

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6046511号  
(P6046511)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int.Cl. F I  
**C09J 7/00 (2006.01)** C O 9 J 7/00  
**B32B 27/00 (2006.01)** B 3 2 B 27/00 M

請求項の数 1 (全 29 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-23904 (P2013-23904)                  (22) 出願日 平成25年2月9日(2013.2.9)                  (65) 公開番号 特開2014-152275 (P2014-152275A)                  (43) 公開日 平成26年8月25日(2014.8.25)                  審査請求日 平成27年12月5日(2015.12.5)</p>	<p>(73) 特許権者 000006172                  三菱樹脂株式会社                  東京都千代田区丸の内一丁目1番1号                  (72) 発明者 鈴木 太朗                  滋賀県米原市井之口 347番地 三菱樹脂株式会社 ポリエステルフィルム開発センター内                  審査官 菅野 芳男</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材レス両面粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘着層の両面に、異なる剥離力を有する離型フィルムがそれぞれ積層されてなる基材レス両面粘着シートであって、剥離力の小さい方の離型フィルムが、有機珪素化合物、およびアルミニウムを含む有機化合物を含有する塗布層と、ポリチオフェン樹脂およびシリコン樹脂を含有する有機溶媒に可溶性塗布液からなる離型層とが二軸配向ポリエステルフィルムに順次設けられた構成であり、当該離型層表面の表面固有抵抗(R)が $1 \times 10^{12}$ 以下であり、当該離型フィルムを180で10分間加熱した後の離型層表面のポリエステルオリゴマー量が $0.5 \text{ mg/m}^2$ 以下であることを特徴とする基材レス両面粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材レス両面粘着シートに関し、例えば、静電容量方式のタッチパネルに好適に用いられる基材レス両面粘着シートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、物体間を面接着する粘着シートは種々知られており、粘着シートの1つとして基材レス両面粘着シートが知られている。基材レス両面粘着シートは、粘着剤層の両面に剥離力の相対的に低い軽剥離シートと、剥離力の相対的に高い重剥離シートが積層されて構

成され、両面の剥離シートを除去した後は、支持基材を有さない粘着剤層のみとなる両面粘着シートである。

【0003】

基材レス両面粘着シートは、まず軽剥離シートが剥がされ、露出された粘着剤層の一方の面が物体面に接着され、その接着後、さらに重剥離シートが剥がされ、露出された粘着剤層の他方の面が、異なる物体面に接着され、これにより物体間が面接着される。

【0004】

近年、基材レス両面粘着シートは、その用途が広がりつつあり、各種光学用途の部材等にも用いられている。例えば、光学用途としてのタッチパネルは、透明導電膜等の部材が積層された積層体であり、その部材を接合するために基材レス両面粘着シートが使用されている。特に、静電容量方式のタッチパネルは、二本の指で画面操作を行うマルチタッチ操作により、情報端末としての用途が拡大されている。

10

【0005】

静電容量方式のタッチパネルは、抵抗膜方式に比べ印刷の段差が厚くなるため、粘着剤層を厚くして印刷の段差をカバーする提案がなされているが、粘着剤層を厚くした場合には、離型フィルムを剥す時に、粘着剤層の一部が離型フィルムに付着したり、離型フィルムに転写した部分の粘着剤層に気泡が混入したりする等の問題を有している。

【0006】

また、基材レス両面粘着シートを、光学用途に用いる場合は、基材レス両面粘着シートだけでなく、それに用いられる離型フィルムも、今まで以上に異物等の欠点が重要な問題となっている。

20

【0007】

一方、離型フィルム使用時、粘着剤層から剥離させた際に剥離帯電が発生する場合があります、その結果、加工現場においては、異物等の付着或いは巻き込みによる製品不良が発生する等の不具合を生じる場合があった。そのため、製造工程における設備対応による帯電防止対策だけでは、必ずしも十分ではなく、離型フィルム自体からの帯電防止処理が強く切望される状況である。

【0008】

上述のとおり、離型フィルムにおいて、基材レス両面粘着シートを使用する場合には、基材レス両面粘着シートだけでなく、組み合わせる離型フィルムにおいても、従来よりも一段と厳しい品質が要求される状況になってきている。

30

【0009】

従来、塗布層、離型層が順次設けられた離型フィルムで、塗布層にポリチオフェン系導電性樹脂を含有させる方法が知られている（特許文献3等）。しかしながら、当該方法では、オリゴマー封止性能がないため、オリゴマーが析出してしまう。

【0010】

従来、離型層を設けた離型フィルムで、離型層に、ポリチオフェン系導電性樹脂と、付加型シリコン樹脂を含有させる方法が公知されている。しかしながら、当該方法では、付加型シリコン樹脂の硬化を阻害するポリチオフェンと共存した状態で硬化させるため、硬化不足が起こり、経時で塗膜密着性が悪化するという問題点を有している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2008-156452号公報

【特許文献2】特開2010-168425号公報

【特許文献3】特開2011-201118号公報

【特許文献4】特開2011-189589号公報

【特許文献5】特開2011-245739号公報

【特許文献6】特開2011-224896号公報

【特許文献7】特開2011-224904号公報

50

【特許文献 8】特開 2012 - 25030 号公報

【特許文献 9】特開 2012 - 184327 号公報

【特許文献 10】特開 2012 - 207166 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、静電容量方式のタッチパネル用に用いた場合に、粘着剤の変形による欠点が少なく、離型フィルムの表面固有抵抗を低くすることにより、離型フィルムを剥す時に発生する剥離帯電による電子部品へのダメージを防ぎ、フィルム表面や粘着剤表面への帯電による異物の付着を防ぐことにより、製造工程での歩留まりを改善し、付着異物の少ないタッチパネル用に好適な基材レス両面粘着シートを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構成を有する離型フィルムによれば、上記課題を容易に解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明の要旨は、粘着層の両面に、異なる剥離力を有する離型フィルムがそれぞれ積層されてなる基材レス両面粘着シートであって、剥離力の小さい方の離型フィルムが、有機珪素化合物、およびアルミニウムを含む有機化合物を含有する塗布層と、ポリチオフェン樹脂およびシリコン樹脂を含有する有機溶媒に可溶な塗布液からなる離型層とが二軸配向ポリエステルフィルムに順次設けられた構成であり、当該離型層表面の表面固有抵抗 (R) が  $1 \times 10^{12}$  以下であり、当該離型フィルムを  $180^\circ$  で 10 分間加熱した後の離型層表面のポリエステルオリゴマー量が  $0.5 \text{ mg/m}^2$  以下であることを特徴とする基材レス両面粘着シートに存する。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、基材レス両面粘着シートの製造工程において、軽剥離側の離型フィルム表面の表面固有抵抗値を低くすることにより、基材レス両面粘着シートが出来上がるまでの工程で、各部材への異物付着が抑えられ、同時に離型フィルムの基材となるポリエステルフィルムを特定の厚さとすることにより、静電容量方式のタッチパネルとして、粘着剤層の厚さを厚くした基材レス両面粘着シートでも、生産工程での問題や光学用として異物が少ない良好な品質を有するものであり、本発明の工業的価値は高い。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の実施形態に係る基材レス両面粘着シートを示す模式的な断面図

【発明を実施するための形態】

【0017】

図 1 に示すように、基材レス両面粘着シート 1 は、粘着剤層 2 の両面に、第 1 および第 2 離型フィルムが積層されて構成される。第 1 離型フィルム 8 は、いわゆる軽剥離シートであって、ポリエステルフィルムからなる離型基材 3 に塗布層 4、第 1 離型剤層 5 が積層されて構成され、第 1 離型剤層 5 が粘着剤層 2 に剥離可能に仮着されている。第 2 剥離フィルム 9 は、いわゆる重剥離シートであって、ポリエステルフィルムからなる離型フィルム基材 7、第 2 離型剤層 6 が積層されて構成され、第 2 離型剤層 6 が粘着剤層 2 に剥離可能に仮着されている。

40

【0018】

離型フィルム 8 と 9 に用いる基材を形成するポリエステルとしては、例えば、構成単位の 80 モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエチレンテレフタレート、構成単位の 80 モル%以上がエチレン - 2, 6 - ナフタレートであるポリエチレン - 2, 6 - ナ

50

フタレート、構成単位の80モル%以上が1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートであるポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート等が挙げられる。その他には、ポリエチレンイソフタレート、ポリ-1,4-ブチレンテレフタレート等が挙げられる。

**【0019】**

上記の優位構成成分以外の共重成分としては、例えば、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリアルキレングリコール等のジオール成分、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸およびオキシモノカルボン酸等のエステル形成性誘導体を使用することができる。

10

**【0020】**

また、ポリエステルとしては、単独重合体または共重合体のほかに、他の樹脂との小割合のブレンドも使用することができる。ポリエチレンテレフタレートにブレンドする樹脂の例としては、例えばイソフタル酸共重合体、シクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体、ポリエチレングリコール共重合体等の各種共重合ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよび共重合ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

20

**【0021】**

本発明のポリエステルフィルムの極限粘度は、通常0.40~0.90、好ましくは0.45~0.80、さらに好ましくは0.50~0.70の範囲である。極限粘度が0.40未満では、フィルムの機械的強度が弱くなる傾向があり、極限粘度が0.90を超える場合は、熔融粘度が高くなり、押出機に負荷がかかったり、製造コストが増大したりする等の問題が生じる場合がある。

**【0022】**

本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステル層中には、易滑性付与を主たる目的として粒子を配合することが好ましい。配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン等の粒子が挙げられる。また、特公昭59-5216号公報、特開昭59-217755号公報等に記載されている耐熱性有機粒子を用いてもよい。その他の耐熱性有機粒子の例として、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。さらに、フィルム原料の製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。

