



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월20일
(11) 등록번호 10-2706835
(24) 등록일자 2024년09월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/40 (2018.01) C09D 133/04 (2006.01)
C09D 165/00 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
C09D 171/08 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01) C09J 183/04 (2006.01)
C09J 191/06 (2006.01) C09J 7/25 (2018.01)
C09J 7/29 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09J 7/40 (2018.01)
C09D 133/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7006126
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월20일
심사청구일자 2024년03월19일
- (85) 번역문제출일자 2024년02월22일
- (65) 공개번호 10-2024-0046519
- (43) 공개일자 2024년04월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026510
- (87) 국제공개번호 WO 2024/029346
국제공개일자 2024년02월08일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-125548 2022년08월05일 일본(JP)
JP-P-2023-015451 2023년02월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2022036894 A
KR1020150028416 A
KR1020210027275 A
KR1020170099980 A

- (73) 특허권자
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
- (72) 발명자
요시다 아오이
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
도조 요시아키
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1반 1고 미쯔비시 케미컬 주식회사 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 백정임

(54) 발명의 명칭 이형 필름

(57) 요약

기재 필름의 일방의 면에 수지층 (A)를 구비하고, 타방의 면에 수지층 (B)를 구비한 이형 필름이며, 상기 수지층 (A)는, 실리콘 수지계 이형체를 포함하고, 두께가 0.2~2.0 μ m이며, 상기 수지층 (B)는, 비실리콘 수지계 이형체를 포함하는, 이형 필름이다.

각종의 점착제에 대하여 초경박리성을 실현하면서도, 블로킹에 의해 이형층의 박리 특성이 변화되기 어려운 이형 필름, 및 필름 적층체를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09D 165/00 (2013.01)
C09D 167/00 (2013.01)
C09D 171/08 (2020.05)
C09D 175/04 (2013.01)
C09D 5/24 (2013.01)
C09J 183/04 (2013.01)
C09J 191/06 (2013.01)
C09J 7/255 (2018.01)
C09J 7/29 (2021.08)

(72) 발명자

하야시자키 게이이치

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 1반 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내

오세키 요스케

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 1반 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내

스즈키 다로

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 1반 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 내

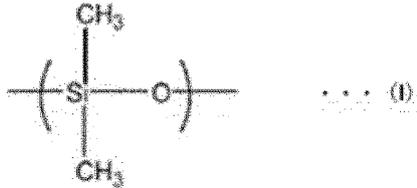
명세서

청구범위

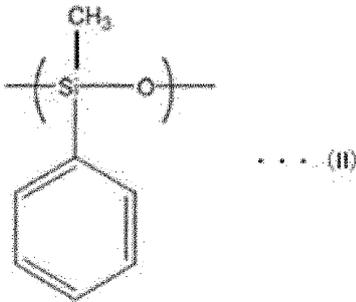
청구항 1

기재 필름의 적어도 편면측에 수지층 (A)를 구비하고,

상기 수지층 (A)가, 경화형 실리콘 수지 및 경박리화제를 포함하는 수지층 조성물의 경화물이며, 상기 경박리화제가 하기 식(I)로 나타내어지는 디메틸실록산 골격(DM) 및 하기 식(II)로 나타내어지는 메틸페닐실록산 골격(MP)을 가지고, 두께가 0.2~1.5 μ m인, 이형 필름.



디메틸실록산 골격(DM)



메틸페닐실록산 골격(MP)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수지층 (A)를 마련하는 면과는 반대측의 필름 표면의 최대 단면 높이(Rt)가, 2.0 μ m 이하인, 이형 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 기재 필름의 상기 수지층 (A)가 마련되는 면과는 반대측의 면이, 평균 입경 1~6 μ m의 입자를 0.4~1.0질량 % 함유하는 폴리에스테르층을 구비하는, 이형 필름.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 경박리화제의 질량 평균 분자량이 1만 이상 10만 이하인, 이형 필름.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 이형 필름, 점착 시트 및 점착 시트의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 폴리에스테르 필름을 기재(基材)로 하는 이형 필름은, 기계적 강도, 치수 안정성, 내약품성, 광학 특성 등이 우수한 특성을 가지고, 코스트 퍼포먼스가 우수하기 때문에, 각종 용도에 사용되고 있다. 예를 들면, 액정 디스플레이(이하, LCD라고 약기한다.)용 편광판, 위상차판 제조용, 플라즈마 디스플레이 패널(이하, PDP라고 약기한다.) 구성 부재 제조용, 유기 일렉트로루미네선스(이하, 유기 EL이라고 약기한다.) 구성 부재 제조용 등, 각종 디스플레이 구성 부재 제조용 등, 각종 광학 용도 등에 사용되고 있다.

[0003] 근래, 점착제층을 사용하는 용도에 있어서는, 특히 종래 이상으로 내구성을 필요로 하는 경우가 있다. 예를 들면, 자동차 내부에 탑재되는 터치 패널의 구성 부재 점착층으로서 점착층을 이용하는 경우, 당해 용도에 있어서는, 옥외에서의 사용이기 때문에, 여름철의 고온 분위기 하, 또는 겨울철의 저온 환경 하에 노출되어도, 부재간 끼리가 강고하게 점착하고 있는 것을 필요로 한다. 그 때문에, 점착층 자체의 내구성 향상에 따라, 종래보다 점착층 자체의 점착력이 더 강해지는 경향이 있었다. 따라서, 종래, 범용적으로 사용하고 있던 경박리 타입의 이형 필름은, 점착층으로부터 박리할 때에 박리 곤란하게 되는 일이 있어, 가일층의 경박리화가 요구되고 있다.

[0004] 또한, 근래의 점착제의 트렌드로서, 단차 흡수성이 더 양호해지는 점에서, 저탄성률의 점착층이 기호되는 경향이 있다. 저탄성률의 점착층에 대응하는 경우, 이형 필름 박리 시에 점착층 표면이 변형되기 쉬워, 실 끌림 현상이 발생하는 경우가 있다. 그 때문에, 이형 필름에는 가일층의 경박리화, 이른바, 초경박리화가 필요하게 된다.

[0005] 이형 필름의 초경박리화 대책으로서, 이형층의 두께를 두껍게 하여, 경박리화하려고 하는 방법이 있지만, 이 방법이면, 사용하는 이형제의 종류에 따라서는, 이형층 유래의 이행 성분이 점착제층 표면에 전착(轉着)하여, 원하는 점착력을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

[0006] 한편, 이형층으로부터의 이행성을 억제하기 위해, 이행성이 적은 이형제를 이용한 경우에는, 점착제층 표면에서의 이행 성분의 전착은 저감하지만, 이형층을 두껍게 바른 경우에 이형층 표면의 슬라이딩성이 나쁘고, 롤 형상으로 필름을 권취했을 때에, 필름끼리가 블로킹하여, 필름에 의해 압력이 가해지는 롤의 하측 감김 부분에서, 이형층의 박리력이 무거워지거나, 이형층 표면의 외관이 악화하는 과제가 있다. 이 과제를 해결하기 위해, 이형층 중에 미립자를 함유시켜 이형 필름의 블로킹을 방지하는 방법이 검토되어 있다(특허문헌 1, 2).

[0007] 또한, 다른 검토로서, 필름의 이형층을 마련하는 면과는 반대측의 표면에, 입자를 함유하는 수지층을 마련하는

제안이 이루어져 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본공개특허 특개2004-255704호 공보
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 특개2017-61081호 공보
- (특허문헌 0003) 일본공개특허 특개2016-165825호 공보

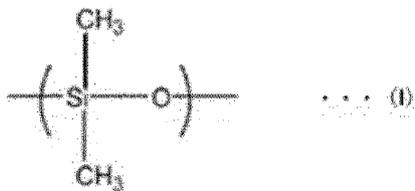
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 이형층 중에 미립자를 함유시키면, 블로킹은 방지할 수 있는 반면, 미립자를 안정적으로 이형층 표면에 존재시키는 것이 어렵고, 이형층 자체도 물러져, 입자의 탈락 등에 따라, 이형층의 박리 특성이 변화, 안정된 박리력을 얻는 것이 곤란한 경우가 있다.
- [0010] 또한, 이형층을 마련하는 면과는 반대측의 표면에, 입자를 함유하는 수지층을 마련하는 경우, 블로킹은 방지할 수 있지만, 요철 형성의 정도에 따라서는, 필름 롤 형성 시에 이형층에, 수지층에 함유하는 입자의 요철이 전사되고, 이형층의 박리 특성이 변화하여, 안정된 박리력을 얻는 것이 곤란한 경우가 있다.
- [0011] 본 발명은 상기 실상을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 해결 과제는, 각종의 점착제에 대하여 초경박리성을 실현하면서도, 블로킹에 의해 이형층의 박리 특성이 변화되기 어려운 이형 필름, 및 필름 적층체를 제공하는 것에 있다.

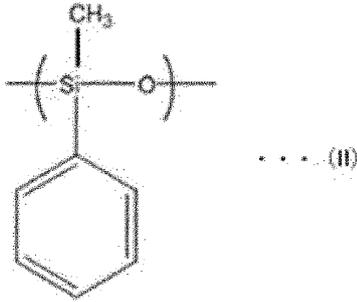
과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명자들은, 상기 실상을 감안하여, 예의 검토한 결과, 특정한 구성으로 이루어지는 이형 필름을 이용하는 것에 의해, 상기 과제가 해결되는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은, 이하의 [1]~[28]을 제공하는 것이다.
- [0013] [1] 기재 필름의 일방의 면에 수지층 (A)를 구비하고, 타방의 면에 수지층 (B)를 구비한 이형 필름이며, 상기 수지층 (A)는, 실리콘 수지계 이형제를 포함하고, 두께가 0.2~2.0 μ m이며, 상기 수지층 (B)는, 비실리콘 수지계 이형제를 포함하는, 이형 필름.
- [0014] [2] 기재 필름의 적어도 편면측에 수지층 (A)를 구비하고, 상기 수지층 (A)가, 경화형 실리콘 수지 및 경박리화제를 포함하는 수지층 조성물의 경화물이며, 상기 경박리화제가 하기 식(I)로 나타내어지는 디메틸실록산 골격(DM) 및 하기 식(II)로 나타내어지는 메틸페닐실록산 골격(MP)을 가지고, 두께가 0.2~1.5 μ m인, 이형 필름.
- [0015] [화학식 1]



- [0016] 디메틸실록산 골격(DM)

[0017] [화학식 2]



[0018] 메틸페닐실록산 골격(MP)

- [0019] [3] 상기 수지층 (A)를 마련하는 면과는 반대측의 필름 표면의 최대 단면 높이(Rt)가, 2.0 μ m 이하인, 상기 [2]에 기재된 이형 필름.
- [0020] [4] 상기 기재 필름의 상기 수지층 (A)가 마련되는 면과는 반대측의 면이, 평균 입경 1~6 μ m의 입자를 0.4~1.0 질량% 함유하는 폴리에스테르층을 구비하는, 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 이형 필름.
- [0021] [5] 상기 경박리화제의 질량 평균 분자량이 1만 이상 10만 이하인, 상기 [2]~[4] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0022] [6] 상기 수지층 (A)의 나노인덴터 장치를 이용하여 측정된, 25 $^{\circ}$ C에 있어서의 탄성률이 500MPa 이하인, 상기 [1]~[5] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0023] [7] 상기 비실리콘 수지계 이형제가 왁스, 장쇄 알킬기 함유 화합물, 불소 화합물의 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [1] 또는 [6]에 기재된 이형 필름.
- [0024] [8] 상기 수지층 (B)의 불휘발 성분 중에 있어서의, 이형제의 함유량이 10~70질량%인, 상기 [1], [6] 또는 [7]에 기재된 이형 필름.
- [0025] [9] 상기 수지층 (B)가 입자를 실질적으로 함유하지 않는, 상기 [1] 및 [6]~[8] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0026] [10] 하기 평가 방법으로 측정된, 수지층 (A)의 상태(常態) 박리력이 5g/25mm 이하인, 상기 [1]~[9] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0027] <평가 방법>
- [0028] 상기 이형 필름의 수지층 (A) 면에 아크릴계 점착 테이프(Tesa제의 「No.7475」)를 첩부(貼付)한 후, 25mm \times 150mm의 사이즈로 커트하고, 실온에서 1시간 방치한다. 박리력은 인장 속도 0.3m/min의 조건 하에서 180 $^{\circ}$ 로 박리를 행한다.
- [0029] [11] 상기 수지층 (A) 또는 수지층 (B) 중 적어도 일방의 층과 상기 기재 필름의 사이에 언더코팅층을 구비하는, 상기 [1] 및 [6]~[10] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0030] [12] 상기 언더코팅층이 대전 방지층인, 상기 [11]에 기재된 이형 필름.
- [0031] [13] 상기 언더코팅층이 하기 화합물 (A)~(C)를 함유하는, 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 이형 필름.
- [0032] (A) 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물에, 다른 음이온 화합물에 의해 도핑된 중합체, 또는 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물 중에 음이온기를 가지고 자기 도프된 중합체
- [0033] (B) 폴리히드록시 화합물
- [0034] (C) 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 및 아크릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물
- [0035] [14] 상기 수지층 (A) 또는 수지층 (B) 중 적어도 일방의 표면의 표면 고유 저항률이 1 \times 10¹² Ω /□ 이하인, 상기 [1] 및 [6]~[13] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.

