉으로 젖음성이 부여되어, 시트와 강하게 밀착하기 때문에 결과적으로 시트 표면의 응집 파괴(과잉의 중박리화)를 일으킨다.

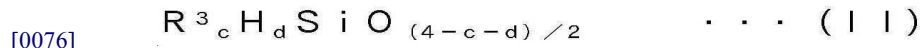
[0071] 또, 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)의 수 평균 분자량은 150000 이상이고, 예를 들면, 180000 이상, 200000 이상, 220000 이상 등인 것이 바람직하다. 또, 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)의 수 평균 분자량은, 예를 들면, 1000000 이하로 할 수 있고, 900000 이하, 800000 이하, 700000 이하, 600000 이하, 500000 이하, 400000 이하 등으로 할 수 있다. 150000에 미치지 못하는 경우, 가교제가 줄어들면 이형 도막의 가교 형성이 불충분해져, 시트를 박리할 때의 점성 손실을 억제할 수 없기 때문에 과잉의 중박리화가 발생하여, 피착체에의 실리콘 전사량도 증가한다.

[0072] 본 발명에서의 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)는, 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 또, 본 발명에서의 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)는, 수분산체(수분산체 (1))의 상태로 상기 조성물에 함유되는 것이 바람직하다.

[0073] 상기 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)를 수분산체(수분산체 (1))로 하는 경우, 상기 수분산체 (1) 중의 상기 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 실리콘 (A)의 질량%는, 예를 들면, 1 질량% 이상 50 질량% 이하로 할 수 있고, 3 질량% 이상 40 질량% 이하, 5 질량% 이상 30 질량% 이하, 10 질량% 이상 20 질량% 이하 등이어도 좋다.

[0074] (Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B))

[0075] 본 발명에서의, Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)(이하, 「실리콘 (B)」, 「Si-H기 함유 실리콘 (B)」라고 하는 경우가 있다)로서, 하기의 일반식 (II)로 표시되는 구조를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산이 예시된다.



[0077] (식 (II) 중,  $R^3$ 는, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1~16의 1가의 포화 탄화수소기이고, c는 0~2, d는 1~3이며, 또한  $c+d \leq 3$ 을 만족시키는 정수를 각각 나타낸다.)

[0078]  $R^3$ 로 나타내어지는 알킬기로서, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등, 또 아릴기로서, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기 등을, 각각 들 수 있다. 그중에서도,  $R^3$ 의 치환기의 50 몰% 이상이 메틸기인 것이 경박리성의 점에서 바람직하다.

[0079] 상기 Si-H기 함유 실리콘 (B)는, 경화 특성의 관점에서, 실리콘 1분자 중에 적어도 3개, 바람직하게는 5개 이상의 Si 원자에 결합한 수소 원자를 갖는 것이 바람직하다.

[0080] 상기 Si-H기 함유 실리콘 (B)는, 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 또, 본 발명에서의 Si-H기 함유 실리콘 (B)는 수분산체(수분산체 (2))의 상태로 상기 조성물에 함유되는 것이 바람직하다.

[0081] 상기 Si-H기 함유 실리콘 (B)를 수분산체(수분산체 (2))로 하는 경우, 상기 수분산체(2) 중의 상기 Si-H기 함유 실리콘 (B)의 질량%는, 예를 들면, 1 질량% 이상 50 질량% 이하로 할 수 있고, 3 질량% 이상 40 질량% 이하, 5 질량% 이상 30 질량% 이하, 10 질량% 이상 20 질량% 이하 등이어도 좋다.

[0082] 또, Si-H기 함유 실리콘 (B)의 함유량은, 알케닐기 및/또는  $SiO_{4/2}$ 로 나타내어지는 Q 단위를 포함하는 실리콘 (A)와 Si-H기 함유 실리콘 (B)의 함유량의 합계를 100 질량부로 한 경우, 1 질량부 이상 60 질량부 이하인 것이 바람직하고, 2 질량부 이상 50 질량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 3 질량부 이상 45 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 함유량이 1 질량부 미만인 경우, 경화 반응이 진행되기 어렵기 때문에 충분한 도막 경도가 얻어지지 않는 경우가 있고, 상기 함유량이 60 질량부를 넘을 경우, Si-H가 과잉으로 표면에 석출되어, 그린 시트와 강하게 밀착하기 때문에 결과적으로 중박리화를 일으키는 경우가 있다.