30

**【0023】**

一方、使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

40

**【0024】**

また、用いる粒子の平均粒径は、通常0.05~5 $\mu$ m、好ましくは0.05~3 $\mu$ mの範囲である。平均粒径が0.05 $\mu$ m未満の場合には、粒子が凝集しやすく、分散性が不十分な場合があり、一方、5 $\mu$ mを超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程において種々の表面機能層を塗設させる場合等に不具合が生じる場合がある。

**【0025】**

さらにポリエステル層中の粒子含有量は、通常0.001~5重量%、好ましくは0.005~3重量%の範囲である。粒子含有量が0.001重量%未満の場合には、フィル

50

ムの易滑性が不十分な場合があり、一方、5重量%を超えて添加する場合にはフィルムの透明性が不十分な場合がある。

【0026】

ポリエステル層中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成するポリマーを製造する任意の段階において添加することができる。

【0027】

また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

10

【0028】

なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要なに応じて従来公知の酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

【0029】

粘着剤層2を形成する粘着剤としては、通常はアクリル系粘着剤が使用される。アクリル系粘着剤は、官能基含有モノマーと、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等の他のモノマーとを共重合して得られるアクリル系共重合体が主成分として構成され、必要に応じて溶媒、架橋剤、粘着付与剤、充填剤、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等をさらに含んでいてもよい。

20

【0030】

官能基含有モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸等のカルボキシル基含有モノマーが挙げられる。官能基含有モノマーは、アクリル系共重合体を構成するモノマー全体を基準(100質量%)として、モノマー単位として0.3~5.0質量%含むことが好ましい。

【0031】

アクリル系共重合体は、官能基を含有することにより、架橋剤との反応で凝集力を調整することができ、粘着剤の基材からのはみ出しを抑制すると共に、粘着力および耐熱性を向上させることができる。粘着剤に使用される架橋剤としては、特に制限はなく、従来アクリル系粘着剤において慣用されているものの中から適宜選択して用いられ、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ジアルデヒド類、メチロールポリマー、アジリジン系化合物、金属キレート化合物、金属アルコキシド、金属塩などが用いられ、好ましくはポリイソシアネート化合物が用いられる。

30

【0032】

粘着剤層の厚さは通常50 $\mu$ m以上、好ましくは120 $\mu$ m以上である。粘着剤層の厚さが50 $\mu$ m未満では、静電容量方式のタッチパネルの部材として用いた場合に、印刷の段差が欠陥となることがある。

【0033】

本発明の基材レス両面粘着シートに用いる離型フィルムの第1離型フィルム8(剥離力の小さい方)は、二軸配向ポリエステルフィルム3、塗布層4、および離型層5の順に設けられて形成される。

40

【0034】

次に本発明における第1離型フィルム8を構成する塗布層の形成について説明する。塗布層に関しては上述の塗布延伸法(インラインコーティング)を用いてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、いわゆるオフラインコーティングを採用してもよく、何れの手法を採用してもよい。

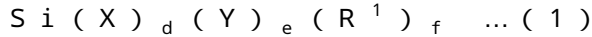
【0035】

次に本発明における塗布層の形成について説明する。本発明の離型フィルムを構成する塗布層は、オリゴマー析出防止性を良好とすると共に、経時での離型層とポリエステルフィルムとの塗膜密着性を良好とするために有機珪素化合物を含有することを必須の要件と

50

するものであり、下記一般式(1)で表される有機珪素化合物を使用することが好ましい。

【0036】



[上記式中、Xはエポキシ基、メルカプト基、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基、ハロアルキル基およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種を有する有機基、R<sup>1</sup>は一価炭化水素基であり、かつ炭素数1~10のものであり、Yは加水分解性基であり、dは1または2の整数、eは2または3の整数、fは0または1の整数であり、d + e + f = 4である]

【0037】

前記一般式(1)で表される有機珪素化合物は、加水分解・縮合反応によりシロキサン結合を形成しうる加水分解性基Yを2個有するもの(D単位源)あるいは3個有するもの(T単位源)を使用することができる。

【0038】

一般式(1)において、一価炭化水素基R<sup>1</sup>は、炭素数が1~10のもので、特にメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

【0039】

一般式(1)において、加水分解性基Yとしては、従来公知のものが使用可能で、以下のものを例示できる。メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソプロペノキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基およびアミノ基等。これらの加水分解性基は、単独あるいは複数種を使用してもよい。メトキシ基あるいはエトキシ基を適用すると、コーティング材に良好な保存安定性を付与でき、また適当な加水分解性があるため、特に好ましい。

【0040】

本発明において、塗布層中に含有する有機珪素化合物としては、具体的にはビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を例示することができる。

【0041】

本発明において、離型フィルムのオリゴマー析出防止性を良好とすると共に、経時での離型層とポリエステルフィルムとの塗膜密着性を良好とするために、アルミニウムを含む有機化合物を塗布層中に含有するのが好ましい。

【0042】

アルミニウム元素を有する有機化合物の具体例としてはアルミニウムトリス(アセチルアセトネ-ト)、アルミニウムモノアセチルアセトネ-トビス(エチルアセトアセテ-ト)、アルミニウム-ジ-n-ブトキシド-モノエチルアセトアセテ-ト、アルミニウム-ジ-イソ-プロポキシド-モノメチルアセトアセテ-ト、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテ-ト)等が例示される。

【0043】

塗布層に含まれるアルミニウム化合物の量は通常0.001~70重量%、好ましくは5~35重量%であり、さらに好ましくは5~15重量%の範囲である。アルミニウム化合物の量が0.001重量%以下であると、塗布層の硬化反応が迅速に進まず、塗布層の上に離型層を形成した後の離型面の塗膜密着性が悪化することがある。また、アルミニウム化合物の量が70重量%以上であると、塗布層の硬化反応に関与せずに、塗布層中に残存したアルミニウム化合物が離型層の硬化を妨げ、離型面の塗膜密着性が悪化することがある。

10

20

30

40

50

## 【0044】

塗布層には、アルミニウム元素以外の金属元素を有する有機化合物も含有することができる。特に、有機スズ化合物が好ましい。有機スズ化合物の具体例として、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジオレート、ジフェニルスズジアセテート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキサイド、ジブチルビス(トリエトキシシロキシ)スズ、ジブチルスズベンジルマレート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウリレート等が挙げられる。

## 【0045】

さらに塗布層の固着性、滑り性改良を目的として、無機系粒子を含有してもよく、具体例としてはシリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、バリウム塩等が挙げられる。

10

## 【0046】

また、必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、有機系高分子粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤発泡剤、染料等が含有されてもよい。

## 【0047】

本発明の要旨を越えない範囲において、分散性改良、造膜性改良等を目的として、使用する有機溶剤は一種類のみでもよく、適宜、二種類以上を使用してもよい。

## 【0048】

本発明における第1離型フィルム8を構成するポリエステルフィルム上に設けられる塗布層の塗布量(乾燥後)は通常、 $0.005 \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。塗布量(乾燥後)が、 $0.005 \text{ g/m}^2$ 未満の場合には、塗布厚みの均一性が不十分な場合があり、熱処理後、塗布層表面から析出するオリゴマー量が多くなる場合がある。一方、 $1 \text{ g/m}^2$ を超えて塗布する場合には、滑り性低下等の不具合を生じる場合がある。

20

## 【0049】

本発明において、塗布層を設ける方法はリバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。塗工方式に関しては「コーティング方式」槇書店 原崎勇次著 1979年発行に記載例がある。

## 【0050】

本発明において、ポリエステルフィルム上に塗布層を形成する際の硬化条件に関しては、特に限定されるわけではなく、例えば、オフラインコーティングにより塗布層を設ける場合、通常、 $60 \sim 200$  で $3 \sim 40$ 秒間、好ましくは $80 \sim 180$  で $3 \sim 40$ 秒間を目安として熱処理を行うのがよい。また、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。

30

## 【0051】

本発明における第1離型フィルム8を構成する離型層とは、離型性と帯電防止性能を有するものであり、具体的にはアクリル系粘着テープと離型層との剥離力(F)が $5 \sim 500 \text{ mN/cm}$ であるのが、本発明の用途上、好ましい。離型層の表面固有抵抗(R)が $1 \times 10^{12}$ 以下であり、異物巻き込みの点から、 $1 \times 10^9$ 以下であることが好ましい。

40

## 【0052】

本発明における第1離型フィルム8を構成する離型層は上述の塗布延伸法(インラインコーティング)等のフィルム製造工程内において、ポリエステルフィルム上に設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、いわゆるオフラインコーティングを採用してもよく、何れの手法を採用してもよい。塗布延伸法(インラインコーティング)については以下に限定するものではないが、例えば、逐次二軸延伸においては特に1段目の延伸が終了して、2段目の延伸前にコーティング処理を施すことができる。塗布延伸法によりポリエステルフィルム上に離型層が設けられる場合には、延伸と同時に塗布が可能になると共に離型層の厚みを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造できる。

50

## 【 0 0 5 3 】

また、本発明における第1離型フィルム8を構成する離型層は、離型性を良好とするために、シリコーン樹脂を含有し、硬化型シリコーン樹脂を離型層中に含有することが好ましい。これは、硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプでもよいし、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等によるシリコーン変性樹脂等を使用してもよい。