- [0036] [15] 상기 기재 필름이 폴리에스테르 필름인, 상기 [1]~[14] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0037] [16] 상기 폴리에스테르 필름이 3층 구성인, 상기 [15]에 기재된 이형 필름.
- [0038] [17] 이하의 방법으로 평가한 상기 수지층 (A)의 프레스 후 중박리화율이 100% 이하인, 상기 [1]~[16] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0039] <평가 방법>
- [0040] 상기 수지층 (A) 면에 아크릴계 점착 테이프(Tesa제의 「No.7475」)를 첩부한 후, 25mm×150mm의 사이즈로 커트하고, 실온에서 1시간 방치한다. 인장 속도 0.3m/min의 조건 하에서 180° 로 박리한 박리력을 (F1)이라고 한다.
- [0041] 다음에, 상기 수지층 (A) 면에 접촉하도록 적층하고, 온도 40℃, 습도 90%RH, 하중 1MPa로 20시간 프레스 처리를 행한다. 처리 후의 상기 수지층 (A) 면에, 아크릴계 점착 테이프(Tesa제의 「No.7475」)를 첩부한 후, 25mm×150mm의 사이즈로 커트하고, 실온에서 1시간 방치한다. 인장 속도 0.3m/min의 조건 하에서 180° 로 박리한 박리력을 (F2)라고 한다.
- [0042] 다음 식에 의해 프레스 후 중박리화율을 구한다.
- [0043] $\text{프레스 후 중박리화율(\%)} = (F2 - F1) / F1 \times 100$
- [0044] [18] 상기 수지층 (A) 면의 중심선 평균 거칠기(Ra(A))가 30nm 이하인, 상기 [1]~[17] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0045] [19] 상기 수지층 (B) 면의 중심선 평균 거칠기(Ra(B))가 60nm 이하인, 상기 [1] 또는 [6]~[18] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0046] [20] 상기 [1]~[19] 중 어느 것에 기재의 이형 필름과, 점착층을 개재하여, 다른 이형 필름을 구비한, 점착 시트.
- [0047] [21] 상기 점착층이 아크릴계 점착제 조성물로부터 형성되는, 상기 [20]에 기재된 점착 시트.
- [0048] [22] 상기 점착층의 탄성률(25℃)이 6.0MPa 이하인, 상기 [20] 또는 [21]에 기재된 점착 시트.
- [0049] [23] 상기 점착층이 2-에틸헥실아크릴레이트 및/또는 부틸아크릴레이트를 포함하는, 상기 [20]~[22] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.
- [0050] [24] 광학용 투명 점착 시트용인, 상기 [20]~[23] 중 어느 것에 기재된 점착 시트.
- [0051] [25] 디스플레이용인, 상기 [1]~[19] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0052] [26] 폴더블 디스플레이용인, 상기 [1]~[19] 중 어느 것에 기재된 이형 필름.
- [0053] [27] 상기 [20]~[23] 중 어느 것에 기재된 점착 시트에 있어서, 상기 다른 이형 필름을 벗긴 후, 노출되는 점착층 표면을 광학 부재에 접합(貼合)하는, 점착 시트의 사용 방법.
- [0054] [28] 상기 광학 부재가 편광판 또는 터치 센서인, 상기 [27]에 기재된 점착 시트의 사용 방법.

발명의 효과

- [0055] 본 발명의 이형 필름에 의하면, 각종의 점착제에 대하여 초경박리성을 실현하면서도, 블로킹에 의해 이형층의 박리 특성이 변화되기 어려운 이형 필름, 및 필름 적층체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 본 발명의 실시형태의 일례에 관하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 다음에 설명하는 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 임의로 변형하여 실시할 수 있다.

- [0057] <<<이형 필름>>

- [0058] 본 발명의 실시형태의 일례에 관련된 이형 필름(이하, 「본 이형 필름」이라고 하는 경우가 있다.)은, 기재 필름의 일방의 면에 수지층 (A)를 구비하고, 타방의 면에 수지층 (B)를 구비한 이형 필름이다. 이형 필름은, 권취된 롤 형상의 이형 필름(이형 필름 롤)으로 되어, 이형 필름 롤의 형태로 보관 등 되는 것이 좋다. 그 경우,

이형층 (A)는 몰의 내측 및 외측의 어느 측에 배치해도 된다.

- [0059] 본 이형 필름에 있어서, 일방의 면의 수지층 (A)는, 실리콘 수지계 이형제를 포함하는 것이 특징이다. 수지층 (A)의 두께는 0.2~2.0 μm 이고, 나노인텐터 장치를 이용하여 측정한, 수지층 (A)의 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 탄성률은 500MPa 이하인 것이 바람직하다. 또한, 다른 일방의 필름 표면의 수지층 (B)는, 비실리콘 수지계 이형제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0060] 이상의 구성을 가지는 이형 필름은, 롤 형상으로 되면, 수지층 (A)의 면이, 수지층 (B)의 면과 포개지지만, 그 때, 수지층 (B)에 의해 수지층 (A) 표면의 밀착에 의한 데미지를 경감하여, 블로킹을 억제하여, 보다 필름에 압력이 가해지는 몰의 하측 감김 부분에서의 수지층 (A)의 중박리화 및 표면의 외관의 악화를 막을 수 있다. 또한, 수지층 (A)는, 초경박리성을 실현하면서도, 입자를 실질적으로 함유하지 않음으로써 기재 필름에 대한 밀착성도 양호하고, 나아가서는 입자 탈락도 없기 때문에 점착 테이프 등으로의 이행성을 저감할 수도 있다.
- [0061] <<기재 필름>>
- [0062] 본 이형 필름에 있어서의 기재 필름은, 필름 형상을 나타내는 것이면, 그 재료를 특별히 한정하는 것은 아니다. 예를 들면, 종이재, 수지재, 금속재 등이어도 된다. 이들 중에서도, 기계적 강도 및 유연성의 관점에서, 수지재인 것이 바람직하다.
- [0063] 수지재의 기재 필름으로서, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드 등의 고분자를 막 형상으로 형성한 필름을 들 수 있다. 또한, 필름화가 가능하면, 이들 재료를 혼합한 것(폴리머 블렌드)이나 구성 단위를 복합화한 것(공중합체)이어도 상관없다.
- [0064] 상기 예시한 필름 중에서도, 내열성, 평면성, 광학 특성, 강도 등의 물성이 우수한 점에서, 폴리에스테르 필름인 것이 특히 바람직하다.
- [0065] <폴리에스테르 필름>
- [0066] 본 발명의 적층 필름을 구성하는 폴리에스테르 필름은 단층 구성이어도 다층 구성이어도 되고, 2층, 3층 구성 이외에도 본 발명의 요지를 넘어서지 않는 한, 4층 또는 그 이상의 다층이어도 되며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 있어서는, 적어도 3층 구성으로 이루어지는 폴리에스테르 필름인 것이 바람직하다. 또한, 폴리에스테르 필름으로서 2층 연신 폴리에스테르 필름이, 박막화나 치수 안정성의 점 등에서 바람직하다.
- [0067] 본 발명에 있어서 사용하는 폴리에스테르는, 호모 폴리에스테르여도 공중합 폴리에스테르여도 된다. 호모 폴리에스테르로 이루어지는 경우, 방향족 디카르본산과 지방족 글리콜을 중축합시켜 얻어지는 것이 바람직하다. 방향족 디카르본산으로서, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르본산 등을 들 수 있고, 지방족 글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 대표적인 폴리에스테르로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등이 예시된다. 한편, 공중합 폴리에스테르의 디카르본산 성분으로서, 이소프탈산, 프탈산, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 아디프산, 세바스산, 옥시카르본산(예를 들면, p-옥시벤조산 등) 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있고, 글리콜 성분으로서, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [0068] 공중합 폴리에스테르로 이루어지는 경우, 디카르본산 성분과, 글리콜 성분을 중축합시켜 얻어지는 것을 들 수 있다. 디카르본산 성분으로서, 이소프탈산, 프탈산, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 아디프산, 세바스산, 옥시카르본산(예를 들면, p-옥시벤조산 등) 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있고, 글리콜 성분으로서, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 4-시클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 공중합 폴리에스테르는, 디카르본산 성분과 글리콜 성분의 합계에 대하여, 30질량% 이하의 제 3 성분을 함유한 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0069] 또한, 주성분 수지란, 본 폴리에스테르 필름을 구성하는 수지 중에서 가장 질량 비율이 큰 수지의 의미이며, 본 폴리에스테르 필름을 구성하는 수지의 50질량% 이상, 또는 75질량% 이상, 또는 90질량% 이상, 또는 100질량%를 차지하는 경우이다.
- [0070] 상기 폴리에스테르 필름의 중합 촉매로서는, 특별히 제한은 없고, 종래 공지의 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 안티몬 화합물, 티탄 화합물, 게르마늄 화합물, 망간 화합물, 알루미늄 화합물, 마그네슘 화합물, 칼슘 화합물 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 촉매 활성이 높아, 소량으로 중합을 행하는 것이 가능하고, 필름 중에 잔류하는 금속량이 적어 필름의 휘도가 높아지는 점에서, 티탄 화합물이나 게르마늄 화합물이 바람직하다.

또한, 게르마늄 화합물은 고가인 점에서, 티탄 화합물이 더 바람직하다.