[0083] (실리콘 함유량)

[0084] 본 발명에서의 이형용 코팅 조성물에 있어서, 상기 조성물의 고형분 질량을 기준으로 하여 알케닐기 및/또는  $SiO_{4/2}$ 로 나타내어지는 Q 단위를 포함하는 실리콘 (A) 고형분과 Si-H기 함유 실리콘 (B) 고형분의 합계량은 70 질량% 이상인 것이 바람직하다. 또, 각각의 실리콘 고형분의 보다 바람직한 함유량은 80 질량% 이상 97 질량% 이하이다. 여기에서 실리콘 고형분이란 수계 용매를 제외한 양을 가리키며, 조성물의 고형분 질량은 각 첨

가제의 고흡분의 함계량을 가리킨다. 상기 실리콘 고흡분의 함계량이 하한보다도 적으면, 도막이 형성되는 필름 표면에 대해 실리콘으로 피복되는 면적이 적어지고, 박리력이 무거워지며, 박리력의 불균일화가 발생하는 경우가 있다.

[0085] (수계 용매)

[0086] 본 발명의 각 실리콘 수분산체를 형성하는 수계 용매로서, 물이 바람직하게 이용된다. 수계 용매를 이용함으로써, 이형 필름 제조 공정 중에 유기 용제로 인해 필요하게 되는 방폭 설비 및 유기 용제 회수 설비를 이용하는 일 없이 실리콘 이형층을 형성시킬 수 있다.

[0087] (비이온계 유화제)

[0088] 각각의 수분산체는, 수분산체의 안정성이나 전단(剪斷) 내성을 올리기 위해 비이온계 유화제를 사용하여 제작된다. 또한, 발명자들이 예의 검토한 결과, 각각의 수분산체끼리의 응집을 막고, 또한 실리콘의 경화 반응에 영향을 주지 않기 위해서는, 유화제는 비이온계 유화제일 필요가 있는 것이 판명되었다. 양이온계 유화제는 실리콘의 경화 반응에 영향을 주고, 또 도막 중에 국재화(局在化), 예를 들면, 표면에 브리드 아웃하여 이형성에 영향을 주어, 중박리화되어 버린다. 또, 자세한 사항은 불명확하지만, 양이온계 유화제를 사용한 경우, 실리콘계의 수분산체끼리가 응집하기 쉬워진다.

[0089] 비이온계 유화제로는, HLB값이 6 이상 18 이하의 범위가 바람직하고, 예를 들면, 고급 알코올, 내지 고급 지방산의 알킬렌 옥시드 부가체, 고급 지방산과 알코올과의 알킬렌 옥시드 부가체의 에스테르체, 알카놀아미드의 알킬렌 옥시드 부가체, 소르비탄 에스테르의 알킬렌 옥시드 부가체, 고급 지방산 글리세리드의 알킬렌 옥시드 부가체 등의 알킬렌 옥시드 부가체로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 여기에서, HLB값은, Griffin의 계산식에 의해 산출되는 값이다.

[0090] 알킬렌 옥시드로서, 예를 들면, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드를 들 수 있고, 이들 중 1종을 이용해도 복수 이용해도 된다. 복수 이용하는 경우, 블록, 랜덤의 부가 형식은 불문하지만, HLB값이 6 이상 18 이하의 범위인 것이 바람직하고, 10 이상 15 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 이들 비이온계 유화제 중에서도, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르 등을 바람직하게 들 수 있다. HLB값이 상기 범위를 벗어나는 비이온계 유화제를 실리콘 수분산체의 유화제로서 이용하면, 유화 분산력이나 수분산체의 안정성이 저하되는 경우가 있다. 비이온계 유화제는, 전체 고흡분에 대해, 0.1 질량% 이상 20 질량% 이하의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상 15 질량% 이하의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상 10 질량% 이하의 범위이다. 이 범위를 하회하면 유화가 잘 되지 않는 경향이 있고, 상회하면 중박리화를 일으키는 경우가 있다.

[0091] (백금계 촉매)

[0092] 본 발명의 도포층을 구성하는 이형용 코팅 조성물에는, 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)와 Si-H기 함유 실리콘 (B)를 부가 반응시키기 위해, 백금계 촉매를 이용할 필요가 있다.