## 【 0 0 5 4 】

硬化型シリコーン樹脂の種類としては、付加型・縮合型・紫外線硬化型・電子線硬化型・無溶剤型等、何れの硬化反応タイプでも用いることができる。具体例を挙げると、信越化学工業(株)製KS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-847H、KS-856、X-62-2422、X-62-2461、X-62-1387、KNS-3051、X-62-1496、KNS320A、KNS316、X-62-1574A/B、X-62-7052、X-62-7028A/B、X-62-7619、X-62-7213、東レ・ダウコーニング(株)製SRX357、SRX211、SD7220、LTC750A、LTC760A、SP7259、BY24-468C、SP7248S、BY24-452DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-6721、TPR6500、TPR6501、UV9300、UV9425、XS56-A2775、XS56-A2982、UV9430、TPR6600、TPR6604、TPR6605、東レ・ダウコーニング(株)製等が例示される。さらに離型層の剥離性等を調整するために剥離コントロール剤を併用してもよい。

## 【 0 0 5 5 】

剥離コントロール剤の具体例として、信越化学工業製KS3800、東レ・ダウコーニング社SD7292、BY24-4980等が挙げられる。

## 【 0 0 5 6 】

シリコーン変性樹脂の種類としては、例えば、シリコーン変性ウレタン樹脂、シリコーン変性ポリエステル、シリコーン変性ポリカーボネート、シリコーン変性ポリイミド、シリコーン変性アクリル樹脂等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

シリコーン変性ウレタン樹脂は、ポリシロキサンとポリオールとを反応して得られたシリコーン変性ポリオール、および/または、有機珪素化合物とイソシアネートとを反応して得られたシリコーン変性イソシアネートを、ウレタン樹脂の原料として用いて得たものである。すなわち、シリコーン変性ウレタン樹脂は、シリコーン変性ポリオールとイソシアネート、ポリオールとシリコーン変性イソシアネート、シリコーン変性ポリオールとシリコーン変性イソシアネートの組み合わせにより得られる。また、シリコーン変性ウレタン樹脂は、末端にイソシアネートを有するウレタン樹脂と水酸基を有するポリシロキサンとを付加反応して得ることもできる。ここでシリコーン変性に用いるポリシロキサンとしては、末端もしくは両末端が活性水素であり、主鎖がポリジメチルシロキサンである変性シリコーンオイル等が挙げられる。

## 【 0 0 5 8 】

ポリオールは、脂肪族、脂環族、脂肪芳香族多価アルコールであり、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられる。また、これらの多価アルコールを開始剤としてオキシラン基を有する炭化水素基、すなわちエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどで変性したポリマー(ポリエーテル)ポリオール、およびアルキルアミン、アルカノールアミンを開始剤としてオキシラン基を有する炭化水素で変性したアミルポリマーポリオール、オキシラン基を含有するエポキシ樹脂やエポキシ化油を水またはアルカノールアミンにて開環させたポリマーポリオールなどが挙げられる。その他、上記アルコールを

10

20

30

40

50

開始剤として、 $\epsilon$ -カプロラク톤のラクトン類を開環重合反応させて得られるラクトンポリオール、上記多価アルコールと1種またはそれ以上の多価カルボン酸、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸またはこれらの酸無水物と反応させて得られるポリエステルポリオール、公知の油、ヒマシ油、または各種脂肪酸を用い、多価アルコールとのエステル交換またはエステル化と前記多塩基酸とのエステル化により合成されるアルキドポリオールなどが挙げられる。ポリオールとしては、いずれの種類であっても、分子内に水酸基を2個以上有するものが好ましい。

**【0059】**

イソシアネートとしては、脂肪族系、脂環族系、脂肪芳香族系のポリイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族系のポリイソシアネートとしては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-または2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエート(リジンイソシアネート)などが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、1, 3-または1, 4-ジイソシアネートシクロヘキサン、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソプロピリジル-ビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)、ノルボルネンジイソシアネートなどが挙げられる。脂肪芳香族系としては、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ビス(イソシアネートメチル)ジフェニルメタンなどが挙げられる。その他、イソシアネートとしては、上記ジイソシアネートとポリオールとの付加反応化合物、ジイソシアネートとピュレットまたはイソシアヌレート環構造を有する3量体化合物、多量体化合物などが挙げられる。

**【0060】**

ポリオールとイソシアネートとを反応させる際には溶剤を用いることができる。溶剤としては、シンナー、酢酸エチルなどを用いることができる。ポリオールとイソシアネートとは、NCO/OH比が0.5~1.5となるように反応させることが好ましい。なお、ポリオールまたはイソシアネートの一方または双方には、必要に応じて触媒、顔料、その他の添加剤が適宜配合される。

**【0061】**

触媒としては、有機金属化合物が挙げられ、特に有機錫化合物や有機チタン化合物が好ましい。有機錫化合物、有機チタン化合物としては、例えばジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、ジブチルチンジアセテート、テトライソプロピルチタネートなどが挙げられる。特にジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートが好ましい。

**【0062】**

シリコーン変性ポリエステルは、ポリシロキサンとポリエステル成分とが互いに結合したものである。シリコーン変性樹脂の形態は、グラフト結合タイプもしくはブロック結合タイプなどのいずれであってもよい。グラフト結合タイプの製造方法としては、例えば、側鎖に水酸基を付加したポリシロキサンと、末端にイソシアネート基やカルボキシル基を有するポリエステルとを反応させる方法等が挙げられる。また、ブロック結合タイプの製造方法としては、例えば、両末端にラジカル開始剤を付加したポリエステルと、ポリシロキサンとを重合させる方法等が挙げられる。

**【0063】**

ポリシロキサンとしては、例えば、末端または両末端にエポキシ基、アミノ基、水酸基を有するポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

**【0064】**

ポリエステルを構成する酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4

10

20

30

40

50

、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、コハク酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、トリメリット酸モノカリウム塩等の多価カルボン酸等が挙げられる。また、ヒドロキシ化合物成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、p-キシリレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドグリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロールプロパン酸カリウム等の多価ヒドロキシ化合物等が挙げられる。ポリエステルは分子内に官能基を有する自己架橋型としてもよいし、メラミン樹脂、エポキシ樹脂のような硬化剤を用いて架橋したものでよい。

10

## 【0065】

シリコーン変性ポリカーボネートは、ポリシロキサンとビスフェノール類と炭酸エステル形成化合物とを原料として製造したものである。

## 【0066】

ポリシロキサンとしては、例えば、片末端または両末端にフェノール基を含有する反応性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

## 【0067】

ビスフェノール類としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルが挙げられる。これらビスフェノール類は1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上併用してもよい。

20

## 【0068】

炭酸エステル形成化合物としては、ホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネートなどのビスアリールカーボネートが挙げられる。

## 【0069】

シリコーン変性ポリカーボネートを製造する方法としては、ビスフェノール類とホスゲンとを直接反応させるホスゲン法、ビスフェノール類とビスアリールカーボネートとをエステル交換反応させるエステル交換法などを採用することができる。

30

## 【0070】

ホスゲン法では、酸結合剤および溶媒の存在下において、ポリシロキサンおよびビスフェノール類と、ホスゲンとを反応させる。酸結合剤としては、例えば、ピリジンや水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物などが用いられる。また、溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレンなどが用いられる。さらに、縮合反応を促進するために、トリエチルアミンのような第三級アミン触媒などの触媒を加える。反応温度は、0~150 が好ましく、5~40 の範囲がより好ましい。反応時間は反応温度によって適宜選択されるが、5分から10時間が好ましく、10分から2時間がより好ましい。また、反応中は、反応系のpHを10以上に保持することが好ましい。

40

## 【0071】

エステル交換法では、ポリシロキサンおよびビスフェノール類と、ビスアリールカーボネートとを混合し、減圧下で反応させる。反応温度は、150~350 が好ましく、200~300 がより好ましい。また、減圧度は、エステル交換反応により生成したフェノール類を系外へ除去させるために、1mmHg以下にすることが好ましい。反応時間は反応温度や減圧度などによって適宜選択されるが、1~6時間程度であることが好ましい。反応は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、また、酸化

50

防止剤や分岐化剤を添加して反応を行ってもよい。

【0072】

シリコーン変性ポリイミド樹脂は、ポリシロキサンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させてポリアミック酸中間体とした後、該中間体を脱水閉環して得たものである。

【0073】

テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

10

【0074】

ポリシロキサンとしては、片末端または両末端にアミノ基を含有するポリジメチルシロキサンが挙げられる。

【0075】

ポリシロキサンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させてポリアミック酸中間体の合成方法としては、通常は溶液重合法が望ましい。溶液重合法に使用される溶剤としては、N, N' - ジメチルホルムアミド、N, N' - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ポイロリジノン、N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、ブチルラクトン等が挙げられる。ポリアミック酸中間体生成のための反応温度は、-20 ~ 150 の範囲が好ましく、-5 ~ 100 がより好ましい。さらに、ポリアミック酸中間体をポリイミドに転化するためには、加熱により脱水閉環する方法が採られる。その際の加熱温度は、140 ~ 400 が好ましく、150 ~ 250 がより好ましい。この脱水閉環における反応時間は、上記反応温度にもよるが30秒間から10時間が好ましく、5分間から5時間がより好ましい。

20

【0076】

シリコーン変性アクリル樹脂は、ポリシロキサン部分と、アクリルモノマーの重合体部分とを有する変性アクリル樹脂である。シリコーン変性アクリル樹脂の形態は、ブロック重合体であってもよいし、グラフト重合体であってもよい。シリコーン変性アクリル樹脂は、シロキサンと、アクリルモノマーと、必要に応じて、アクリルモノマー以外のビニルモノマーとの共重合によって得られる。共重合は、例えば、リビング重合、ラジカル重合によって行うことができる。

30

【0077】

シロキサンとしては、例えば、- (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、- (メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、- (メタ) アクリロキシメチルジメトキシシラン、- (メタ) アクリロキシメチルジエトキシシラン、片末端メタクリル変性ポリジメチルシロキサン、両末端メタクリル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0078】

アクリルモノマーとしては、例えば、2 - ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - ブチルアクリル (メタ) アクリレート、t - ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール # 400 (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール # 1000 (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール # 2000 (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシプロピル (メ