- [0071] 티탄 화합물을 이용한 폴리에스테르의 경우, 티탄 원소 함유량은, 바람직하게는 50ppm 이하, 보다 바람직하게는 1~20ppm, 더 바람직하게는 2~10ppm의 범위이다. 티탄 화합물의 함유량이 지나치게 많은 경우는, 폴리에스테르를 용융 압출하는 공정에서 폴리에스테르의 열화가 촉진되어 황색이 강한 필름이 되는 경우가 있다. 또한, 함유량이 지나치게 적은 경우는, 중합 효율이 나빠 비용 상승이나 충분한 강도를 갖는 필름이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0072] 또한, 티탄 화합물에 의한 폴리에스테르를 이용하는 경우, 용융 압출하는 공정에서의 열화 억제 목적으로, 티탄 화합물의 활성을 낮추기 위해 인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 인 화합물로서는, 폴리에스테르의 생산성이나 열 안정성을 고려하면 정인산(正磷酸)이 바람직하다. 인 원소 함유량은, 용융 압출하는 폴리에스테르 량에 대하여, 바람직하게는 1~300질량ppm, 보다 바람직하게는 3~200질량ppm, 더 바람직하게는 5~100질량ppm의 범위이다. 인 화합물의 함유량이 상기 상한값 이하이면, 겔화나 이물의 원인이 되는 일이 없고, 또한, 상기 하한값 이상이면, 티탄 화합물의 활성을 충분히 낮출 수 있고, 착색을 억제할 수 있어, 황색을 띠는 필름이 되는 일이 없다.
- [0073] 올리고머 성분의 석출량을 억제하기 위해, 올리고머 성분의 함유량이 적은 폴리에스테르를 원료로 하여 필름을 제조해도 된다. 올리고머 성분의 함유량이 적은 폴리에스테르의 제조 방법으로서, 여러 가지 공지의 방법을 이용할 수 있고, 예를 들면 폴리에스테르 제조 후에 고상(固相) 중합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0074] 또한, 폴리에스테르 필름을 3층 이상의 구성으로 하고, 폴리에스테르 필름의 최외층을, 올리고머 성분의 함유량이 적은 폴리에스테르 원료를 이용한 층으로 함으로써, 올리고머 성분의 석출량을 억제해도 된다. 또한, 폴리에스테르에는, 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응을 한 후에, 더 반응 온도를 높게 하여 감압 하에서 용해 중축합하여 얻어도 된다.
- [0075] 폴리에스테르 필름 중에는 필름의 내후성의 향상, 피착체(예를 들면 액정) 등의 열화 방지를 위해, 자외선 흡수제를 함유시키는 것도 가능하다. 자외선 흡수제는, 자외선을 흡수하는 화합물로서, 폴리에스테르 필름의 제조 공정에서 부가되는 열을 견딜 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0076] 자외선 흡수제로서는, 유기계 자외선 흡수제와 무기계 자외선 흡수제가 있지만, 투명성의 관점에서 유기계 자외선 흡수제가 바람직하다. 유기계 자외선 흡수제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 환상(環狀) 이미노에스테르계, 벤조트리아졸계, 벤조페논계 등을 들 수 있다. 내구성의 관점에서는 환상 이미노에스테르계, 벤조트리아졸계가 보다 바람직하다. 또한, 자외선 흡수제를 2종류 이상 병용하여 이용하는 것도 가능하다.
- [0077] 폴리에스테르 필름의 폴리에스테르층 중에는, 이활성(易滑性)의 부여 및 각 공정에서의 상처 발생 방지를 주된 목적으로 하여, 입자를 배합하는 것도 가능하다. 입자를 배합하는 경우, 배합하는 입자의 종류는, 이활성 부여 가능한 입자이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 구체예로서는, 예를 들면, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 인산칼슘, 인산마그네슘, 카올린, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화티탄 등의 무기 입자, 아크릴 수지, 스티렌 수지, 요소 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 벤조구아나민 수지 등의 유기 입자 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에스테르 제조 공정 중, 촉매 등의 금속 화합물의 일부를 침전, 미분산시킨 석출 입자를 이용할 수도 있다. 이들 중에서도 특히 소량으로 효과가 나오기 쉽다는 점에서 실리카 입자나 탄산칼슘 입자가 바람직하다.
- [0078] 또한, 입자의 평균 입경은, 바람직하게는 0.01~5 μ m의 범위, 보다 바람직하게는 0.03~4 μ m, 더 바람직하게는 0.05~3.0 μ m범위이다. 평균 입경이 상기 상한 이하이면, 필름의 헤이즈가 낮게 억제되고, 또한 필름의 슬라이딩성을 구비한 필름이 된다.
- [0079] 추가로 폴리에스테르 필름의 폴리에스테르층 중의 입자 함유량은, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.001~3질량%의 범위이고, 더 바람직하게는 0.01~1질량%, 특히 바람직하게는 0.05~0.5질량%이다. 입자가 없는 경우, 또는 적은 경우는, 필름의 투명성이 높아져 양호한 필름이 되지만, 슬라이딩성이 저하하는 것을 방지하기 위해, 도포층 중에 입자를 넣는 것에 의해 슬라이딩성을 향상시키는 등의 연구가 필요한 경우가 있다. 또한, 입자 함유량이 상기 상한값 이하이면, 헤이즈가 높아지는 일이 없어, 충분한 필름의 투명성을 확보할 수 있다.
- [0080] 사용하는 입자의 형상에 관해서도 특별히 한정되는 것은 아니고, 구상, 괴상(塊狀), 막대 형상, 편평 형상 등의 어느 것을 이용할 수도 있으며, 그 경도, 비중, 색 등에 관해서도 특별히 제한은 없다. 이러한 일련의 입자는,

필요에 따라 2종류 이상을 병용해도 된다.

- [0081] 폴리에스테르층 중에 입자를 첨가하는 방법으로서, 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 각 층을 구성하는 폴리에스테르를 제조하는 임의의 단계에 있어서 첨가할 수 있지만, 바람직하게는 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 종료 후, 첨가하는 것이 좋다.
- [0082] 폴리에스테르 필름은, 2층 이상의 다층 구성으로 해도 되지만, 3층 구성의 폴리에스테르 필름이 바람직하다. 3층 구성으로 하면, 후술하는 대로, 양 표면에 있어서의 폴리에스테르층(표층)에 입자를 함유시키고, 중간층에 있어서 입자를 함유시키지 않아도 된다. 따라서, 슬라이딩성이나 내블로킹성 등을 높이면서도, 폴리에스테르 필름의 투명성을 높일 수도 있다. 또한, 각 층을 구성하는 폴리에스테르는, 상기에서 설명한 대로이다.
- [0083] 또한, 폴리에스테르 필름이 2층 이상의 다층 구성인 경우, 이형층이 마련되는 면과는 반대측의 면(반이형면)에 있어서의 폴리에스테르층(전형적으로는, 이형층을 마련하지 않는 층의 폴리에스테르층) 중에 이용하는 입자의 평균 입경은, 1~6 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2~5 μm , 그 중에서도 특히 바람직하게는 3~5 μm 의 범위이다. 또한, 당해 폴리에스테르층에 있어서의 입자의 함유량은, 예를 들면, 0.03~1.0질량%, 바람직하게는 0.3~1.0질량%, 보다 바람직하게는 0.4~1.0질량%, 그 중에서도 특히 0.4~0.8질량%이 바람직하다. 상기 평균 입경 및 첨가량을 동시에 만족하는 것에 의해, 반이형면은, 최대 단면 높이(Rt)가 커지고, 적당한 요철 형상을 가져, 이형 필름은, 내블로킹 방지성과 이형성의 양립이 가능해진다.
- [0084] 또한, 폴리에스테르 필름이 단층으로 구성되는 경우에서도, 그 단층의 폴리에스테르층은, 내블로킹 방지성과 이형성의 관점에서, 입자를 함유하면 좋고, 그 입자의 평균 입경과 입자 첨가량의 범위를 상기와 같이 하면 된다.
- [0085] 2층 또는 그 이상의 폴리에스테르 필름에 있어서는, 이형층이 마련되는 면의 폴리에스테르층(표층)은, 입자를 함유해도 되고, 입자를 함유하지 않아도 되지만, 슬라이딩성 등의 관점에서, 입자를 함유하는 것이 바람직하다. 이형층이 마련되는 면의 폴리에스테르층(표층)에 있어서 입자 함유량(질량%)은, 이형층이 마련되는 면과는 반대측의 면(반이형면)의 폴리에스테르층에 있어서의 입자 함유량(질량%)보다 적은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이형층이 마련되는 면의 폴리에스테르층에 있어서의 입자 함유량(질량%)은, 바람직하게는 0.001~0.8질량%의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.01~0.5질량%, 더 바람직하게는 0.02~0.2질량%이다.
- [0086] 또한, 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름 중에는, 상술한 입자 이외에 필요에 따라 종래 공지의 자외선 흡수제, 산화 방지제, 대전 방지제, 열 안정제, 윤활제, 염료, 안료 등을 첨가할 수 있다.
- [0087] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 필름의 두께는, 필름으로서 제막(製膜) 가능한 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 10~300 μm , 보다 바람직하게는 15~200 μm , 더 바람직하게는 25~125 μm , 가장 바람직하게는 38~75 μm 이다.
- [0088] <폴리에스테르 필름의 제조 방법>
- [0089] 다음에 폴리에스테르 필름의 제조에 관하여 구체적으로 설명하지만, 이하의 제조에 전혀 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 2축 연신 폴리에스테르 필름을 제조하는 경우, 먼저 앞서 서술한 폴리에스테르 원료를, 압출기를 이용하여 다이로부터 용융 압출하고, 용융 시트를 냉각 롤로 냉각 고화하여 미연신 시트를 얻는다. 이 경우, 시트의 평면성을 향상시키기 위해 시트와 회전 냉각 드럼의 밀착성을 높이는 것이 바람직하고, 정전 인가 밀착법이나 액체 도포 밀착법이 바람직하게 채용된다. 다음에 얻어진 미연신 시트를 일방향으로 롤 또는 텐터 방식의 연신기에 의해 연신한다. 연신 온도는, 통상 70~120 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80~110 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 연신 배율은 통상 2.5~7배, 바람직하게는 3.0~6배이다. 이어서, 1단계의 연신 방향과 직교하는 방향으로, 통상 70~170 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 연신 배율은 통상 2.5~7배, 바람직하게는 3.0~6배로 연신한다. 계속해서 180~270 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 긴장 하 또는 30% 이내의 이완 하에서 열처리를 행하여, 이축 배향 필름을 얻는 방법을 들 수 있다. 상기의 연신에 있어서는, 1방향의 연신을 2단계 이상으로 행하는 방법을 채용할 수도 있다. 그 경우, 최종적으로 2방향의 연신 배율이 각각 상기 범위가 되도록 행하는 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 폴리에스테르 필름의 제조에 관해서는 동시 2축 연신법을 채용할 수도 있다. 동시 2축 연신법은, 상기의 미연신 시트를 통상 70~120 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 80~110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 온도 컨트롤된 상태로 기계 방향 및 폭 방향으로 동시에 연신하여 배향시키는 방법이며, 연신 배율로서는, 면적 배율로 통상 4~50배, 바람직하게는 7~35배, 보다 바람직하게는 10~25배이다. 그리고, 계속해서, 170~270 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 긴장 하 또는 30% 이내의 이완 하에서 열처리를 행하여, 연신 배향 필름을 얻는다. 상술한 연신 방식을 채용하는 동시 2축 연신 장치에 관해서는, 스크루 방식, 팬터그래프 방식, 리니어 구동 방식 등, 종래 공지의 연신 방식을 채용할 수 있다.