[0093] 백금계 촉매로는 공지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면, 염화 백금이나 염화 백금산을 들 수 있다. 상기 백금계 촉매는 실리콘에의 분산성을 고려하여, 1, 3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 백금 착체(Karstedt 촉매)를 이용해도 되고, 실리콘을 유화시킬 때에 동시에 분산시킴으로써 균일 분산성을 확보할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0094] 백금계 촉매량은, 알케닐기 및/또는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), 그리고 Si-H기 함유 실리콘 (B)의 수분산체 (2)의 함계량 100 질량부에 대해, 백금 원소의 질량이 10ppm 이상 800ppm 이하의 범위에서 포함되어 있는 것이 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 실리콘의 경화를 충분히 행할 수 있다. 또한, 실리콘 응집물의 발생을 억제할 수 있어, 표면성이 뛰어난 이형 폴리에스테르 필름을 얻을 수 있다. 백금 원소의 질량비가 상한을 넘으면, 알케닐기와 Si-H기의 부가 반응이 가속되어, 실리콘 응집물을 발생시키는 경향이 있다. 상기 관점에서, 백금계 촉매량은, 보다 바람직하게는 600ppm 이하, 더욱 바람직하게는 500ppm 이하, 특히 바람직하게는 200ppm 이하, 매우 바람직하게는 150ppm 이하이다. 또, 백금 원소의 질량비가 하한을 하회하면 부가 반응이 진행되지 않아, 실리콘의 경화 불량을 일으키는 경향이 있다. 상기 관점에서, 백금 촉매량은, 보다 바람직하게는 15ppm 이상, 더욱 바람직하게는 20ppm 이상, 특히 바람직하게는 25ppm 이상, 가장 바람직하게는 40ppm 이상이다.

[0095] (가교 반응 억제제)