40

50

タ) アクリルアミド、N - ヒドロキシブチルアクリルアミド、N - メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N - エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N - ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N - イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリルアミド、エチル(メタ)アクリルアミド、プロピル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ブチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0079】

アクリルモノマー以外の他のビニルモノマーとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、アリルグリシジルエーテル、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、アリルグリシジルエーテル、2 - メチルアリルグリシジルエーテル、アリルフェノールグリシジルエーテル、3 - アリル - 1, 4 - ジヒドロキシメチルベンゼンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0080】

シリコーン変性アクリル樹脂は、溶液重合によって製造することができる。この溶液重合で使用される溶剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。溶液重合の反応温度は、50 ~ 150 であることが好ましく、反応時間は3 ~ 12時間であることが好ましい。

【0081】

重合に際しては、通常、重合開始剤が使用される。重合開始剤としては、2, 2' - アゾビス[2 - (2 - イミダゾリン - 2イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等の水溶性アゾ重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリル等の油性重合開始剤、ポリジメチルシロキサンユニット含有高分子アゾ重合開始剤、ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ重合開始剤等の高分子アゾ重合開始剤が挙げられる。

【0082】

また、本発明における第1離型フィルム8を構成する離型層は帯電防止性能を良好とするために共役系導電性高分子樹脂を離型層中に含有することを必須の要件とするものである。共役系導電性高分子としては、主鎖が共役系で構成されている導電性有機高分子であれば特に制限されず、例えば、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレン類、ポリフェニレンビニレン類、ポリアニリン類、ポリアセン類、ポリチオフェンビニレン類、およびこれらの共重合体等が挙げられる。空気中での安定性の点からは、ポリピロール類、ポリチオフェン類およびポリアニリン類が好ましい。シリコーンの硬化阻害の観点からポリチオフェン類がさらに好ましい。

【0083】

共役系導電性高分子の具体例としては、ポリピロール、ポリ(N - メチルピロール)、ポリ(3 - メチルピロール)、ポリ(3 - エチルピロール)、ポリ(3 - n - プロピルピロール)、ポリ(3 - ブチルピロール)、ポリ(3 - オクチルピロール)、ポリ(3 - デシルピロール)、ポリ(3 - ドデシルピロール)、ポリ(3, 4 - ジメチルピロール)、ポリ(3, 4 - ジブチルピロール)、ポリ(3 - カルボキシピロール)、ポリ(3 - メ

10

20

30

40

50

チル - 4 - カルボキシピロール)、ポリ(3 - メチル - 4 - カルボキシエチルピロール)、ポリ(3 - メチル - 4 - カルボキシブチルピロール)、ポリ(3 - ヒドロキシピロール)、ポリ(3 - メトキシピロール)、ポリ(3 - エトキシピロール)、ポリ(3 - ブトキシピロール)、ポリ(3 - メチル - 4 - ヘキシルオキシピロール)、ポリ(チオフエン)、ポリ(3 - メチルチオフエン)、ポリ(3 - エチルチオフエン)、ポリ(3 - プロピルチオフエン)、ポリ(3 - ブチルチオフエン)、ポリ(3 - ヘキシルチオフエン)、ポリ(3 - ヘプチルチオフエン)、ポリ(3 - オクチルチオフエン)、ポリ(3 - デシルチオフエン)、ポリ(3 - ドデシルチオフエン)、ポリ(3 - オクタデシルチオフエン)、ポリ(3 - プロモチオフエン)、ポリ(3 - クロロチオフエン)、ポリ(3 - ヨードチオフエン)、ポリ(3 - シアノチオフエン)、ポリ(3 - フェニルチオフエン)、ポリ(3, 4 - ジメチルチオフエン)、ポリ(3, 4 - ジブチルチオフエン)、ポリ(3 - ヒドロキシチオフエン)、ポリ(3 - メトキシチオフエン)、ポリ(3 - エトキシチオフエン)、ポリ(3 - ブトキシチオフエン)、ポリ(3 - ヘキシルオキシチオフエン)、ポリ(3 - ヘプチルオキシチオフエン)、ポリ(3 - オクチルオキシチオフエン)、ポリ(3 - デシルオキシチオフエン)、ポリ(3 - ドデシルオキシチオフエン)、ポリ(3 - オクタデシルオキシチオフエン)、ポリ(3 - メチル - 4 - メトキシチオフエン)、ポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフエン)、ポリ(3 - メチル - 4 - エトキシチオフエン)、ポリ(3 - カルボキシチオフエン)、ポリ(3 - メチル - 4 - カルボキシチオフエン)、ポリ(3 - メチル - 4 - カルボキシエチルチオフエン)、ポリ(3 - メチル - 4 - カルボキシブチルチオフエン)、ポリアニリン、ポリ(2 - メチルアニリン)、ポリ(3 - イソブチルアニリン)、ポリ(2 - アニリンスルホン酸)、ポリ(3 - アニリンスルホン酸)等が挙げられる。

10

20

## 【0084】

共役系導電性高分子は無置換のままでも、十分な導電性を得ることができるが、導電性をより高めるためには、アルキル基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシル基、ヒドロキシル基等の官能基を共役系導電性高分子に導入することが好ましい。

## 【0085】

ドーパントとしては、共役系導電性高分子へのドーブ・脱ドーブにおいて共役電子の酸化還元電位を変化させることができれば、ドナー性のものでもよいし、アクセプタ性のものでもよい。特にドーピング効果の高いことから、ドーパントの中でも、アクセプタ性の無機酸、有機酸、ポリアニオンが好ましい。さらに、このうち、ドーピングと同時に溶媒への溶解性を高くできることから、ポリアニオンがより好ましい。

30

## 【0086】

ドナー性ドーパントとしては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等の4級アミン化合物等が挙げられる。

## 【0087】

アクセプタ性ドーパントとしては、例えば、ハロゲン化合物、ルイス酸、プロトン酸、有機シアノ化合物、有機金属化合物、フラーレン、水素化フラーレン、水酸化フラーレン、カルボン酸化フラーレン、スルホン酸化フラーレン等を使用できる。さらに、ハロゲン化合物としては、例えば、塩素(C12)、臭素(Br2)、ヨウ素(I2)、塩化ヨウ素(IC1)、臭化ヨウ素(IBr)、フッ化ヨウ素(IF)等が挙げられる。ルイス酸としては、例えば、PF5、AsF5、SbF5、BF5、BCl5、BBr5、SO3等が挙げられる。有機シアノ化合物としては、共役結合に二つ以上のシアノ基を含む化合物が使用できる。例えば、テトラシアノエチレン、テトラシアノエチレンオキサイド、テトラシアノベンゼン、ジクロロジシアノベンゾキノン(DDQ)、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノアザナフタレン等が挙げられる。

40

## 【0088】

50

プロトン酸としては、無機酸、有機酸が挙げられる。さらに、無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、過塩素酸等が挙げられる。また、有機酸としては、有機カルボン酸、フェノール類、有機スルホン酸等が挙げられる。

【0089】

有機カルボン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にカルボキシル基を一つまたは二つ以上を含むものを使用できる。例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸等が挙げられる。

10

【0090】

有機スルホン酸としては、脂肪族、芳香族、環状脂肪族等にスルホ基を一つまたは二つ以上含むもの、または、スルホ基を含む高分子を使用できる。

スルホ基を一つ含むものとして、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、1-ヘキサンスルホン酸、1-ヘプタンスルホン酸、1-オクタンスルホン酸、1-ノナンスルホン酸、1-デカンスルホン酸、1-ドデカンスルホン酸、1-テトラデカンスルホン酸、1-ペンタデカンスルホン酸、2-プロモエタンスルホン酸、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、コリスチンメタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノ-2-クロロトルエン-5-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-5-メトキシ-2-メチルベンゼンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、5-アミノ-2-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アミノ-3-メチルベンゼン-1-スルホン酸、4-アセトアミド-3-クロロベンゼンスルホン酸、4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸、8-クロロナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン重縮合物、アントラキノンスルホン酸、ピレンスルホン酸等が挙げられる。また、これらの金属塩も使用できる。

20

30

40

【0091】

スルホ基を二つ以上含むものとしては、例えば、エタンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、o-ベンゼンジスルホン酸、m-ベンゼンジスルホン酸、p-ベンゼンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、キシレンジスルホン酸、クロロベンゼンジスルホン酸、フルオロベンゼンジスルホン酸、ジメチルベンゼンジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、メチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、ペンタデシルナフタレンジスルホン酸、3-アミノ-5-ヒドロキシ-2,7-

50

ナフタレンジスルホン酸、1 - アセトアミド - 8 - ヒドロキシ - 3 , 6 - ナフタレンジスルホン酸、2 - アミノ - 1 , 4 - ベンゼンジスルホン酸、1 - アミノ - 3 , 8 - ナフタレンジスルホン酸、3 - アミノ - 1 , 5 - ナフタレンジスルホン酸、8 - アミノ - 1 - ナフトール - 3 , 6 - ジスルホン酸、4 - アミノ - 5 - ナフトール - 2 , 7 - ジスルホン酸、4 - アセトアミド - 4 ' - イソチオ - シアノトスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸、4 - アセトアミド - 4 ' - イソチオシアノトスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸、4 - アセトアミド - 4 ' - マレイミジルスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、ジナフチルメタンジスルホン酸、アントラキノンジスルホン酸、アントラセンスルホン酸等が挙げられる。また、これらの金属塩も使用できる。