- [0091] <<수지층 (A)>>
- [0092] 다음에 본 발명에 있어서의 이형 필름을 구성하는 수지층 (A)의 형성에 관하여 설명한다.
- [0093] 수지층 (A)는, 경화형 실리콘 수지를 주성분 수지로 하는 수지층 (A) 조성물이 경화하여 이루어지는 층이며, 상기 기재 필름의 적어도 편면측에 배치된다. 수지층 (A)층은, 수지층 (A) 조성물이 경화하여 이루어지는 경화물을 함유하는 이형층이라고도 할 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 「주성분 수지」란, 본 수지층 (A) 조성물을 구성하는 수지 중에서 가장 질량 비율이 큰 수지의 의미이며, 본 수지층 (A) 조성물을 구성하는 수지의 50질량% 이상, 또는 75질량% 이상, 또는 90질량% 이상, 또는 100질량%를 차지하는 경우가 상정된다.
- [0095] 본 발명에 있어서의 수지층 (A)는, 경화형 실리콘 수지를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0096] 경화형 실리콘 수지로서는, 경화형 실리콘 수지를 주성분으로 하는 수지여도 되고, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 알키드 수지 등의 유기 수지와 그레이트 중합 등에 의한 변성 실리콘 등을 사용해도 된다. 또한 점착층이 실리콘 점착제 등인 경우는 플루오로실리콘 수지 등을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0097] 경화형 실리콘 수지의 종류로서는, 부가형·축합형 등의 열 경화형이나, 자외선 경화형 등의 전자선 경화형 등, 기존의 어느 경화 반응 타입에서도 이용할 수 있고, 또한 복수 종류의 경화형 실리콘 수지를 병용하여 사용해도 된다. 추가로 수지층 (A)를 형성할 때의 경화형 실리콘 수지의 도공 형태에도 특별히 제한은 없고, 유기 용제에 용해되어 있는 형태, 무용제의 형태, 수계 에멀전의 형태의 어느 것이어도 된다.
- [0098] 무용제형의 경화형 실리콘은, 용제에 희석하지 않고도 도공할 수 있는 점도의 실리콘이며, 짧은 폴리실록산쇄로 이루어져 있어, 비교적 저분자량의 실리콘 수지이다.
- [0099] 한편, 용제형의 경화형 실리콘이란, 용제에 희석하지 않으면 도공할 수 없을 정도로 점도가 높은 실리콘 수지이며, 무용제형의 경화형 실리콘에 비하면, 비교적 높은 분자량을 갖는 실리콘이다.
- [0100] 기재 필름에의 밀착성이 양호해지고, 또한, 코팅 불균일이 없는 균일한 코팅 외관, 또한, 수지층 (A)의 두께의 조정도 하기 쉽다는 관점에서, 용제형 경화형 실리콘인 것이 바람직하다.
- [0101] 본 발명에서 이용하는 실리콘 수지의 종류에는 제한은 없지만, 경박리성 특성 등 우수한 이형 특성의 관점에서 본 발명에 있어서는 알케닐기를 포함하는 경화형 실리콘 수지의 사용이 바람직하다. 알케닐기를 포함하는 경화형 실리콘 수지는, 디오르가노폴리실록산으로서, 하기 일반식(1)로 나타내어지는 것을 예시할 수 있다.
- [0102]
$$R_{(3-a)}X_aSiO-(RXSiO)_m-(R_2SiO)_n-SiX_aR_{(3-a)} \cdot \cdot \cdot (1)$$
- [0103] 일반식(1)에 있어서, R은 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, X는 알케닐기 함유의 유기기이다. a는 0~3의 정수로서 1이 바람직하고, m은 0 이상이지만, a=0의 경우, m은 2 이상이고, m 및 n은, 각각 $100 \leq m+n \leq 20000$ 을 만족하는 수이며, 또한 상기 식은 블록 공중합체를 의미하고 있는 것은 아니다. R은 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이며, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기 등을 들 수 있지만, 특히 메틸기, 페닐기가 바람직하다. X는 알케닐기 함유의 유기기로서 탄소수 2~10인 것이 바람직하고, 구체적으로는 비닐기, 알릴기, 헥세닐기, 옥테닐기, 아크릴로일프로필기, 아크릴로일메틸기, 메타크릴로일프로필기, 시클로헥세닐에틸기, 비닐옥시프로필기 등을 들 수 있지만, 특히 비닐기, 헥세닐기 등이 바람직하다. 구체적으로 예시하면, 분자쇄 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체(디메틸실록산 단위 96몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 4몰%), 분자쇄 양 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체(디메틸실록산 단위 97몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 3몰%), 분자쇄 양 말단 디메틸헥세닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체(디메틸실록산 단위 95몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 5몰%)를 들 수 있다.
- [0104] 다음에 알케닐기를 포함하는 경화형 실리콘 수지와 반응하여, 보다 강고한 실리콘 이형층을 형성하기 위해 필요한, SiH기를 함유하는 폴리오르가노실록산으로서, 1분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 2개, 바람직하게는 3개 이상 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산에서, 직쇄상, 분기상, 환상인 것 등을 사용할 수 있고, 하기 일반식(2)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있지만, 이러한 것에는 한정되지 않는다.
- [0105]
$$HbR_{(3-b)}^1SiO-(HR^1SiO)_x-(R^1_2SiO)_y-SiR_{(3-b)}^1H_b \cdot \cdot \cdot (2)$$

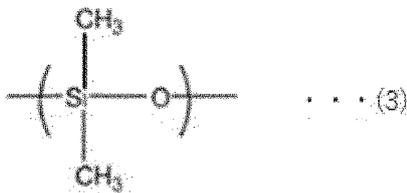
- [0106] 일반식(2)에 있어서, R¹은 탄소수 1~6의 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 1가 탄화수소기이다. b는 0~3의 정수, x, y는 각각 정수이다. 구체적으로 예시하면, 분자쇄 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자쇄 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 분자쇄 양 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자쇄 양 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체를 들 수 있다.
- [0107] 다음에 본 발명에 이용하는 것이 가능한 시판되고 있는 여러 가지 타입의 실리콘 수지의 구체예를 들면, 신에츠화학공업(주)제로서, KS-774, KS-775, KS-778, KS-779H, KS-847H, KS-856, X-62-2422, X-62-2461, X-62-1387, X-62-5039, X-62-5040, KNS-3051, X-62-1496, KNS320A, KNS316, X-62-1574A/B, X-62-7052, X-62-7028A/B, X-62-7619, X-62-7213, X-41-3035, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈제로서, YSR-3022, TPR-6700, TPR-6720, TPR-6721, TPR6500, TPR6501, UV9300, UV9425, XS56-A2775, XS56-A2982, UV9430, TPR6600, TPR6604, TPR6605, 도레이·다우코닝(주)제로서, SRX357, SRX211, SD7220, SD7292, LTC750A, LTC760A, LTC303E, SP7259, BY24-468C, SP7248S, BY24-452, DKQ3-202, DKQ3-203, DKQ3-204, DKQ3-205, DKQ3-210, 아사히카세이왓커실리콘주식회사제의 DEHESIVE 시리즈 중, DEHESIVE 636, 919, 920, 921, 924, 929 등이 예시되지만, 이러한 것에는 한정되지 않는다.
- [0108] 수지층(A)는 부가형의 반응을 촉진하는 백금계 촉매를 이용하는 것이 바람직하다. 본 성분으로서, 염화백금산, 염화백금산의 알코올 용액, 염화백금산과 올레핀의 착체, 염화백금산과 알케닐실록산의 착체 등의 백금계 화합물, 백금흑, 백금 담지 실리카, 백금 담지 활성탄이 예시된다.
- [0109] 수지층(A)에 있어서의 경화 촉매의 함유량은, 경화형 실리콘 수지에 대하여, 금속 환산량으로서, 0.5~500질량ppm인 것이 바람직하고, 그 중에서도 5질량ppm 이상이 보다 바람직하고, 그 중에서도 10질량ppm 이상인 것이 더 바람직하며, 또한, 300질량ppm 이하가 보다 바람직하고, 200질량ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 이형층 중의 백금계 촉매 함유량이 상기 하한값 이상이면, 충분한 박리력이 얻어지고, 경화 반응이 충분히 진행되어, 코팅면 형상의 악화 등의 문제를 발생시키는 일이 없다. 한편, 수지층(A) 중의 백금계 촉매 함유량이 상기 상한값 이하이면, 비용적으로 유리한 것에 더하여, 반응성이 높아져 겔 이물이 발생하는 등의 공정 상의 문제가 생기는 일이 없다.
- [0110] 또한, 부가형의 반응은 매우 반응성이 높기 때문에, 경우에 따라서는, 반응 억제제로서 아세틸렌알코올을 첨가하는 경우가 있다. 그 성분은 탄소-탄소 3중 결합과 수산기를 갖는 유기 화합물이지만, 바람직하게는, 3-메틸-1-부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 및 페닐부틴올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이다.
- [0111] 반응 제어제의 함유량은, 수지층(A) 조성물 합계량(불휘발 성분 기준) 100질량부당, 바람직하게는 0.001~5.0질량부, 보다 바람직하게는 0.01~2.0질량부, 더 바람직하게는 0.05~1.5질량부, 가장 바람직하게는 0.1~0.5질량부이다. 상기 범위 내로 함으로써, 반응 활성을 저하하는 일 없이, 경화형 실리콘 수지가 경화 저해를 받지 않아, 이형 필름의 경박리성을 담보할 수 있다.
- [0112] 이형 필름을 구성하는 수지층(A)에는, 가수분해·축합 반응 촉진을 목적으로 하여, 촉매를 병용하는 것이 가능하다. 촉매의 구체예로서는, 아세트산, 부티르산, 말레산, 구연산 등의 유기산류, 염산, 질산, 인산, 황산 등의 무기산류, 트리에틸아민 등의 염기성 화합물류, 테트라부틸티타네이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디옥테이트, 디부틸주석디올레이트, 디페닐주석디아세테이트, 디부틸주석옥사이드, 디부틸주석디메톡사이드, 디부틸비스(트리에톡시실록시)주석, 디부틸주석벤질말레이트 등의 유기 금속염류, KF, NH₄F 등의 불소 원소 함유 화합물 등을 들 수 있다. 상기 촉매는 단독으로 사용해도 되고 또는 2종류 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 특히 도막 내구성이 양호해지는 점에서 유기 금속염류가 바람직하다.
- [0113] 수지층(A)의 박리성 등을 조정하기 위해, 각종 박리 컨트롤제를 병용해도 된다. 박리력을 증박리화시키는 경우는, 일반적으로 오르가노폴리실록산 레진이나 실리카 입자, 증박리력의 실리콘종 등을 원하는 박리력을 얻기 위해 수지층(A)에 적당한 함유량 조정을 행한다.
- [0114] 시판되고 있는 증박리화제의 구체예를 들면, 신에츠화학공업(주)제 KS-3800, X-92-183, 도레이다우코닝(주)제 SD7292, BY24-843, BY24-4980이 예시된다.
- [0115] 박리력을 경박리화시키는 경우는, 저분자 실록산을 여러 가지 선택하고, 수지층(A)에 적당한 함유량 조정을 행하여, 실록산 이행 성분이 이형 성능을 발휘하도록 한다. 저분자 실록산 화합물의 예로서는, 헥사메틸시클로트리실록산, 옥타메틸시클로테트라실록산, 데카메틸시클로펜타실록산 등을 들 수 있다. 또한, 이들 저분자 환상

실록산의 다른 화합물로서는, 분자쇄 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산 올리고머; 분자쇄 양 말단 디메틸히드록시실록시기 봉쇄 디메틸실록산 올리고머 등이 있고, 필요에 따라 이들 화합물은 혼합하여 사용해도 된다.

[0116] 상기와 같이 수지층 (A) 조성물은, 필요에 따라, 경박리화제를 함유하고 있어도 되고, 하기 식(3)으로 나타내어지는 디메틸실록산 골격(DM) 및 하기 식(4)로 나타내어지는 메틸페닐실록산 골격(MP)을 갖는 실리콘 오일이 바람직하다. 경박리화제가 디메틸실록산 골격(DM) 및 메틸페닐실록산 골격(MP)을 가짐으로써, 접합하는 점착제층으로 이행해도, 점착층 내부에 침입하는 것이 가능해져, 점착력의 저하를 경감할 수 있다. 하기 식(3)으로 나타내어지는 디메틸실록산 골격(DM) 및 하기 식(4)로 나타내어지는 메틸페닐실록산 골격(MP)의 비율(DM:MP)은, 몰비로 98:2~70:30의 범위인 것이 바람직하고, 95:5~80:20의 범위인 것이 더 바람직하고, 92:8~85:15의 범위인 것이 특히 바람직하다. DM:PM을 상기 범위 내로 함으로써, 본 이형 필름의 박리성을 담보할 수 있다.