- [0096] 실온에서의 백금계 촉매의 활성을 억제하기 위해, 수성 코팅 조성물에 가교 반응 억제제가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 상기 가교 반응 억제제는, 바람직하게는 알키닐기를 갖는 가교 반응 억제제이다. 알키닐기를 갖는 가교 반응 억제제로는, 알키닐기를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 1-에티닐-1-시클로헥사놀, 4-에틸-1-옥탄-3-올, 3-메틸-1-도데신-3-올, 3,7,11-트리메틸-1-도데신-3-올, 1,1-디페닐-2-프로핀-3-올, 3-에틸-6-에틸-1-노닌-3-올, 3-메틸-1-헵타데신-3-올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3-페닐-1-부틴-3-올이 예시된다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 본 발명에서는 수성 에멀전 코팅 조성물을 채용하고 있기 때문에, 물에의 친화 용해성과 백금계의 배위능의 밸런스 및 비점에서, 예시하는 알키닐기와 수산기를 갖는 가교 반응 억제제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0097] 가교 반응 억제제의 함유량은, 이형층의 형성에 이용되는 수성 코팅 조성물 질량에 대해, 바람직하게는 5ppm 이상 1000ppm 이하, 보다 바람직하게는 10ppm 이상 700ppm 이하, 더욱 바람직하게는 20ppm 이상 500ppm 이하이다. 상기 가교 반응 억제제의 함유량이 하한 이상인 경우는, 포트 라이프가 길어져, 실온에 있어서 실리콘의 부가 경화 반응이 진행되기 어려워, 실리콘 응집물이 발생하기 어려워지는 경향이 있다. 또 상기 가교 반응 억제제의 함유량이 상한 이하이면, 상대제를 떼어낸 후에 상대제로 실리콘이 이행되기 어려워지며, 열처리 시에 휘발하는 반응 억제제의 양이 감소하기 때문에 오븐 내부의 오염이 생기기 어렵다.
- [0098] (그 외 성분)
- [0099] 본 발명의 이형용 코팅 조성물에는, 본 발명의 과제를 해치지 않는 범위 내에서, 추가로, 예를 들면, 기재에의 밀착성 부여제, 착색제, 자외선 흡수제, 입자, 대전 방지제 등을 첨가해도 된다.
- [0100] (실리콘 수분산체의 제작)
- [0101] 본 발명의 각 실리콘 수분산체를 제작함에 있어서, 상술의 실리콘 성분, 수계 용매 및 유화제를 이용하여 유화시키는 방법을 들 수 있다. 이들 성분의 유화는 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들면, 미리 제작한 실리콘과 유화제와, 필요에 따라 그 외 성분을, 호모지나이저, 아지호모 믹서, 울트라플래니터리 믹서 등의 교반 장치를 이용하여 수계 매체 중에서 기계적으로 유화하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0102] 또, 교반 날개의 크기, 교반 속도 및 교반 시간을 조정하여 수분산체의 입경을 조정할 수 있다. 본 발명의 각 실리콘 수분산체의 평균 입경은 200nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100nm 이상 200nm 이하이다.
- [0103] [도포층]
- [0104] 본 발명에 있어서, 본 발명의 이형용 코팅 조성물을 이용하여 폴리에스테르 필름의 적어도 한쪽의 면에 도포층(이형층)이 형성된다. 본 발명의 도포층(이형층)은, 상기 폴리에스테르 필름 상에 상기 이형용 코팅 조성물을 이용하여 도포된 후, 건조가 실시되어, 도포층이 형성된다.
- [0105] 본 발명에 있어서, 도포층 두께는, 건조 후의 두께로서 5nm 이상 70nm 이하가 바람직하다. 도포층의 두께가 하한에 미치지 못하면 이형 특성이 불충분해지는 경우가 있고, 또, 상한을 넘으면 박리 강도가 증대되는 것 외, 도포액을 고농도로 하거나, 도공량을 늘릴 필요가 있기 때문에, 도포하기 어려워지는 경향이 있다.
- [0106] 폴리에스테르 필름 상에 본 발명의 이형용 코팅 조성물을 도포함에 있어서, 상기 조성물을 포함하는 수성 도포액이 제작되며, 수성 도포액의 고형분 농도는 상기 도포액의 질량을 기준으로 하여 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이상 10 질량% 이하이다. 수성 도포액 중의 고형분 농도가 하한에 미치지 못하면 폴리에스테르 필름에의 젖음성이 부족한 경우가 있다. 또 고형분 농도가 상한을 넘으면 도액의 안정성이나 도포층의 외관이 악화되는 경우가 있다. 고형분 농도를 조정하는 수성 용매로서 물이 바람직하게 이용된다.
- [0107] 수성 도포액의 폴리에스테르 필름에의 도포는, 임의의 단계에서 실시할 수 있지만, 폴리에스테르 필름의 제조 과정에서 실시하는 것이 바람직하고, 더 나아가서는 배향 결정화가 완료되기 전의 폴리에스테르 필름에 도포하는 것이 바람직하다.
- [0108] 여기에서, 결정 배향이 완료되기 전의 폴리에스테르 필름이란, 미연신 필름, 미연신 필름을 세로 방향(이하, 필름 연속 제막 방향, 길이 방향, MD 방향이라고 칭하는 경우가 있다) 또는 가로 방향(이하, 세로 방향과 직교하는 방향, 폭 방향, TD 방향이라고 칭하는 경우가 있다) 중 어느 한 쪽으로 배향시킨 1축 배향 필름, 더 나아가서는 세로 방향 및 가로 방향의 양방향으로 저배율 연신 배향시킨 것(최종적으로 세로 방향 또 가로 방향으로 재연신하여 배향 결정화를 완료시키기 전의 2축 연신 필름) 등을 포함하는 것이다. 그중에서도, 미연신 필름 또는 일방향으로 배향시킨 1축 연신 필름에, 상기 조성물의 수성 도포액을 도포하고, 그대로 세로 연신 및/또는

가로 연신과 열고정을 실시하는, 이른바 인라인 코팅이 바람직하다. 도포 후의 연신 공정 또는 열고정 처리에 의해 도포층을 건조시켜도 되고, 추가로 필요에 따라 건조 공정을 더해도 된다. 또, 촉매를 이용하여 조성물을 경화시켜, 경화상의 피막을 얻는 경우에는, 연신 공정 또는 열고정 처리에 의해 경화시킬 수 있지만, 추가로 필요에 따라 경화 공정을 더해도 된다.

[0109] 수성 도포액을 폴리에스테르 필름에 도포할 때에는, 예를 들면 도포성을 향상시키기 위한 예비 처리로서 필름 표면에 코로나 표면 처리, 화염 처리, 플라즈마 처리 등의 물리 처리를 실시하거나, 또는 조성물과 함께 전술한 유화제를 젖음제로서 병용하는 것이 바람직하다.