【 0 0 9 2 】

ポリアニオンとしては、例えば、置換若しくは未置換のポリアルキレン、置換若しくは未置換のポリアルケニレン、置換若しくは未置換のポリイミド、置換若しくは未置換のポリアミド、置換若しくは未置換のポリエステルであって、アニオン基を有する構成単位のみからなるポリマー、アニオン基を有する構成単位とアニオン基を有さない構成単位とからなるポリマーが挙げられる。

【 0 0 9 3 】

ポリアルキレンとは、主鎖がメチレンの繰り返しで構成されているポリマーである。ポリアルケニレンとは、主鎖に不飽和二重結合（ビニル基）が1個含まれる構成単位からなる高分子である。ポリイミドとしては、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2' - [ 4, 4' - ジ（ジカルボキシフェニルオキシ）フェニル ] プロパン二無水物等の酸無水物と、オキシジ

アミン、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ベンゾフェノンジアミン等のジアミンとからのポリイミドを例示できる。ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド6, 6、ポリアミド6, 10等を例示できる。ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を例示できる。

上記ポリアニオンが置換基を有する場合、その置換基としては、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、シアノ基、フェニル基、フェノール基、エステル基、アルコキシル基等が挙げられる。有機溶媒への溶解性、耐熱性等を考慮すると、アルキル基、ヒドロキシル基、フェノール基、エステル基が好ましい。

【 0 0 9 4 】

アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、t - ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル等のアルキル基と、シクロプロピル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル等のシクロアルキル基が挙げられる。ヒドロキシル基としては、ポリアニオンの主鎖に直接または他の官能基を介在して結合したヒドロキシル基が挙げられ、他の官能基としては、炭素数1～7のアルキル基、炭素数2～7のアルケニル基、アミド基、イミド基などが挙げられる。ヒドロキシル基は、これらの官能基の末端または中に置換されている。アミノ基としては、ポリアニオンの主鎖に直接または他の官能基を介在して結合したアミノ基が挙げられ、他の官能基としては、炭素数1～7のアルキル基、炭素数2～7のアルケニル基、アミド基、イミド基などが挙げられる。アミノ基は、これらの官能基の末端または中に置換されている。フェノール基としては、ポリアニオンの主鎖に直接または他の官能基を介在して結合したフェノール基が挙げられ、他の官能基としては、炭素数1～7のアルキル基、炭素数2～7のアルケニル基、アミド基、イミド基などが挙げられる。フェノール基は、これらの官能基の末端または中に置換されている。

【 0 0 9 5 】

置換基を有するポリアルキレンの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリ(3, 3, 3 - トリフルオロプロピレン)、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリスチレン等を例示できる。ポリアルケニレンの具体例としては、プロペニレン、1 - メチルプロペニレン、1 - ブチルプロペニレン、1 - デシルプロペニレン、1 - シアノ

10

20

30

40

50

プロペニレン、1-フェニルプロペニレン、1-ヒドロキシプロペニレン、1-ブテニレン、1-メチル-1-ブテニレン、1-エチル-1-ブテニレン、1-オクチル-1-ブテニレン、1-ペンタデシル-1-ブテニレン、2-メチル-1-ブテニレン、2-エチル-1-ブテニレン、2-ブチル-1-ブテニレン、2-ヘキシル-1-ブテニレン、2-オクチル-1-ブテニレン、2-デシル-1-ブテニレン、2-ドデシル-1-ブテニレン、2-フェニル-1-ブテニレン、2-ブテニレン、1-メチル-2-ブテニレン、1-エチル-2-ブテニレン、1-オクチル-2-ブテニレン、1-ペンタデシル-2-ブテニレン、2-メチル-2-ブテニレン、2-エチル-2-ブテニレン、2-ブチル-2-ブテニレン、2-ヘキシル-2-ブテニレン、2-オクチル-2-ブテニレン、2-デシル-2-ブテニレン、2-ドデシル-2-ブテニレン、2-フェニル-2-ブテニレン、2-プロピレンフェニル-2-ブテニレン、3-メチル-2-ブテニレン、3-エチル-2-ブテニレン、3-ブチル-2-ブテニレン、3-ヘキシル-2-ブテニレン、3-オクチル-2-ブテニレン、3-デシル-2-ブテニレン、3-ドデシル-2-ブテニレン、3-フェニル-2-ブテニレン、3-プロピレンフェニル-2-ブテニレン、2-ペンテニレン、4-プロピル-2-ペンテニレン、4-プロピル-2-ペンテニレン、4-ブチル-2-ペンテニレン、4-ヘキシル-2-ペンテニレン、4-シアノ-2-ペンテニレン、3-メチル-2-ペンテニレン、4-エチル-2-ペンテニレン、3-フェニル-2-ペンテニレン、4-ヒドロキシ-2-ペンテニレン、ヘキセニレン等から選ばれる1種以上の構成単位を含む重合体を例示できる。

10

## 【0096】

20

ポリアニオンのアニオン基としては、 $-O-SO_3-X^+$ 、 $-SO_3-X^+$ 、 $-COO-X^+$ （各式において $X^+$ は水素イオン、アルカリ金属イオンを表す。）が挙げられる。すなわち、ポリアニオンは、スルホ基および/またはカルボキシル基を含有する高分子酸である。これらの中でも、共役系導電性高分子へのドーピング効果の点から、 $-SO_3-X^+$ 、 $-COO-X^+$ が好ましい。また、このアニオン基は、隣接してまたは一定間隔をあけてポリアニオンの主鎖に配置されていることが好ましい。

## 【0097】

上記ポリアニオンの中でも、溶媒溶解性および導電性の点から、ポリイソプレンスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸を含む共重合体、ポリスルホエチルメタクリレート、ポリスルホエチルメタクリレートを含む共重合体、ポリ(4-スルホブチルメタクリレート)、ポリ(4-スルホブチルメタクリレート)を含む共重合体、ポリメタリルオキシベンゼンスルホン酸、ポリメタリルオキシベンゼンスルホン酸を含む共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸を含む共重合体等が好ましい。

30

## 【0098】

ポリアニオンの重合度は、モノマー単位が10~100,000個の範囲であることが好ましく、溶媒溶解性および導電性の点からは、50~10,000個の範囲がより好ましい。

## 【0099】

ドーパントの含有量は、共役系導電性高分子1モルに対して0.5~50モルの範囲であることが好ましく、1~20モルの範囲であることがより好ましい。ドーパントの含有量が0.5モルより少なくなると、共役系導電性高分子へのドーピング効果が弱くなる傾向にあり、導電性が不足することがある。また、ドーパントの含有量が50モルより多くなると、共役系導電性高分子の含有量が少なくなり、やはり十分な導電性が得られにくい。特にドーパントがポリアニオンである場合には、ポリアニオンの含有量は、共役系導電性高分子1モルに対して0.1~10モルの範囲であることが好ましく、1~7モルの範囲であることがより好ましい。ポリアニオンの含有量が0.1モルより少なくなると、共役系導電性高分子へのドーピング効果が弱くなる傾向にあり、導電性が不足することがある。その上、溶媒への分散性および溶解性が低くなり、均一な分散液を得ることが困難になる。また、ポリアニオンの含有量が10モルより多くなると、共役系導電性高分子の含有量が少なくなり、やはり十分な導電性が得られにくい。

40

50

## 【0100】

また、本発明における第1離型フィルム8を構成する離型層に含有される硬化型シリコーン樹脂と 共役系導電性高分子樹脂は、配合液の配合時に混ぜてもよいし、あらかじめ配合されたものを使用してもよい。

## 【0101】

また、本発明における第1離型フィルム8を構成する離型層に含有される硬化型シリコーン樹脂は、 共役系導電性高分子樹脂による硬化阻害の影響の点から、シリコーン変性樹脂を使用することが好ましい。

## 【0102】

本発明において、ポリエステルフィルムに離型層を設ける方法として、リバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。塗工方式に関しては「コーティング方式」槇書店 原崎勇次著 1979年発行に記載例がある。

10

## 【0103】

本発明において、ポリエステルフィルム上に離型層を形成する際の硬化条件に関しては特に限定されるわけではなく、オフラインコーティングにより離型層を設ける場合、通常、120~200 で3~40秒間、好ましくは100~180 で3~40秒間を目安として熱処理を行うのがよい。また、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。なお、活性エネルギー線照射による硬化のためのエネルギー源としては、従来から公知の装置、エネルギー源を用いることができる。離型層の塗工量は塗工性の面から、通常0.005g/m<sup>2</sup>以上、好ましくは0.01g/m<sup>2</sup>以上である。塗工量が0.005g/m<sup>2</sup>未満の場合、塗工性の面より安定性に欠け、均一な塗膜を得るのが困難になる場合がある。

20

## 【0104】

離型フィルムを構成するポリエステルフィルムには、あらかじめ、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

## 【0105】

本発明において塗布層上に離型層を設ける場合、塗布層を設けた後にフィルムを一旦巻き取り、改めて離型層を設けてもよく、また、塗布層を設けた後、連続して、離型層を塗布層上に設けてもよく、いずれの方法を採用してもよい。

30

## 【0106】

本発明の第1離型フィルム8を熱処理(180、10分間)した後、離型層表面からジメチルホルムアミドにより抽出されるポリエステルのオリゴマー量(OL)は、0.5mg/m<sup>2</sup>以下である。OLが0.5mg/m<sup>2</sup>を超える場合、例えば、液晶構成部材製造時、粘着剤層保護用途に使用した場合、粘着剤の透明性低下、粘着剤層の粘着力低下、あるいは光学的評価を伴う検査工程において支障を来す等の不具合を生じる。

## 【0107】

本発明における第1離型フィルム8においては、OLが上記範囲を満足するために塗布層中に含有されるアルミニウム元素量として蛍光X線測定装置を用いてFP(Fundamental Parameter Method)法で測定した値が0.2kcps以上、さらには0.5kcps以上、特に0.8kcps以上であることが好ましい。アルミニウム元素量が0.2kcps未満の場合、所望するオリゴマー封止性能が得られない場合がある。