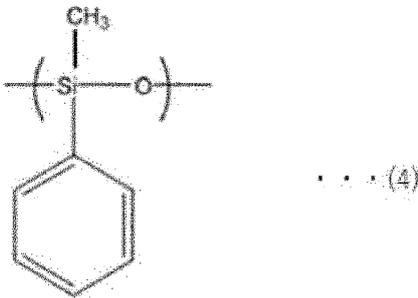
[0117] 또한, 경박리화제의 질량 평균 분자량은 1만 미만인 것이 바람직하다. 경박리화제의 질량 평균 분자량이 1만 미만이면 이행성 및 경박리성의 점에서 유리하다.

[0118] [화학식 3]



[0119] 디메틸실록산 골격 (DM)

[0120] [화학식 4]

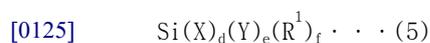


[0121] 메틸페닐실록산 골격 (MP)

[0122] 이들 저분자 실록산 화합물은, 이행 성분으로서 실리콘 수지 중에 통상 0.1~15.0질량%, 바람직하게는 0.5~10.0질량%, 더 바람직하게는 0.5~5.0질량% 함유함으로써 원하는 경박리를 달성할 수 있다. 0.1질량% 이상이면, 이행성 성분이 충분하기 때문에 이행성이 충분히 발휘되고, 저분자 실록산의 함유량이, 15.0질량% 이하이면, 이행성 성분이 과잉으로 석출되는 일이 없어, 공정 오염의 우려가 없다.

[0123] 수지층 (A) 조성물은, 필요에 따라, 희석 용제를 함유할 수 있다. 희석 용제로서는, 예를 들면, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류, 헥산, 헵탄, 이소옥탄 등의 지방족 탄화수소류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤(MEK), 이소부틸메틸케톤 등의 케톤류, 에탄올, 2-프로판올 등의 알코올류, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르 등의 에테르류 등을 들 수 있다. 이들은, 용해성, 도공성이나 비점(沸點) 등을 고려하여 단독 또는 복수 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0124] 또한, 수지층 (A)에는, 필름과의 도막 밀착성을 양호하게 하기 위해 하기 일반식(5)로 나타내어지는 유기 규소 화합물을 병용하는 것이 바람직하다.



[0126] [상기 식 중, X는 에폭시기, 메르캡토기, (메타)아크릴로일기, 알케닐기, 할로알킬기 및 아미노기로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 유기기, R¹은 1가 탄화수소기이고, 또한 탄소수 1~10인 것이며, Y는 가수분해성기이고,

d는 1 또는 2의 정수, e는 2 또는 3의 정수, f는 0 또는 1의 정수이고, d+e+f=4이다]

- [0127] 상기 일반식(5)로 나타내어지는 유기 규소 화합물은, 가수분해·축합 반응에 의해 실록산 결합을 형성할 수 있는 가수분해성기 Y를 2개 갖는 것(D단위원) 또는 3개 갖는 것(T단위원)을 사용할 수 있다.
- [0128] 일반식(5)에 있어서, 1가 탄화수소기 R¹은, 탄소수가 1~10인 것이고, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기가 바람직하다.
- [0129] 일반식(5)에 있어서, 가수분해성기 Y로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다. 즉, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 이소프로페녹시기, 아세톡시기, 부탄옥심기 및 아미노기 등이다. 이러한 가수분해성기는, 단독 또는 복수종을 사용해도 된다. 메톡시기 또는 에톡시기를 적용하면, 코팅제에 양호한 보존 안정성을 부여할 수 있고, 또한 적당한 가수분해성이 있기 때문에, 특히 바람직하다.
- [0130] 수지층 (A)에 함유하는 유기 규소 화합물의 구체예로서, 비닐트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ-메르캅토프로필트리메톡시실란, γ-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, 5-헥세닐트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디이소프로페녹시실란 등을 예시할 수 있다.
- [0131] 수지층 (A)는, 입자를 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 수지층 (A)에 입자를 실질적으로 함유하지 않음으로써, 박리 특성을 안정화하면서, 이행성을 낮출 수 있다. 또한, 실질적으로 함유하지 않는다면, 본 발명의 효과를 저해하지 않을 정도로 소량이면 수지층 (A)가 입자를 함유해도 되는 것을 의미하며, 예를 들면, 불가피하게 혼입되는 입자가 포함되어도 된다. 구체적인 본 수지층 (A)(A층)에 있어서의 입자의 함유량은, 불휘발 성분 기준으로, 예를 들면, 0.05질량% 미만, 바람직하게는 0.01질량% 미만, 보다 바람직하게는 0.0001질량% 미만이다. 또한, 불휘발 성분 기준의 본 수지층 (A) 조성물에 있어서의 입자의 함유량의 범위도, 상기 입자의 함유량과 동일하다.
- [0132] 추가로 본 발명의 주지를 손상하지 않는 범위에 있어서, 수지층 (A) 조성물에는 필요에 따라 소포제, 도포성 개량제, 증점제, 유기계 윤활제, 대전 방지제, 도전제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 발포제, 염료, 안료 등이 함유되어도 된다.
- [0133] 경화형 실리콘 수지의 수평균 분자량(Mn)은 9000 이상 350000 이하인 것이 바람직하다. 경화형 실리콘 수지의 수평균 분자량(Mn)을 상기 하한값 이상으로 하면, 이형 필름에 점착층을 적층했을 때, 저분자량의 실리콘 수지가 점착층으로 용출 내지 이행되는 양을 저감시킬 수 있고, 또한, 수지층 (A)를 두껍게 칠함으로써 경박리화 효과를 얻기 쉬워진다. 한편, 경화형 실리콘 수지의 수평균 분자량(Mn)을 상기 상한값 이하로 하면, 점도가 높아져 수지층 (A) 조성물의 유동성이 저하하는 것을 방지한다. 그 때문에, 수지층 (A) 조성물을 도포했을 때에, 줄무늬 형상의 코팅 불균일이 생기거나 하는 것을 방지하여, 수지층 (A) 표면을 평활하게 하기 쉬워진다.
- [0134] 이러한 관점에서, 경화형 실리콘 수지의 수평균 분자량(Mn)은, 9000 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 10000 이상인 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도 20000 이상이 더 바람직하고, 그 중에서도 특히 30000 이상인 것이 더 바람직하다. 한편, 350000 이하인 것이 바람직하고, 50000 이하인 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도 40000 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0135] 경화형 실리콘 수지의 질량 평균 분자량(Mw)은, 수평균 분자량과 마찬가지로의 관점에서, 10000~500000인 것이 바람직하고, 그 중에서도 20000 이상이 보다 바람직하고, 그 중에서도 50000 이상이 더 바람직하고, 그 중에서도 특히 80000 이상인 것이 바람직하며, 또한, 250000 이하인 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도 100000 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0136] 경화형 실리콘 수지는, 수평균 분자량(Mn)에 대한 질량 평균 분자량(Mw)의 비율(Mw/Mn)은, 바람직하게는 1.7~3.5, 보다 바람직하게는 1.9~3.0, 그 중에서도 2.0~3.0이 더 바람직하다. 이 범위를 만족함으로써, 가교 반응을 효율적으로 진행시키는 것을 기대할 수 있다.
- [0137] 또한, 수평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)은, 폴리스티렌 기준으로 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 의해 구한 값이며, 구체적인 측정 방법은, GPC 측정 장치를 사용하여, 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용한 검량선에 기초하여 수평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)을 구한다. 구체적으로는, 측정용의 시료 4mg을, 4mL의 THF에 용해하여 측정 용액으로 하고, 측정 용액 100 μL를 GPC 측정 장치에 주입하여 측정했다. 용리액에는 테트라히드로푸란(THF)을 사용했다. 분석에는 토소(주)제 「Ecosec8320」을 사용하

고, 가드 칼럼에는 토소(주)제 「TSKgel guardcolumn HXL-L」, 칼럼에는 토소(주)제 「TSKgel GMHXL」을 4개 연결하여 사용했다. 또한, 오븐의 온도는 40℃, THF 유량 1.0mL/분의 조건에서 분석을 행하고, 검출에는 RI를 이용했다.

- [0138] 경화형 실리콘 수지는, 2종류 이상의 경화형 실리콘 수지의 조합으로 이루어지는 것이어도 되고, 그 경우, 2종류 이상의 경화형 실리콘 수지의 수평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)의 평균이 상기 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 여기서 말하는 평균이란, 각 수지의 질량에 의해 가중치를 부여한 가중 평균이다. 또한, 경화형 실리콘 수지로서, 주제(主劑)와 실리콘 가교제를 사용하는 경우에는, 주제의 질량 평균 분자량(Mn), 수평균 분자량(Mw), Mw/Mn이 상기 범위 내이면 된다.
- [0139] 경화형 실리콘 수지는, n-헥탄 용매 희석으로 15질량%로 조정했을 때의 25℃에 있어서의 점도는, 바람직하게는 1~400mcps, 보다 바람직하게는 5~300mcps, 더 바람직하게는 10~200mcps이다.
- [0140] 경화형 실리콘 수지의 당해 점도가 1mcps 이상이면, 도포액의 적당한 점도에 의해 씨싱(cissing)이 억제되어, 시인성이 높은 균일한 코팅 외관이 얻어지기 때문에 바람직하고, 400mcps 이하이면, 수지층 (A) 조성물의 유동성을 유지할 수 있고, 수지층 (A) 조성물을 도포했을 때에, 줄무늬 형상의 코팅 불균일이 생기는 것을 억제할 수 있어, 수지층 (A) 표면을 평활하게 할 수 있다.
- [0141] 점도의 측정은, 경화형 실리콘 수지를 n-헥탄으로 15질량%로 용매 희석하고, 이 용액의 25℃에서의 점도를, E형 점도계(도키산교(주)제 「TVE-22L」)를 이용하여 측정했다.
- [0142] 경화형 실리콘 수지가, 실리콘 수지 중에 알케닐기를 갖는 경우, 알케닐기의 함유량은, 전체 실록산 성분량에 대하여 바람직하게는 0.4~2.5mol%, 보다 바람직하게는, 0.5~2.0mol%, 더 바람직하게는 0.5~1.5mol%이다. 이 범위를 만족함으로써, 알케닐기가 일정량 이상 함유되기 때문에 이형층이 충분히 경화하며, 반면에 알케닐기 양이 과잉이 되지 않음으로써, 공기 폭로 후의 박리력이 무거워지는 것을 방지할 수 있다.
- [0143] 경화형 실리콘 수지가, 실리콘 수지 중에 Si-H기를 갖는 경우, Si-H기의 함유량은, 전체 실록산 성분량에 대하여 바람직하게는 0.8~2.5mol%, 보다 바람직하게는 0.8~2.0mol%, 더 바람직하게는 1.0~2.0mol%이다. 이 범위를 만족함으로써, Si-H기가 일정량 이상 함유되기 때문에 이형층이 충분히 경화하며, 반면에 Si-H기 양이 과잉이 되지 않으므로써, 점착층과 반응하는 것이 방지되어, 이형 필름의 중박리화를 억제할 수 있다.
- [0144] 경화형 실리콘 수지는, 동일 구조 중에 실록산 결합으로 이루어지는 주쇄의 측쇄 및/또는 말단에 알케닐기 및 Si-H기(간단히 「H기」라고도 한다.)를 포함하고 있어도 된다. 그 경우, 알케닐기 및 Si-H기의 함유량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0145] 본 이형층 조성물에 있어서의 전체 실록산 성분의 함유량은, 예를 들면, ¹H-NMR에서 주쇄의 디메틸실록산 유닛과 그 이외의 유닛의 적분비로부터 측정할 수 있다. 또한, 비닐기 및 Si-H기의 함유량은, 실록산쇄에 결합되는 관능기 전량에 대한 비율을 나타내며, ¹H-NMR을 측정함으로써 평가할 수 있다. 단, 이러한 방법에 한정하는 것은 아니다.
- [0146] 수지층 (A)의 두께는, 초경박리화, 블로킹방지, 및 이행성의 증대 억제의 관점에서, 바람직하게는 0.2~2.0μm, 보다 바람직하게는 0.4~1.5μm, 더 바람직하게는 0.4~1.2μm, 가장 바람직하게는 0.4~1.0μm의 범위이다. 수지층 (A)의 두께가 0.2μm 미만이면, 후술하는 대로, 수지층 (A)의 탄성률을 소정의 범위로 해도, 수지층 (A)를 경박리화하는 것이 어렵다. 또한, 2.0μm보다 두껍게 하면, 수지층 (A) 성분이 점착 테이프 등으로 이행하는 이행성의 증대를 일으키는 경우나, 블로킹을 충분히 방지할 수 없는 경우가 있다.
- [0147] 수지층 (A)의 25℃에 있어서의 탄성률은, 바람직하게는 500MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 65~400MPa, 더 바람직하게는 80~300MPa이다. 이들 범위를 만족함으로써, 점착층에 대하여 양호한 박리성을 나타낼 수 있다. 또한, 수지층 (A)의 탄성률은, 사용하는 실리콘 수지의 종류, 수지층 (A)의 두께 등에 의해 조절할 수 있고, 예를 들면 수지층 (A)가 얇아지면, 탄성률이 높아지는 경향이 있다. 또한, 여기서 말하는 탄성률은, 나노인덴터에 의해 측정된 값이다.
- [0148] 수지층 (A)의 상태 박리력은, 바람직하게는 5g/25mm 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1~4g/25mm, 더 바람직하게는 0.5~3g/25mm의 범위이다. 상태 박리력이 5g/25mm 이하가 되면, 광학 부재의 대형화·박막화에 따라 탄성률이 낮아져 있는 점착층에 대해서도, 양호한 박리성을 나타낼 수 있다. 한편, 상태 박리력이 5g/25mm를 넘으면, 점착층으로부터 박리할 때에 박리 곤란이 되는 경우가 있어, 점착층의 변형이나 파단에 의해 이형 필름층으로