[0110] 도포 방법으로는, 공지의 임의의 도공법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 롤 코트법, 그라비아 코트법, 롤 브러시법, 스프레이 코트법, 에어 나이프 코트법, 함침법, 커튼 코트법 등을 단독 또는 조합하여 이용할 수 있다.

[0111] <실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법>

[0112] 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법은,

[0113] 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에, 알케닐기 및/또는 SiO<sub>4/2</sub>로 나타내어지는 Q 단위를 함유하는 1종류 이상의 실리콘 (A)의 수분산체 (1), Si-H기로 나타내어지는 Si 원자와 직접 결합한 수소 원자를 갖는 실리콘 (B)의 수분산체 (2), 가교 반응 억제제, 백금계 촉매, 그리고 비이온계 유화제를 포함하는 이형용 코팅 조성물을 이용하여 도포층을 형성하는 공정을 포함하는, 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법으로서,

[0114] 상기 실리콘 A의 수 평균 분자량은 150000 이상이고,

[0115] 상기 Q 단위에 포함되는 Si 원자의 함유량은, 0.05 몰% 이상 60 몰% 이하의 범위이다.

[0116] 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름의 제조 방법은, 상기 특성을 구비하는 실리콘 이형 폴리에스테르 필름을 효율 좋고, 간편하게 얻는 것을 가능하게 한다. 또한, 여기에서 나타내는 제조 방법은 일례이며, 본 발명은 이것으로 한정되지 않는다.

[0117] 상기 제조 방법에 있어서, 각 구성에 대해서는, 본 명세서 중의 상기 실리콘 이형 폴리에스테르 필름 등에 관한 기재를 적절히 준용할 수 있다.

[0118] 상기 제조 방법에서의, 수분산체의 이형용 코팅 조성물을 이용하여 도포층을 형성하는 공정으로서, 수분산체의 이형용 코팅 조성물을 이용하여 필름 상에 도포층을 형성하는 수법이면, 공지의 수법을 적절히 이용할 수 있다.

[0119] **실시예**

[0120] 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중의 물성이나 특성은, 하기의 방법으로 측정 또는 평가했다. 또, 「부(部)」의 표기의 경우는, 「질량부」를 의미한다.

[0121] 실시예에서의 각 측정·평가 등은 이하와 같이 행하였다.

[0122] (1) 점착 테이프 박리성

[0123] 점착 테이프 박리 강도는, 이형 필름의 도포층(이형층) 표면에 폴리에스테르 점착 테이프(닛토 덴코사 제조, No. 31B)를 첩합하고, 5kg의 압착 롤러로 압착하여 30분 이상 방치 후, 이형층과 점착 테이프와의 박리 강도(박리 각도 180도, 박리 속도 300mm/분, 단위: g/25mm 폭)를 박리 강도 시험기로 측정하여 얻어진 강도이다. 본 발명의 실리콘 이형 폴리에스테르 필름은, 박리 강도가 20g/25mm 이상 400g/25mm 이하인 것이 바람직하다.

[0124] (2) 잔류 접착률

[0125] 폴리에스테르 점착 테이프(닛토 덴코 제조, No. 31B)를, JIS G4305에 규정하는 냉간 압연 스테인리스판(SUS304)에 첩합한 후의 박리 강도를 측정하여, 기초 접착력(f<sub>0</sub>)으로 했다. 또, 상기 폴리에스테르 점착 테이프를 이형 폴리에스테르 필름의 이형층 표면에 5kg의 압착 롤러로 압착하여, 30초간 유지한 후 점착 테이프를 떼어내고, 이 떼어낸 점착 테이프를 상기의 스테인리스판에 첩합한 후의 박리 강도를 측정하여, 잔류 접착력(f)으로 했다. 얻어진 기초 접착력(f<sub>0</sub>)과 잔류 접착력(f)으로부터 하기 식을 이용하여 잔류 접착률을 구했다. 또한, 박리 각도는 모두 180도, 박리 속도는 300mm/분으로 했다.

[0126] 잔류 접착률(%)=(f)/(f<sub>0</sub>)×100

[0127] 잔류 접착률은, 90% 이상이 바람직하고, 실리콘 가교 밀도가 높은 것을 나타낸다. 또 90%에 미치지 못하는

경우는, 가교 부족한 것을 나타낸다.