40

## 【0108】

本発明において「オリゴマー」とは、熱処理後、結晶化してフィルム表面に析出するポリエステルの低分子量物のうちの環状三量体と定義する。

## 【0109】

第2離型フィルム9の離型層は、離型性を有する材料を含有していれば、特に限定されるものではない。その中でも、硬化型シリコーン樹脂を含有するものによれば離型性が良好となるので好ましい。硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプでもよいし、ウレタ

50

ン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコンタイプ等を使用してもよい。

【0110】

硬化型シリコン樹脂の種類としては、付加型・縮合型・紫外線硬化型・電子線硬化型・無溶剤型等何れの硬化反応タイプでも用いることができる。

【0111】

具体例を挙げると、信越化学工業(株)製KS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-847H、KS-856、X-62-2422、X-62-2461、ダウ・コーニング・アジア(株)製DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210、東芝シリコン(株)製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-6721、東レ・ダウ・コーニング(株)製SD7220、SD7226、SD7229等が挙げられる。さらに離型層の剥離性等を調整するために剥離コントロール剤を併用してもよい。

10

【0112】

重剥離側に相当する第2離型フィルム9の剥離力は、通常20~100mN/cmの範囲が好ましく、さらに好ましくは30~60mN/cmである。第2離型フィルムの剥離力が20mN/cm未満では、第1離型フィルムを剥す時に、第2離型フィルムの一部が剥がれてしまうことがある。また、第2離型フィルムの剥離力が100mN/cmを超える場合は、第2離型フィルムに粘着剤が残留するなどの問題が生じることがある。

【0113】

軽剥離側に相当する第1離型フィルム8の剥離力は、通常3~50mN/cmであり、好ましくは5~25mN/cmである。第1離型フィルムの剥離力が3mN/cm未満では、容易に剥がれるため、製造工程で発生する少しの外力で離型フィルムが剥がれてしまうことがある。また、第1離型フィルムの剥離力が、50mN/cmを超える場合は、第1離型フィルムを剥す工程で第2離型フィルムと粘着層の間で浮きと呼ばれる剥がれが生じてしまうことがある。

20

【0114】

第1離型フィルム8の剥離力を低く抑えることにより、第2離型フィルム9の剥離力を低くしても、両離型フィルム8、9の剥離力差を大きくすることができる。

【0115】

また、第1離型フィルム8の剥離力を一定の値以上とすることによって、使用前に第1離型フィルム8が粘着剤層2から不意に剥がれたり、第1離型フィルム8が粘着剤層2から浮いたりすることが防止される。

30

【0116】

本発明の基材レス両面粘着シートは、上述した剥離力に加え、第1離型フィルムと第2離型フィルムの剥離差を設けることが好ましい。

【0117】

第2離型フィルム9の剥離力は、第1離型フィルム8の剥離力の通常2.0倍以上、好ましくは2.5倍以上、さらに好ましくは3.0倍以上とする。第2離型フィルム9の剥離力が第1離型フィルム8の剥離力の2.0倍未満では、軽剥離側の第1離型フィルム8を剥がした時に、第2離型フィルム9が粘着剤層2から浮く現象が生じたり、第1離型フィルム8への粘着剤の残留や、ジッピング等が生じたりすることがある。

40

【0118】

本発明の第1離型フィルム8と、第2離型フィルム9の基材として用いる二軸配向ポリエステルフィルムの厚みは、50 $\mu$ m以上であり、好ましくは75 $\mu$ m以上、さらに好ましくは100 $\mu$ m以上である。離型フィルムの厚さが50 $\mu$ m以下では、フィルムに腰がなく、離型フィルムを剥す時に粘着剤と離型フィルムが剥離される境界で剥離角度が大きくなるため、粘着剤層の厚さが厚い場合には、離型フィルムへの粘着剤の残留や、ジッピングが生じてしまう。

【0119】

50

また、離型フィルムの厚さが厚い場合は、粘着層の保護フィルムとして働き、各製造工程で基材レス両面粘着シートの表面が、凹凸や異物に接触したり、強く押し当てられたりした場合でも、粘着剤層への転写等の影響を防ぐことができる。

【0120】

特に粘着剤層の厚さが厚くなった場合には、凹凸や異物等が転写されやすくなるため、基材を厚くした離型フィルムで粘着剤への影響を防ぐことが必要となる。

【0121】

本発明は、基材レス両面粘着シートの両側に、異なる厚さの離型フィルムを用いるのが好ましく、具体的には、第2離型フィルムの厚さが、第1離型フィルムの厚さの1.2倍以上、好ましくは1.4倍以上とする。軽剥離側の第1離型フィルムのフィルム厚さを薄くすることで、第1離型フィルムを剥す時に第2離型フィルムと粘着層の界面で発生する浮きを防ぐことができる。

10

【0122】

また、粘着剤を第2離型フィルムの離型面上に塗布した場合に、工程上の異物や凹凸の影響をなくすために、製造コストを考慮した場合には、凹凸や異物の影響をより受けやすい第2離型フィルムのフィルム厚さを厚くした方が好ましい。

【0123】

第2離型フィルムの厚さと、第1離型フィルムの厚さの比が1.2倍未満では、コストへの関与が少なくなる傾向がある。

【0124】

第1離型フィルムと、第2離型フィルムの基材として用いる二軸配向ポリエステフィルムの厚みが300 $\mu$ mを越える場合は、製造コストが上がることになる。

20

【0125】

次に本発明の離型フィルムの基材となるポリエステルフィルムの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。

【0126】

すなわち、先に述べたポリエステル原料を使用し、ダイから押し出された熔融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る方法が好ましい。この場合、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高める必要があり、静電印加密着法および/または液体塗布密着法が好ましく採用される。次に得られた未延伸シートは二軸方向に延伸される。その場合、まず、前記の未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常70~120、好ましくは80~110であり、延伸倍率は通常2.5~7倍、好ましくは3.0~6倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に延伸するが、その場合、延伸温度は通常70~170であり、延伸倍率は通常3.0~7倍、好ましくは3.5~6倍である。そして、引き続き180~270の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。上記の延伸においては、一方向の延伸を2段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。

30

【0127】

また、本発明においては離型フィルムを構成するポリエステルフィルム製造に関しては同時二軸延伸法を採用することもできる。同時二軸延伸法とは、前記の未延伸シートを通常70~120、好ましくは80~110で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法であり、延伸倍率としては、面積倍率で4~50倍、好ましくは7~35倍、さらに好ましくは10~25倍である。そして、引き続き、170~250の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリー方式、パンタグラフ方式、リニア駆動方式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。

40

【0128】

50

ポリエステルフィルムの表面に塗布層を形成する方法は、特に制限されないが、ポリエステルフィルムを製造する工程中で塗布液を塗布する方法が好適に採用される。具体的には、未延伸シート表面に塗布液を塗布して乾燥する方法、一軸延伸フィルム表面に塗布液を塗布して乾燥する方法、二軸延伸フィルム表面に塗布液を塗布して乾燥する方法等が挙げられる。これらの中では、未延伸フィルムまたは一軸延伸フィルム表面に塗布液を塗布後、フィルムに熱処理を行う過程で同時に塗布層を乾燥硬化する方法が経済的である。

【0129】

また、塗布層を形成する方法として、必要に応じ、前述の塗布方法の幾つかを併用した方法も採用し得る。具体的には、未延伸シート表面に第一層を塗布して乾燥し、その後、一軸方向に延伸後、第二層を塗布して乾燥する方法等が挙げられる。

10

【0130】

ポリエステルフィルムの表面に塗布液を塗布する方法としては、原崎勇次著、槇書店、1979年発行、「コーティング方式」に示されるリバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。

【実施例】

【0131】

次に、実施例を挙げて本説明をさらに説明する。ただし、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における物性の評価方法は以下のとおりである。

【0132】

(1) ポリエステルの極限粘度の測定

ポリエステル1gを精秤し、フェノール/テトラクロロエタン = 50/50 (重量比) の混合溶媒100mlを加えて溶解させ、30 で測定した。

20

【0133】

(2) 平均粒径 (d50)

島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置 (SA-CP3型) を用いて測定した等価球形分布における積算体積分率50%の粒径を平均粒径d50とした。

【0134】

(3) 表面固有抵抗値

下記(3-1)の方法に基づき、離型層表面の表面固有抵抗を測定した。(3-1)の方法では、 $1 \times 10^8$  より高い表面固有抵抗は測定できないため、(3-1)で測定できなかったサンプルについては(3-2)の方法を用いた。

30

(3-1) 三菱化学社製低抵抗率計: ロレスタGP MCP-T600を使用し、23

, 50%RHの測定雰囲気サンプルを30分間調湿後、離型層表面の表面固有抵抗を測定した。

(3-2) 日本ヒューレット・パカード社製高抵抗測定器: HP4339Bおよび測定電極: HP16008Bを使用し、23, 50%RHの測定雰囲気サンプルを30分間調湿後、離型層表面の表面固有抵抗を測定した。

【0135】

(4) 離型フィルムの離型層表面から抽出されるポリエステルのオリゴマー量 (OL) の測定

40

あらかじめ、未熱処理の離型フィルムを空气中、180 で10分間加熱する。その後、熱処理をした該フィルムを上部が開いている縦横10cm、高さ3cmの箱の内面にできるだけ密着させて箱形の形状とする。塗布層を設けている場合は塗布層面が内側となるようにする。次いで、上記の方法で作成した箱の中にDMF (ジメチルホルムアミド) 4mlを入れて3分間放置した後、DMFを回収する。回収したDMFを液体クロマトグラフィー (島津製作所製: LC-7A) に供給して、DMF中のオリゴマー量を求め、この値を、DMFを接触させたフィルム面積で割って、フィルム表面オリゴマー量 (mg/m<sup>2</sup>) とする。