점착제층이 전사되어 버리는 경우가 있다.

- [0149] 수지층 (A)의 잔류 점착물은, 수지층 (A) 유래의 이행 성분이 첩합하는 점착 테이프 등으로 이행하는 이행성의 지표가 되는 것이다. 이행성이 큰 수지층 (A)에서는, 포갠 평가 필름에 많은 이행 성분이 부착되기 때문에, 그 평가 필름에 첩합하는 점착 테이프의 박리력이 작아지고, 잔류 점착물(%)도 저하한다. 그 때문에 잔류 점착물 (%)은 높은 것이 좋으며, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 85% 이상, 더 바람직하게는 90% 이상이다. 잔류 점착물이 80% 이상이면, 실사용 상, 문제가 없다고 생각해도 된다.
- [0150] 수지층 (A)의 프레스 후의 중박리화율은, 바람직하게는 100% 이하, 보다 바람직하게는 50% 이하, 더 바람직하게는 20% 이하이다. 프레스 후 중박리화율이 100% 이하이면, 본 이행 필름을 롤 형상으로 권취했을 때, 필름에 의해 압력이 가해지는 롤의 하측 감김 부분에서의 수지층 (A)의 중박리화가 작게 억제되어, 중박리화에 의한 문제를 발생시키지 않는다. 프레스 후의 중박리화율의 산정 방법은, 실시예에 기재된 대로이다.
- [0151] 수지층 (A)의 형성에 관해서는, 필름의 제막 공정 중에 필름 표면을 처리하는, 인라인 코팅에 의해 마련되도록 되고, 일단 제조한 필름 상에 계(系) 외에서 도포하는, 오프라인 코팅을 채용해도 되지만, 보다 바람직하게는 오프라인 코팅에 의해 형성되는 것이다.
- [0152] 필름에 수지층 (A)를 마련하는 방법으로서, 리버스 그라비아 코팅, 다이렉트 그라비아 코팅, 물 코팅, 다이 코팅, 바 코팅, 커튼 코팅 등, 종래 공지의 도공 방식을 이용할 수 있다.
- [0153] 본 발명에 있어서의 이행 필름을 구성하는 필름에는 미리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0154] 수지층 (A)를 형성할 때의 경화 조건에 관해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 오프라인 코팅에 의해 수지층 (A)를 마련하는 경우, 통상, 80℃ 이상에서 10초 이상, 바람직하게는 100~200℃에서 3~40초간, 보다 바람직하게는 120~190℃에서 3~40초간, 더 바람직하게는 150~180℃에서 3~40초간을 기준으로 하여 열처리를 행하는 것이 좋다.
- [0155] 또한, 필요에 따라 열처리와 자외선 조사 등의 활성 에너지선 조사를 병용해도 된다. 또한, 활성 에너지선 조사에 의한 경화를 위한 에너지원으로서, 공지의 장치, 에너지원을 이용할 수 있다. 예를 들면, 광원으로서, 퓨전(H) 램프, 메탈할라이드 램프, 고압 수은 램프(오존 발생 타입, 오존리스 타입), UV-LED 등이 예시된다.
- [0156] 활성 에너지선 조사로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 자외선 조사인 경우, 적산 광량 환산으로서, 10~3000mJ/cm², 바람직하게는 50~2000mJ/cm², 더 바람직하게는 100~1000mJ/cm²의 범위가 된다. 자외선 조사의 적산 광량 환산을 상기 범위 내로 함으로써, 수지층 (A)의 경화가 촉진되며, 반면에 과잉으로 지나치게 조사하지 않음으로써, 수지층 (A)가 파괴되지 않아 조사 후의 박리력이 무거워지는 것을 방지할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 이행 필름은, 수지층 (A) 또는 수지층 (B) 중 적어도 일방의 표면의 표면 고유 저항률이 $1 \times 10^{12} \Omega / \square$ 이하인 것이 바람직하다. 수지층 (A) 또는 수지층 (B)의 표면 고유 저항률이 낮을수록, 대전 방지성이 양호하여, 공정 내에서의 필름의 대전을 억제하여 이물 등의 부착을 방지할 수 있다.
- [0158] 상기 수지층 (A) 면의 중심선 평균 거칠기(Ra(A))는 30nm 이하인 것이 바람직하다. 중심선 평균 거칠기(Ra(A))가 30nm 이하인 것에 의해, 초경박리화가 가능해지므로, 바람직하다. (Ra(A))에 관하여, 더 바람직하게는 25nm 이하, 그 중에서도 특히 20nm 이하가 좋다. 한편, 하한값에 관해서는, 필름 취급성의 점에서, 5nm 이상이 좋다.
- [0159] <<수지층 (B)>>
- [0160] 본 발명에 있어서의 수지층 (B)에 관하여, 이하에 설명한다.
- [0161] 본 발명에 있어서의 이행 필름을 구성하는 수지층 (B)는, 기재 필름의 수지층 (A)를 마련한 면과는 반대의 표면에 마련되며, 비실리콘계 이형제를 포함하는 수지층 (B)이면 되고, 보다 바람직하게는, 비실리콘계 이형제를 포함하고, 또한 대전 방지 성능을 갖는 수지층 (B)이다.
- [0162] 수지층 (B)에 이용되는 비실리콘계 이형제는, 실리콘 화합물을 제외한 이형제이면 특별히 제한은 없어, 종래 공지의 이형제를 사용하는 것이 가능하고, 예를 들면, 장쇄 알킬기 함유 화합물, 불소 화합물, 왁스 등을 들 수 있다.
- [0163] 이들 중에서도 오염성이 적고, 블로킹 경감이 우수하다는 점에서는 장쇄 알킬 화합물이나 왁스가 바람직하며,

특히 블로킹 경감의 관점에서 장쇄 알킬 화합물이 보다 바람직하다. 이러한 이형제는 단독으로 이용해도 되고, 복수중 사용해도 된다.

- [0164] 실리콘 화합물이란, 분자 내에 실록산 결합을 갖는 화합물이며, 실록산 결합으로 이루어지는 주쇄의 측쇄 및/또는 말단에 각종의 관능기를 갖는 것도 포함된다. 예를 들면, 에테르기, 수산기, 아미노기, 에폭시기, 카르복산기, 불소 등의 할로겐기, 퍼플루오로알킬기, 탄화수소기(알킬기, 알케닐기, 아릴기, 각종 방향족기 등) 등을 들 수 있다. 수지층 (B)가 실리콘 화합물을 포함하는 경우는, 수지층 (A)와 강하게 블로킹하여, 수지층 (A)의 표면이 변형되는 등 하여 수지층 (A)의 박리 특성이 악화하기 때문에, 본 이형 필름에 있어서는 사용하는 것이 곤란하다.
- [0165] 장쇄 알킬기 함유 화합물이란, 탄소수가 통상 6 이상, 바람직하게는 8 이상, 더 바람직하게는 12 이상인 직쇄 또는 분기의 알킬기를 갖는 화합물이다. 알킬기로서는, 예를 들면, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 라우릴기, 옥타데실기, 베헤닐기 등을 들 수 있다. 알킬기를 갖는 화합물이란, 예를 들면, 각종의 장쇄 알킬기 함유 고분자 화합물, 장쇄 알킬기 함유 아민 화합물, 장쇄 알킬기 함유 에테르 화합물, 장쇄 알킬기 함유 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 내열성, 오염성을 고려하면 고분자 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 효과적으로 이형성을 얻을 수 있다는 관점에서, 장쇄 알킬기를 측쇄에 갖는 고분자 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0166] 장쇄 알킬기를 측쇄에 갖는 고분자 화합물이란, 반응성기를 갖는 고분자와, 당해 반응성기와 반응 가능한 알킬기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻을 수 있다. 상기 반응성기로서는, 예를 들면, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 산 무수물 등을 들 수 있다. 이러한 반응성기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌아민, 반응성기 함유 폴리에스테르 수지, 반응성기 함유 폴리(메타)아크릴 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 이형성이나 취급 용이성을 고려하면 폴리비닐알코올인 것이 바람직하다.
- [0167] 상기의 반응성기와 반응 가능한 알킬기를 갖는 화합물이란, 예를 들면, 헥실이소시아네이트, 옥틸이소시아네이트, 데실이소시아네이트, 라우릴이소시아네이트, 옥타데실이소시아네이트, 베헤닐이소시아네이트 등의 장쇄 알킬기 함유 이소시아네이트, 헥실클로라이드, 옥틸클로라이드, 데실클로라이드, 라우릴클로라이드, 옥타데실클로라이드, 베헤닐클로라이드 등의 장쇄 알킬기 함유 산 클로라이드, 장쇄 알킬기 함유 아민, 장쇄 알킬기 함유 알코올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 이형성이나 취급 용이성을 고려하면 장쇄 알킬기 함유 이소시아네이트가 바람직하고, 옥타데실이소시아네이트가 특히 바람직하다.
- [0168] 또한, 장쇄 알킬기를 측쇄에 갖는 고분자 화합물은, 장쇄 알킬(메타)아크릴레이트의 중합물이나 장쇄 알킬(메타)아크릴레이트와 다른 비닐기 함유 모노머와의 공중합에 의해 얻을 수도 있다. 장쇄 알킬(메타)아크릴레이트란, 예를 들면, 헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 베헤닐(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0169] 왁스란, 천연 왁스, 합성 왁스, 그들을 배합한 왁스 중에서 선택된 왁스이다. 천연 왁스란, 식물계 왁스, 동물계 왁스, 광물계 왁스, 석유 왁스이다. 식물계 왁스로서는, 칸텔릴라 왁스, 카르나우바 왁스, 라이스 왁스, 목랍, 호호바유 등을 들 수 있다. 동물계 왁스로서는, 밀랍, 라놀린, 고래 왁스 등을 들 수 있다. 광물계 왁스로서는 몬탄 왁스, 오조케라이트, 세레신 등을 들 수 있다. 석유 왁스로서는 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 페트로라툼 등을 들 수 있다. 합성 왁스로서는, 합성 탄화수소, 변성 왁스, 수소화 왁스, 지방산, 산 아미드, 아민, 이미드, 에스테르, 케톤 등을 들 수 있다. 합성 탄화수소로서는, 예를 들면, 피셔·트롭시 왁스(별명 사줄 왁스), 폴리에틸렌 왁스를 들 수 있고, 이 밖에 저분자량의 고분자(구체적으로는 점도 수평균 분자량 500 내지 20000의 고분자)인 이하의 폴리머, 즉, 폴리프로필렌, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜과 폴리프로필렌글리콜의 블록 또는 그래프트 결합체 등을 들 수 있다. 변성 왁스로서는 몬탄 왁스 유도체, 파라핀 왁스 유도체, 마이크로크리스탈린 왁스 유도체 등을 들 수 있다. 여기서의 유도체란, 정제, 산화, 에스테르화, 비누화 중 어느 처리, 또는 그들의 조합에 의해 얻어지는 화합물이다. 수소화 왁스로서는 경화 피마자유, 및 경화 피마자유 유도체를 들 수 있다.
- [0170] 상기 왁스 중에서도 특성이 안정된다는 관점에서, 합성 왁스가 바람직하고, 그 중에서도 폴리에틸렌 왁스가 보다 바람직하고, 산화 폴리에틸렌 왁스가 더 바람직하다. 합성 왁스의 수평균 분자량(Mn)으로서, 블로킹 등의 특성의 안정성, 취급성의 관점에서, 바람직하게는 500~30000, 보다 바람직하게는 1000~15000, 더 바람직하게는 2000~8000의 범위이다.
- [0171] 불소 화합물이란, 화합물 중에 불소 원자를 함유하고 있는 화합물이다. 인라인 코팅에 의한 도포 외관의 점에서 유기계 불소 화합물이 적합하게 이용되며, 예를 들면, 퍼플루오로알킬기 함유 화합물, 불소 원자를 함유하는