[0128]

[실시에 1~3, 비교예 1~4]

[0129]

평균 입경 0.7 $\mu$ m의 탄산칼슘의 입자 0.1 질량%를 포함하는 용융 폴리에틸렌 테레프탈레이트( $[\eta]=0.64\text{dl/g}$ ,  $T_g=78^\circ\text{C}$ )를, 다이로부터 압출, 상법(常法)에 의해 냉각 드럼에서 냉각하여 미연신 필름으로 하고, 이어서 세로 방향으로 3.6배로 연신한 후, 표 1에 나타내는 고흡분 비율이 되도록 각 성분을 혼합하여 조제한 수성 도포액(고형분 농도 3 질량%의 수분산체)을 필름의 표면에, 롤 코터로 균일하게 도포했다.

[0130]

이어서, 이 도포 필름을 약 5초간에 걸쳐 115 $^\circ\text{C}$ 에서 건조 및 145 $^\circ\text{C}$ 에서 가로 방향으로 4.5배로 연신하고, 추가로 230 $^\circ\text{C}$ 에서 약 5초간 열고정하여 표 1에 나타내는 도포층을 갖는 25 $\mu$ m의 2축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0131]

(알케닐기 및 Q 단위를 함유하는 실리콘 (1-a)의 수분산체)

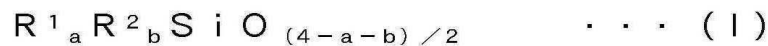
[0132]

용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시키가이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래니터리 믹서」)를 이용하여, 실리콘 (1)을 95 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(다케모토 유시 가부시키가이샤 제조, 상품명 「뉴카르겐 D-1208」) 5 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고흡분 20 질량%의 실리콘 (1-a)의 수분산체를 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 200nm로 조정했다.

[0133]

또한, 실리콘 (1-a)의 조성은, 식 (I)에 있어서,  $R^1$ 은 비닐기,  $R^2$ 는 메틸기이고, 비닐기가 직접 결합하고 있는 규소에는, 비닐기는 하나만 결합하고 있는 구성 단위 6.00 몰%와, 식 (I)에 있어서,  $a=b=0$ 인 Q 단위로 구성되는 구성 단위 60.00 몰%와, 식 (I)에 있어서,  $R^2$ 는 메틸기이고,  $a=0$ ,  $b=2$ 인 구성 단위(양말단은  $a=0$ ,  $b=3$ ) 34.00 몰%로 이루어지며, 수 평균 분자량이 240000(1-a)이 되도록 조정했다.

[0134]



[0135]

(식 (I) 중,  $R^1$ 은, 탄소수 2~8의 알케닐기,  $R^2$ 는, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1~16의 1가의 포화 탄화수소기이고,  $a$ 는 0~3,  $b$ 는 0~3이며, 또한  $a+b \leq 3$ 을 만족시키는 정수를 각각 나타낸다.)

[0136]

(Q 단위를 포함하지 않는 알케닐기를 함유하는 실리콘 (1-b)의 수분산체)

[0137]

용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시키가이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래니터리 믹서」)를 이용하여, 실리콘 (1-b)를 95 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(다케모토 유시 가부시키가이샤 제조, 상품명 「뉴카르겐 D-1208」) 5 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고흡분 20 질량%의 실리콘 (1-b)의 수분산체를 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 200nm로 조정했다.

[0138]

또한, 실리콘 (1-b)의 조성은, 식 (I)에 있어서,  $R^1$ 은 비닐기,  $R^2$ 는 메틸기이고, 비닐기가 직접 결합하고 있는 규소에는, 비닐기는 하나만 결합하고 있으며, 비닐기는 말단 규소 원자에 결합하고 있고, 비닐기가 결합하고 있는 규소 원자를 갖는 반복수가 3과, 디메틸실록산의 구성 단위(양말단은 비닐기)로 이루어지며, 후자의 구성 단위의 반복수에 의해 수 평균 분자량이 40000이 되도록 조정했다.