【0136】

50

DMF中のオリゴマー量は、標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた（絶対検量線法）。標準試料の作成は、あらかじめ分取したオリゴマー（環状三量体）を正確に秤量し、正確に秤量したDMFに溶解し作成した。標準試料の濃度は、0.001～0.01mg/mlの範囲が好ましい。

【0137】

なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

移動相A：アセトニトリル

移動相B：2%酢酸水溶液

カラム：三菱化学（株）製『MCI GEL ODS 1HU』

カラム温度：40

流速：1ml/分

検出波長：254nm

その後、下記判定基準により、剥離状況に関して、判定を行なった。

【0138】

《判定基準》

○：表面オリゴマー量（OL）が0.5mg/m<sup>2</sup>以下（実用上、問題ないレベル）

×：表面オリゴマー量（OL）が0.5mg/m<sup>2</sup>を超える（実用上、問題あるレベル）

【0139】

（5）離型フィルムの離型面側からの元素量測定

あらかじめ、試料サンプルの離型層が設けられた面より蛍光X線測定装置（（株）島津製作所（製）型式「XRF-1500」）を用いてFP（Fundamental Parameter Method）法により、下記測定条件下、元素量を測定した。

【0140】

【表1】

設定項目	Al	S
X線管ターゲット	Rh4.0kW	Rh4.0kW
分光結晶	PET	Ge
2θ	144.58	110.67
検出器	FPC	FPC
管電流	95mA	95mA
管電圧	40kv	40kv

【0141】

（6）離型フィルムの剥離力（F）の評価

試料フィルムの離型層表面に両面粘着テープ（日東電工製「No.502」）の片面を貼り付けた後、50mm×300mmのサイズにカットした後、室温にて1時間放置後の剥離力を測定する。剥離力は、引張試験機（（株）インテスコ製「インテスコモデル2001型」）を使用し、引張速度300mm/分の条件下、180°剥離を行った。その後、下記判定基準により、検査性状況に関して、判定を行なった。

《判定基準》

第1離型フィルムの剥離力（F）

○：剥離力（F）が3mN/cm以上50mN/cm以下（実用上、問題ないレベル）

×：3mN/cmより小さい、あるいは、50mN/cmより大きい（実用上、問題あるレベル）

第2離型フィルムの剥離力（F）

○：剥離力（F）が20mN/cm以上100mN/cm以下（実用上、問題ないレベル）

×：20mN/cmより小さい、あるいは、100mN/cmより大きい（実用上、問題あるレベル）

【0142】

10

20

30

40

50

## (7) 実用特性

## ・離型フィルムの塗膜密着性初期評価(実用特性代用評価)

塗工直後の試料フィルムの離型面を触手により5回擦り、離型層の脱落程度を下記判定基準により判定を行った。

## 《判定基準》

- ：塗膜の脱落が見られない(実用可能なレベル)
- ：塗膜が白くなるが脱落はしていない(実用可能なレベル)
- ×：塗膜の脱落が確認された(実用困難なレベル)

## 【0143】

## ・離型フィルムの塗膜密着性促進試験後評価(実用特性代用評価)

試料フィルムを恒温恒湿槽中、80、90%RH雰囲気下、1週間放置した後に試料フィルムを取り出した。その後、試料フィルムの離型面をMEK(メチルエチルケトン)を染み込ませた脱脂綿で100回擦った後、触手により5回擦り、離型層の脱落程度を下記判定基準により判定を行った。

## 《判定基準》

- ：塗膜が全く脱落せず、擦った部分と擦っていない部分の剥離力に差がない(実用可能なレベル)
- ：塗膜が全く脱落しておらず、擦った部分は擦っていない部分よりも剥離力が少し重くなった(実用可能なレベル)
- ：塗膜が白くなるが脱落はしておらず、擦った部分は擦っていない部分よりも剥離力が重くなった(実用可能なレベル)
- ×：塗膜の脱落が確認された(実用困難なレベル)

## 【0144】

## ・異物検査

両面に離型フィルムを設けた、基材レス両面粘着シートを観察し、異物の検出状況により評価した。

- ：異物が検出されず、光学用途として十分な品質を有している
- ：異物が検出されるが、実用上支障のないレベル
- ×：異物が多数検出され、光学用としては不適切で、用途が限定される

## 【0145】

## ・ジッピングの発生状況

剥離力を測定する時に、粘着剤と離型フィルムの剥離状況を観察し、ジッピングの発生を3段階で評価した。

- ：極めて円滑に剥離し、剥離スジがなく、剥離音も発生しない
- ：わずかな剥離スジが見られ、剥離の音がわずかに発生し、わずかにジッピングが発生する
- ×：剥離スジが見られ、剥離の音が発生し、ジッピングが発生する

## 【0146】

## ・第1、第2離型フィルムの剥離性

軽剥離側の第1離型フィルムを剥がした時の、第2離型層と粘着剤界面の状況により評価した。

- ：第2離型層と粘着剤界面に浮きが見られない
- ：第2離型層と粘着剤界面で、わずかに浮きが見られるが、実用上問題ないレベル
- ×：第2離型層と粘着剤界面で、明確な浮きが見られる

## 【0147】

## ・粘着剤の変形

両面に離型フィルムを設けた、基材レス両面粘着シートを観察し、異物等による粘着剤の変形状況により評価した。

- ：凹凸が検出されず、光学用途として十分な品質を有している
- ：凹凸が検出されるが、実用上支障の無いレベル

10

20

30

40

50

×：凹凸が多数検出され、光学用としては不適切で、用途が限定される

【0148】

(8) 総合評価

実施例および比較例において製造した離型フィルムを用いて、剥離力(F)、表面オリゴマー量(OL)、離型フィルムの塗膜密着性初期評価、塗膜密着性促進試験後評価、ジッピングの発生状況、異物検査、第1、第2離型フィルムの剥離性、粘着剤の変形の各評価項目につき、下記判定基準により総合評価を行った。

(判定基準)

：剥離力(F)、表面オリゴマー量(OL)、離型フィルムの塗膜密着性初期評価、塗膜密着性促進試験後評価、ジッピングの発生状況、異物検査、第1、第2離型フィルムの剥離性、粘着剤の変形の全てが以上(実用上、問題ないレベル)

10

：剥離力(F)、表面オリゴマー量(OL)、離型フィルムの塗膜密着性初期評価、塗膜密着性促進試験後評価、ジッピングの発生状況、異物検査、第1、第2離型フィルムの剥離性、粘着剤の変形の内、少なくとも一つが。(実用上、問題になる場合があるレベル)

×：剥離力(F)、表面オリゴマー量(OL)、離型フィルムの塗膜密着性初期評価、塗膜密着性促進試験後評価、ジッピングの発生状況、異物検査、第1、第2離型フィルムの剥離性、粘着剤の変形の内、少なくとも一つが×。(実用上、問題になるレベル)

【0149】

実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして準備したものである。

20

<ポリエステル(1)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩0.09重量部を反応器にとり、反応開始温度を150とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230とした。4時間後実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート0.04部を添加した後、平均粒子径1.6μmのエチレングリコールに分散させたシリカ粒子を0.06部、三酸化アンチモン0.04部を加えて、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230から徐々に昇温し280とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、4時間

30

を経た時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させた。得られたポリエステル(1)の極限粘度は0.53であった。

【0150】

<ポリエステルフィルムの製造>

・ポリエステルフィルム-1(125μm)

ポリエステル(1)を原料として、ベント付き押出機に供給し、290で熔融押し出した後、静電印加密着法を用いて表面温度を40に設定した冷却ロール上で冷却固化して厚さ約1500μmの無定形フィルムを得た。このフィルムを85で縦方向に3.3倍延伸し、100で横方向に3.6倍延伸し、210で熱処理して、厚さ125μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

40

【0151】

・ポリエステルフィルム-2(50μm)

ポリエステル(1)を原料として、ベント付き押出機に供給し、290で熔融押し出した後、静電印加密着法を用いて表面温度を40に設定した冷却ロール上で冷却固化して厚さ約740μmの無定形フィルムを得た。このフィルムを85で縦方向に3.7倍延伸し、フィルムの片面に、塗布液を所定の厚みに塗布した後、100で横方向に4.0倍延伸し、210で熱処理して、厚さ50μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

【0152】

・ポリエステルフィルム-3(38μm)

50

ポリエステル(1)を原料として、ペント付き押出機に供給し、290 で熔融押し出した後、静電印加密着法を用いて表面温度を40 に設定した冷却ロール上で冷却固化して厚さ約550 μmの無定形フィルムを得た。このフィルムを85 で縦方向に3.7倍延伸し、フィルムの片面に、塗布液を所定の厚みに塗布した後、100 で横方向に3.9倍延伸し、210 で熱処理して、厚さ38 μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

### 【0153】

実施例1:

<第1離型フィルムの製造>

ポリエステルフィルム-2に下記塗布剤を塗布量(乾燥後)が0.05 g/m<sup>2</sup>になるようにリバースグラビアコート方式により塗布した後、120、30秒間熱処理した。塗布層を構成する化合物例は以下のとおりである。

(化合物例)

- ・アルミニウム元素を有する有機化合物:(A1)  
アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)
- ・スズ元素を有する有機化合物:(A2)  
ジオクチルジアセトキシスズ
- ・有機珪素化合物:(B1)  
2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

《塗布剤組成》

アルミニウム元素を有する有機化合物(A1):33重量%

有機珪素化合物(B1):67重量%

上記塗布剤をトルエン/MEK混合溶媒(混合比率は1:4)にて希釈し、4重量%とした。

### 【0154】

その後、塗布層上に下記離型剤組成からなる離型剤を塗布量(乾燥後)が0.1 g/m<sup>2</sup>になるようにリバースグラビアコート方式により塗設し、150、30秒間熱処理した後に離型フィルムを得た。