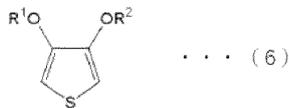
올레핀 화합물의 중합체, 플루오로벤젠 등의 방향족 불소 화합물 등을 들 수 있다. 이형성의 관점에서 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 추가로 불소 화합물에는 후술하는 바와 같은 장쇄 알킬 화합물을 함유하고 있는 화합물도 사용할 수 있다.

[0172] 퍼플루오로알킬기를 갖는 화합물이란, 예를 들면, 퍼플루오로알킬(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로알킬메틸(메타)아크릴레이트, 2-퍼플루오로알킬에틸(메타)아크릴레이트, 3-퍼플루오로알킬프로필(메타)아크릴레이트, 3-퍼플루오로알킬-1-메틸프로필(메타)아크릴레이트, 3-퍼플루오로알킬-2-프로펜일(메타)아크릴레이트 등의 퍼플루오로알킬기 함유 (메타)아크릴레이트나 그 중합물, 퍼플루오로알킬메틸비닐에테르, 2-퍼플루오로알킬에틸비닐에테르, 3-퍼플루오로프로필비닐에테르, 3-퍼플루오로알킬-1-메틸프로필비닐에테르, 3-퍼플루오로알킬-2-프로펜일비닐에테르 등의 퍼플루오로알킬기 함유 비닐에테르나 그 중합물 등을 들 수 있다. 내열성, 오염성을 고려하면 중합물인 것이 바람직하다. 중합물은 단일 화합물만이어도 복수 화합물의 중합물이어도 된다. 또한, 이형성의 관점에서 퍼플루오로알킬기는 탄소 원자수가 3~11인 것이 바람직하다. 추가로 후술하는 바와 같은 장쇄 알킬 화합물을 함유하고 있는 화합물과의 중합물이어도 된다. 또한, 기재와의 밀착성의 관점에서, 염화비닐과의 중합물인 것도 바람직하다.

[0173] 수지층 (B)의 형성에는, 이물 등의 부착을 방지한다는 관점에서, 대전 방지제를 함유하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물에, 다른 음이온 화합물에 의해 도핑된 중합체, 또는 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물 중에 음이온기를 가지고 자기 도핑된 중합체, 또는, 알킬술폰산 이온을 카운터 이온으로 하는 단량체를 성분으로서 포함하는 중합체 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 우수한 대전 방지 성능이 얻어지는 관점에서, 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0174] 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물로서는, 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물의 다른 음이온 화합물에 의해 도핑된 중합체, 또는, 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물 중에 음이온기를 가지고 자기 도핑된 중합체로서는, 예를 들면 하기 식(6) 또는 하기 식(7)의 화합물을, 폴리 음이온의 존재 하에서 중합하여 얻어지는 것이 예시된다.

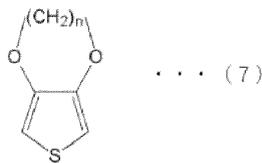
[0175] [화학식 5]



[0176]

[0177] 상기 식(6) 중, R¹ 및 R²는, 각각 독립하여, 수소 원자 또는 탄소수가 1~20인 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 등을 나타낸다.

[0178] [화학식 6]



[0179]

[0180] 상기 식(7) 중, n은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0181] 중합 시에 사용하는 폴리 음이온으로서, 예를 들면, 폴리(메타)아크릴산, 폴리말레산, 폴리스티렌술폰산, 폴리비닐술폰산 등이 예시된다. 이러한 중합체의 제조 방법으로서, 예를 들면 일본공개특허 특개평7-90060호 공보에 나타내어지는 바와 같은 방법을 채용할 수 있다.

[0182] 본 발명에 있어서는, 상기 식(7)의 화합물에 있어서 n이 2이고, 폴리 음이온으로서 폴리스티렌술폰산을 이용한 것이 적합하게 이용된다.

[0183] 또한 이러한 폴리 음이온이 산성인 경우, 일부 또는 전부가 중화되어 있어도 된다. 중화에 이용하는 염기로서는 암모니아, 유기 아민류, 알칼리 금속 수산화물이 바람직하다.

[0184] 알킬술폰산 이온을 카운터 이온으로 하는 단량체를 성분으로서 포함하는 중합체의 구체적인 예로서는, 예를 들면 하기 식(8)로 나타내어지는 구성 요소를 반복 단위로서 갖는 중합체를 들 수 있다. 이러한 단독 중합체나

트리멜리트산, 무수 프탈산, p-히드록시벤조산, 트리멜리트산 모노 칼륨염 및 그들의 에스테르 형성성 유도체를 이용할 수 있다. 다가 히드록시 화합물로서는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, p-크실릴렌글리콜, 비스페놀A-에틸렌글리콜 부가물, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌옥사이드글리콜, 디메틸올프로피온산, 글리세린, 트리메틸올프로판, 디메틸올에틸술폰산 나트륨, 디메틸올프로피온산 칼륨 등을 이용할 수 있다.

[0198] 폴리에스테르 수지는, 다가 카르본산과 다가 히드록시 화합물의 중축합물이다. 상기한 화합물 중에서, 다가 카르본산 및 다가 히드록시 화합물 각각을 적절히 1개 이상 선택하여, 상법(常法)의 중축합 반응에 의해 폴리에스테르 수지를 합성하면 된다. 또한, 폴리에스테르 수지는, 수분산체로 해도 되고, 그 경우, 폴리에스테르 수지에는 적절히 친수성 관능기 등을 도입해도 된다.

[0199] 우레탄 수지란, 우레탄 결합을 분자 내에 갖는 고분자 화합물이다. 통상 우레탄 수지는 폴리올과 이소시아네이트의 반응에 의해 작성된다. 폴리올로서는, 폴리카보네이트폴리올류, 폴리에스테르폴리올류, 폴리에테르폴리올류, 폴리올레핀폴리올류, 아크릴폴리올류를 들 수 있고, 이러한 화합물은 단독으로 이용해도, 복수종 이용해도 된다. 우레탄 수지는, 수분산체여도 되고, 그 경우, 예를 들면 폴리올에 적절히 친수성 관능기를 도입해도 된다.

[0200] 폴리카보네이트폴리올류는, 다가 알코올류와 카보네이트 화합물로부터, 탈알코올 반응에 의해 얻어진다. 다가 알코올류로서는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3,3-디메틸올헵탄 등을 들 수 있다. 카보네이트 화합물로서는, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트 등을 들 수 있고, 이들의 반응으로부터 얻어지는 폴리카보네이트계 폴리올류로서는, 예를 들면, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트 등을 들 수 있다.

[0201] 폴리에스테르폴리올류로서는, 다가 카르본산(말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 세바스산, 푸마르산, 말레산, 테레프탈산, 이소프탈산 등) 또는 그들의 산 무수물과 다가 알코올(에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2-메틸-2-프로필-1,3-프로판디올, 1,8-옥탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-헥실-1,3-프로판디올, 시클로헥산디올, 비스히드록시메틸시클로헥산, 디메탄올벤젠, 비스히드록시에톡시벤젠, 알킬디아카놀아민, 락톤디올 등)의 반응으로부터 얻어지는 것을 들 수 있다.

[0202] 폴리에테르폴리올류로서는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리헥사메틸렌에테르글리콜 등을 들 수 있다.

[0203] 각종의 기능층과의 밀착성을 향상시키기 위해, 상기 폴리올류 중에서도 폴리카보네이트폴리올류 및 폴리에스테르폴리올류가 더 적합하게 이용된다.

[0204] 우레탄 수지를 얻기 위해 사용되는 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 톨릴렌다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 메틸렌디페닐다이소시아네이트, 페닐렌다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트, 톨리던다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트, a, a, a', a'-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트 등의 방향환을 갖는 지방족 다이소시아네이트, 메틸렌다이소시아네이트, 프로필렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 메틸시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 이소프로필리렌디시클로헥실다이소시아네이트 등의 지환족 다이소시아네이트 등이 예시된다. 이들은 단독으로 이용해도, 복수종 병용해도 된다.

[0205] 우레탄 수지를 합성할 때에 쇠 연장제를 사용해도 되고, 쇠 연장제로서는, 이소시아네이트기와 반응하는 활성기를 2개 이상 갖는 것이면 특별히 제한은 없으며, 일반적으로는, 수산기 또는 아미노기를 2개 갖는 쇠 연장제를 주로 이용할 수 있다.

[0206] 수산기를 2개 갖는 쇠 연장제로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올 등의 지방족 글리콜, 크실릴렌글리콜, 비스히드록시에톡시벤젠 등의 방향족 글리콜, 네오펜틸글리콜히드록시피발레이트 등의 에스테르

르글리콜이라는 글리콜류를 들 수 있다. 또한, 아미노기를 2개 갖는 쇠 연장제로서는, 예를 들면, 툴릴렌디아민, 크실릴렌디아민, 디페닐메탄디아민 등의 방향족 디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥산디아민, 2,2-디메틸-1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-헵탄디아민, 트리메틸헥산디아민, 2-부틸-2-에틸-1,5-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민 등의 지방족 디아민, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 디시클로헥실메탄디아민, 이소프로필리덴시클로헥실-4,4'-디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-비스아미노메틸시클로헥산 등의 지환족 디아민 등을 들 수 있다.