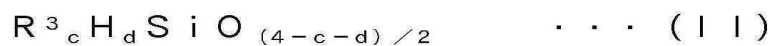
[0139]

(Si-H기를 갖는 실리콘 (2)의 수분산체)

[0140]

용기 내 전체를 교반할 수 있는 유화 장치(가부시키가이샤 엔·피·라보 제조, 장치명 「울트라플래니터리 믹서」)를 이용하여, Si-H기 함유 실리콘 (2) 97 질량%, 및 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌 트리데실 에테르(다케모토 유시 가부시키가이샤 제조, 상품명 「뉴카르겐 D-1208」) 3 질량%로 이루어지는 원료를 물 매체 중에서 기계적으로 유화시켜, 고흡분 10 질량%의 Si-H기 함유 실리콘 (2)의 수분산체 (2)를 얻었다. 또, 유화 시의 교반 속도와 교반 시간의 조정에 의해 에멀전 입경을 평균 입경 160nm로 조정했다.

[0141]



[0142]

(식 (II) 중,  $R^3$ 는, 알킬기 또는 아릴기로부터 선택되는 탄소수 1~16의 1가의 포화 탄화수소기이고,  $c$ 는 0~2,  $d$ 는 1~3이며, 또한  $c+d \leq 3$ 을 만족시키는 정수를 각각 나타낸다.)

- [0143] 또한, Si-H기 함유 실리콘 조성은, 식 (II)에 있어서, R<sup>3</sup>는 메틸기이고, c=d=1, 즉 수소기가 직접 결합하고 있는 규소에는, 수소기는 하나만 결합하고 있으며, 수소 원자는 말단 규소 원자에는 결합하고 있지 않고, 수소기가 직접 결합하고 있는 규소 원자를 갖는 구성 단위의 반복수가 30과, 디메틸실록산의 구성 단위(양말단은 메틸기)로 이루어지며, 후자의 구성 단위의 반복수에 의해 수 평균 분자량이 5000이 되도록 조정했다.
- [0144] (실리콘 도포액 조제)
- [0145] 수성 코팅 조성물(이형용 코팅 조성물)로서, 실리콘 (1-a)의 수분산체 또는 실리콘 (1-b)의 수분산체, 그리고 Si-H기를 갖는 실리콘 (2)를, 표 1의 고형분 배합비가 되도록 혼합한 실리콘 수분산체에, 실리콘 (1-a)와 실리콘 (2)의 합계 도액 질량에 대해 40ppm의 하기의 백금계 촉매, 및 도포 질량에 대해 200ppm의 하기의 가교 반응 억제제를 혼합하고, 건조 도막 두께가 40nm가 되도록 도포액의 고형분 농도를 물로 희석하여, 도포액을 조제했다.
- [0146] · 백금계 촉매: 백금계 촉매 에멀전(신에쓰 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 제조, 상품명 「CAT-PM-10A」)
- [0147] · 가교 반응 억제제: 1-에티닐시클로헥사놀(AlfaLancaster사 제조)
- [0148] 상기 처방 및 상기 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 각 실리콘의 수치는, 고형분의 질량부를 나타낸다.

표 1

	수 평균 분자량	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
실리콘 (1-a)	240,000	95	75	65	98	50		
실리콘 (1-b)	40,000						95	65
실리콘 (2)	5000	5	15	35	2	50	5	35
점착 테이프 박리력		384	57	32	450	18	7	23
진부 점착률	g / 25mm <sup>2</sup>	92	93	97	92	87	80	88
	%							

[0149]

[0150]

표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 필름은, 박리성, 잔류 점착물이 뛰어난 것이었다. 이것은, 매우 고분자량의 실리콘을 포함하는 특정의 구성을 이용함으로써, 여러 가지 박리성과 함께 잔류 점착력이 뛰어난 막이 얻어졌기 때문이다. 한편, 비교예 1에 있어서는, 가교가 부족하여 중박리화되어 버리는 결과가 되었다. 또, 비교예 2에 있어서는, 실리콘 (2) 중의 SiH 잔기가 증가하여, 전사가 증가해 버려 잔류 점착물도 저하되는 결과가 되었다. 또, 비교예 3에 있어서는, 가교 형성이 부족하여, 주체의 전사가 증가해 버려 잔류 점착물도 저하되는 결과가 되었다. 또, 비교예 4에 있어서는, 실리콘 (2) 중의 SiH 잔기가 증가하여, 전사가 증가해 버려 잔류 점착물도 저하되는 결과가 되었다.