《離型剤組成》化合物例

硬化型シリコーン樹脂(a1):(KS847H:信越化学工業社製)

硬化型シリコーン樹脂(a2):(SD-7292:東レ・ダウコーニング製)

シリコーン変性アクリル樹脂とポリチオフェン含有導電性高分子樹脂混合物(b1):  
(SAS-F06H04C:信越ポリマー社製)

ポリチオフェン含有導電性高分子樹脂(c1):(AS-D09E:信越ポリマー社製)

硬化剤(d1)(PL-50T:信越化学工業社製)

(配合条件)

a1:0重量%

b1:100重量%

c1:0重量%

d1:0重量%

上記離型帯電防止剤をMEKとブタノールの1:1溶媒で希釈し、濃度2重量%の塗布液を作成した。

### 【0155】

<第2離型フィルムの製造>

ポリエステルフィルム-1に下記離型剤組成からなる離型剤を塗布量(乾燥後)が0.1 g/m<sup>2</sup>になるようにリバースグラビアコート方式により塗設し、150、30秒間熱処理した後に離型フィルムを得た。

《離型剤組成》化合物例

硬化型シリコーン樹脂(a1):(KS847H:信越化学工業社製)

硬化型シリコーン樹脂 ( a 2 ) : ( S D - 7 2 9 2 : 東レ・ダウコーニング製 )  
 シリコーン変性アクリル樹脂とポリチオフェン含有導電性高分子樹脂混合物 ( b 1 ) :  
 ( S A S - F 0 6 H 0 4 C : 信越ポリマー社製 )  
 ポリチオフェン含有導電性高分子樹脂 ( c 1 ) : ( A S - D 0 9 E : 信越ポリマー社製 )

硬化剤 ( d 1 ) ( P L - 5 0 T : 信越化学工業社製 )  
 ( 配合条件 )

- a 1 : 8 9 重量 %
- a 2 : 1 0 重量 %
- b 1 : 0 重量 %
- c 1 : 0 重量 %
- d 1 : 1 重量 %

10

上記離型帯電防止剤を M E K とトルエンの 1 : 1 溶媒で希釈し、濃度 2 重量 % の塗布液を作成した。

【 0 1 5 6 】

< 基材レス両面粘着シートの製造 >

得られた第 2 離型フィルムの離型剤層の上に、アクリル系粘着剤溶液を乾燥後の膜厚が 1 5 0 μ m となるように、アプリケーションを用いて塗工した後、その塗工膜を 1 2 0 ° C で 1 分間乾燥して粘着剤層を形成した。アクリル系粘着剤溶液は、アクリル酸ブチルとアクリル酸とのモノマー基準の質量比が 9 9 : 1 の共重合体溶液 ( 溶媒 : トルエン、固形分濃度 4 0 質量 % ) 1 0 0 質量部に、ポリイソシアネート系架橋剤 ( 東洋インキ製造 ( 株 ) 製、商品名「 B H S 8 5 1 5 」、固形分濃度 3 7 . 5 質量 % ) 1 質量部を添加混合して得られたものであった。次いで、第 1 離型フィルムの離型剤層と粘着剤層とを貼り合わせて実施例 1 の基材レス両面粘着シートを得た。

20

【 0 1 5 7 】

実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 5 :

実施例 1 の第 1 離型フィルムの製造と、第 2 離型フィルムの製造において、離型フィルムに用いたポリエステルフィルムと塗布剤組成、離型剤組成を下記表 2、3、4 のとおり変更した以外は、実施例 1 と同様にして第 1 離型フィルムと第 2 離型フィルムを得た。得られた離型フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 5 の基材レス両面粘着シートを得た。

30

【 0 1 5 8 】

【表 2】

	塗布剤組成(重量%)			金属元素量(kcps)
	A1	A2	B1	Al
塗布層1	33	-	67	0.8
塗布層2	33	0.03	67	0.8
塗布層3	70	-	30	1.7
塗布層4	-	-	100	0
塗布層5	100	-	-	2.4

40

【 0 1 5 9 】

【表3】

	離型剤組成(重量%)				
	a1	a2	b1	c1	d1
	KS847H	SD7292	SAS-F06H04C	AS-D09E	PL-50T
離型層1			100		
離型層2	49			50	1
離型層3	99				1
離型層4				100	
離型層5	89	10			1

10

【0160】

【表4】

	第1離型フィルム				第2離型フィルム			
	塗布層の種類	離型層の種類	ポリエステルフィルム	フィルム厚み(μm)	塗布層の種類	離型層の種類	ポリエステルフィルム	フィルム厚み(μm)
実施例1	1	1	2	50	塗布層無し	5	1	125
実施例2	1	2	2	50		5	1	125
実施例3	2	1	2	50		5	1	125
実施例4	3	1	2	50		5	1	125
実施例5	4	1	2	50		5	1	125
実施例6	1	1	3	38		5	1	125
比較例1	1	3	2	50		5	1	125
比較例2	1	4	2	50		5	1	125
比較例3	5	1	2	50		5	1	125
比較例4	塗布層無し	1	2	50		5	1	125
比較例5	1	離型層無し	2	50		5	1	125

20

【0161】

【表5】

	第1離型フィルム							第2離型フィルム
	表面固有抵抗	OL	元素量(kcps)		剥離力(F)	塗膜密着性 初期評価	塗膜密着性 促進試験後評価	剥離力(F)
	Ω	mg/m <sup>2</sup>	Al	S	mN/cm			mN/cm
実施例1	6.5x10 <sup>6</sup>	0.3(○)	0.8	0.04	20(○)	○	○	80
実施例2	7.2x10 <sup>6</sup>	0.3(○)	0.8	0.03	20(○)	○	△	80
実施例3	7.5x10 <sup>6</sup>	0.4(○)	0.8	0.04	20(○)	○	◎	80
実施例4	8.9x10 <sup>6</sup>	0.4(○)	1.7	0.04	20(○)	○	△	80
実施例5	5.9x10 <sup>6</sup>	0.4(○)	0	0.04	20(○)	○	△	80
実施例6	6.5x10 <sup>6</sup>	0.3(○)	0.8	0.04	20(○)	○	○	80
比較例1	3.2x10 <sup>13</sup>	0.4(○)	0.8	0.00	20(○)	○	○	80
比較例2	6.0x10 <sup>6</sup>	0.3(○)	0.8	0.06	上手<剥離せず (x)	○	○	80
比較例3	4.8x10 <sup>6</sup>	2.8(x)	2.4	0.04	20(○)	○	x	80
比較例4	6.2x10 <sup>6</sup>	3.5(x)	0	0.04	20(○)	○	x	80
比較例5	3.5x10 <sup>13</sup>	0.3(○)	0.8	0.00	上手<剥離せず (x)	○	○	80

30

40

【0162】

【表 6】

	第2離型フィルム／ 第1離型フィルムの 剥離力比 *1	第2離型フィルム ／第1離型フィル ムの厚さ比 *2	ジッピン グ性	第1離型フ ィルムと第2 離型フィル ムの剥離性	粘着剤の変形	異物検査	総合評価
実施例1	4	2.5	○	○	○	○	○
実施例2	4	2.5	○	○	○	○	○
実施例3	4	2.5	○	○	○	○	○
実施例4	4	2.5	○	○	○	○	○
実施例5	4	2.5	○	○	○	○	○
実施例6	4	3.3	△	○	△	○	△
比較例1	4	2.5	○	○	○	×	×
比較例2	4	2.5	○	○	○	○	×
比較例3	4	2.5	○	○	○	○	×
比較例4	4	2.5	○	○	○	○	×
比較例5	4	2.5	○	○	○	×	×

10

## 【0163】

20

\* 1) 剥離力比は、第2離型フィルム剥離力÷第1離型フィルム剥離力を意味する。

\* 2) フィルム厚さ比は、第2離型フィルム厚さ÷第1離型フィルム厚さを意味する。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0164】

本発明の静電容量方式のタッチパネル等に用いる基材レス両面粘着シート用離型フィルムは、基材レス両面粘着シートの製造工程での異物付着が少なく、タッチパネルの製造工程でも帯電による電子部品への悪影響を抑え、優れた剥離特性により製造ロスを抑えることができ、静電容量方式のタッチパネルに用いる基材レス両面粘着シート用の離型フィルムとして、好適に利用することができる。

## 【符号の説明】

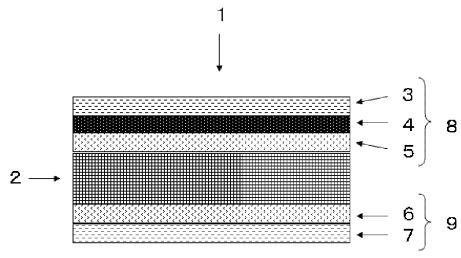
30

## 【0165】

- 1 基材レス両面粘着シート
- 2 粘着剤層
- 3 第1離型フィルム基材
- 4 第1塗布層
- 5 第1離型層
- 6 第2離型層
- 7 第2離型フィルム基材
- 8 第1離型フィルム(軽剥離シート)
- 9 第2離型フィルム(重剥離シート)

40

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-207166(JP,A)  
特開2013-010181(JP,A)  
特開2013-001735(JP,A)  
特開2008-049542(JP,A)  
特開2003-251756(JP,A)  
特開2013-010880(JP,A)  
特開2012-179899(JP,A)  
特表2009-533256(JP,A)  
特開2008-156452(JP,A)  
国際公開第2007/042772(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 7/00  
B32B 27/00  
C09J 201/00