[0207] 본 발명에 있어서의 우레탄 수지는, 용제를 매체로 하는 것이어도 되고, 바람직하게는 물을 매체로 하는 것이다. 우레탄 수지를 물에 분산 또는 용해시키기에는, 유화제를 이용하는 강제 유화형, 우레탄 수지 중에 친수성기를 도입하는 자기 유화형 또는 수용형(水溶型) 등이 있다. 특히, 우레탄 수지의 구조 중에 이온기를 도입하여 아이오노머화한 자기 유화 타입이, 액의 저장 안정성이나 얻어지는 도포층의 내수성, 투명성, 밀착성이 우수하여 바람직하다.

[0208] 또한, 도입하는 이온기로서는, 카르복실기, 술폰산, 인산, 포스폰산, 제 4 급 암모늄염 등, 여러 가지의 것을 들 수 있지만, 카르복실기가 바람직하다. 우레탄 수지에 카르복실기를 도입하는 방법으로서, 중합 반응의 각 단계 중에서 여러 가지 방법을 취할 수 있다. 예를 들면, 프레폴리머 합성 시에, 카르복실기를 갖는 수지를 공중합 성분으로서 이용하는 방법이나, 폴리올이나 폴리이소시아네이트, 쇠 연장제 등의 1성분으로서 카르복실기를 갖는 성분을 이용하는 방법이 있다. 특히, 카르복실기 함유 디올을 이용하여, 이 성분의 투입량에 따라 원하는 양의 카르복실기를 도입하는 방법이 바람직하다. 예를 들면, 우레탄 수지의 중합에 이용하는 디올에 대하여, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산, 비스-(2-히드록시에틸)프로피온산, 비스-(2-히드록시에틸)부탄산 등을 공중합시킬 수 있다. 또한 이 카르복실기는 암모니아, 아민, 알칼리 금속류, 무기 알칼리류 등으로 중화한 염의 형태로 하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 것은, 암모니아, 트리메틸아민, 트리에틸아민이다. 이러한 폴리우레탄 수지는, 도포 후의 건조 공정에 있어서 중화제가 제외된 카르복실기를, 다른 가교제에 의한 가교 반응점으로서 이용할 수 있다. 이에 의해, 도포 전의 액의 상태에서의 안정성이 우수한 것에 더하여, 얻어지는 도포층의 내구성, 내용제성, 내수성, 내블로킹성 등을 더 개선하는 것이 가능해진다.

[0209] 아크릴 수지는, 아크릴계, 메타크릴계의 모노머를 포함하는 중합성 모노머로 이루어지는 중합체이다. 이들은, 단독 중합체 또는 공중합체, 나아가서는 아크릴계, 메타크릴계의 모노머 이외의 중합성 모노머와의 공중합체 중 어느 것이어도 된다. 또한, 이들 중합체와 다른 폴리머(예를 들면 폴리에스테르, 폴리우레탄 등)와의 공중합체도 포함된다. 예를 들면, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체이다. 즉, 아크릴 수지는, 아크릴 변성 폴리에스테르 수지나, 아크릴 변성 폴리우레탄 수지여도 된다. 나아가서는, 폴리에스테르 용액, 또는 폴리에스테르 분산액 중에서 중합성 모노머를 중합하여 얻어진 폴리머(경우에 따라서는 폴리머의 혼합물)도 포함된다. 마찬가지로 폴리우레탄 용액, 폴리우레탄 분산액 중에서 중합성 모노머를 중합하여 얻어진 폴리머(경우에 따라서는 폴리머의 혼합물)도 포함된다. 마찬가지로 하여 그 밖의 폴리머 용액, 또는 분산액 중에서 중합성 모노머를 중합하여 얻어진 폴리머(경우에 따라서는 폴리머 혼합물)도 포함되며, 이들도 본 명세서에서는, 아크릴 변성 폴리에스테르 수지나, 아크릴 변성 폴리우레탄 수지로 한다. 또한, 아크릴 수지에 있어서 사용되는 상기한 폴리에스테르, 폴리우레탄은, 상기한 바인더 성분으로서의 폴리에스테르, 폴리우레탄으로서 예시된 것으로부터 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0210] 또한, 아크릴 수지는, 기재 필름과의 밀착성을 보다 향상시키기 위해, 히드록실기, 아미노기를 함유해도 된다.

[0211] 상기 중합성 모노머로서는, 특별히 한정은 하지 않으나, 대표적인 화합물로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 시트라콘산과 같은 각종 카르복실기 함유 모노머류, 및 그들의 염; 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 모노부틸히드록시푸마레이트, 모노부틸히드록시이타코네이트와 같은 각종의 수산기 함유 모노머류; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트와 같은 각종의 (메타)아크릴산 에스테르류; (메타)아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 또는 (메타)아크릴로니트릴 등과 같은 다양한 질소 함유 화합물; 스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 비닐톨루엔과 같은 각종 스티렌 유도체, 프로피온산 비닐과 같은 각종의 비닐 에스테르류; γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등의 여러 가지의 규소 함유 중합성 모노머류; 인 함유 비닐계 모노머류; 염화비닐, 염화비닐리덴과 같은 각종의 할로겐화 비닐류; 부타디엔과 같은 각종 공액 디엔류를 들 수 있다.

[0212] 수지층 (B)의 강도를 향상시키기 위해, 가교제를 병용하는 것도 가능하다. 가교제란 종래 공지된 재료를 사용

할 수 있고, 예를 들면, 옥사졸린 화합물, 에폭시 화합물, 멜라민 화합물, 이소시아네이트계 화합물, 카르보디이미드계 화합물, 유기 규소 화합물 등을 들 수 있다. 수지층 (B)의 강도를 높인다는 관점에 있어서는, 멜라민 화합물이 보다 바람직하다. 또한, 2종류 이상의 가교제를 병용하는 것도 가능하다.

- [0213] 본 이형 필름에 있어서의 수지층 (B)에는, 필름의 이활성을 향상시킬 목적으로, 입자를 함유할 수 있지만, 보다 바람직한 형태는 입자를 실질적으로 함유하지 않는 것이다. 수지층 (B)에 입자를 실질적으로 함유하지 않으므로써, 박리 특성을 안정화하면서, 이형 성분의 이형성을 낮출 수 있다.
- [0214] 또한, 실질적으로 함유하지 않는다면, 본 발명의 효과를 저해하지 않을 정도로 소량이면 수지층 (B)가 입자를 함유해도 되는 것을 의미하며, 예를 들면 불가피하게 혼입되는 입자가 포함되어도 된다. 구체적인 수지층 (B)에 있어서의 입자의 함유량은, 불휘발 성분 기준으로, 예를 들면, 0.05질량% 미만, 바람직하게는 0.01질량% 미만, 보다 바람직하게는 0.0001질량% 미만이다. 또한, 불휘발 성분 기준의 수지층 (B)에 있어서의 입자의 함유량의 범위도, 상기 입자의 함유량과 동일하다.
- [0215] 추가로 본 발명의 주지를 손상하지 않는 범위에 있어서, 수지층 (B)에는, 필요에 따라 소포제, 도포성 개량제, 증점제, 유기계 윤활제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 발포제, 염료, 안료 등을 함유해도 된다.
- [0216] 수지층 (B)에 있어서, 불휘발 성분 중에 있어서의 이형제의 함유량은 10~70질량%인 것이 바람직하다. 이형제의 함유량이 10질량% 이상이면, 양호한 블로킹 방지 성능이 얻어진다.
- [0217] 수지층 (B)에 있어서, 비실리콘계 이형제로서 장쇄 알킬기 함유 화합물을 사용하는 경우, 수지층 (B) 조성물 중의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 장쇄 알킬기 함유 화합물은 바람직하게는 5~90질량%, 보다 바람직하게는 10~70질량%, 더 바람직하게는 20~60질량%, 가장 바람직하게는 20~40질량%의 범위이다. 장쇄 알킬기 함유 화합물의 비율이 상기 범위이면, 양호한 블로킹 방지 성능이 얻어져, 블로킹에 의한 이형층의 박리 특성의 변화를 경감함으로써, 보다 필름에 압력이 가해지는 롤의 하측 감김 부분에서의 이형층의 중박리화를 크게 억제할 수 있다.
- [0218] 수지층 (B)에 있어서, 비실리콘계 이형제로서 왁스를 이용하는 경우, 수지층 (B) 중의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 왁스는 바람직하게는 5~90질량%, 보다 바람직하게는 10~80질량%, 더 바람직하고 25~70질량%의 범위이다. 왁스의 비율이 상기 범위이면, 양호한 블로킹 방지 성능이 얻어져, 블로킹에 의한 이형층의 박리 특성의 변화를 경감함으로써, 보다 필름에 압력이 걸리는 롤의 하측 감김 부분에서의 이형층의 중박리화를 크게 억제할 수 있다. 또한, 멜라민 화합물과 조합하여 이용한 경우에는, 중박리화가 진행되는 경우가 있다. 따라서, 왁스를 이용하는 경우에는, 가교제 등과의 조합에 주의할 필요가 있다. 한편, 장쇄 알킬기 함유 화합물은 이하와 같은 문제가 없어, 보다 바람직하다고 할 수 있다.
- [0219] 바람직한 조성물의 조합으로서, 장쇄 알킬기 함유 화합물과 멜라민 화합물, 장쇄 알킬기 함유 화합물과 옥사졸린 화합물, 장쇄 알킬기 함유 화합물과 멜라민 화합물과 옥사졸린 화합물, 왁스와 멜라민 화합물과 옥사졸린 화합물의 조합이 예시된다.
- [0220] 비실리콘계 이형제로서, 왁스가 장쇄 알킬기 함유 화합물보다, 가교제와의 조합에 따라서는, 중박리화율이 커지는 요인(추정)에 관해서는, 이하와 같이 생각할 수 있다.
- [0221] 왁스는 발수성 이외에도, 발유성을 갖는 특징을 가진다. 그에 의해, 조합하는 멜라민 화합물과의 상성(相性)이 나빠, 멜라민 화합물이 더 튕겨 내기 쉬운 상태가 된다.
- [0222] 한편, 본원발명의 중박리화율 평가는, 고온(40℃), 고습도(90%RH) 하에 있어서, 수분이 개재된 상태로 프레스 처리되기 때문에, 왁스와 멜라민 화합물을 조합한 수지층 (B) 표면에는 응집물이 생성되기 쉬워져, 반대면의 실리콘 이형층과의 접착성을 향상시킨 결과, 중박리화율이 커진 것으로 추찰된다.
- [0223] 상술과 같이, 종래의 비실리콘계 이형제에서는 주목하고 있지 않았던, 발유 효과에도 착목하여, 이형제를 선택하고, 수지층 (B)를 구비한, 이형 필름을 구성하고 있는 점에 본원발명의 특징이 있다.
- [0224] 수지층 (B)에 있어서, 대전 방지제로서 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물을 이용하는 경우, 수지층 (B)의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물은, 바람직하게는 5~50질량%, 보다 바람직하게는 5~40질량%, 더 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다. 상기 범위이면, 양호한 대전 방지성을 얻을 수 있다.
- [0225] 수지층 (B)에 있어서, 폴리히드록시 화합물은, 수지층 (B)의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 바람직

하계는 10~80질량%, 보다 바람직하게는 20~70질량%, 더 바람직하게는 30~65질량%의 범위이다. 상기 범위이면, 양호한 대전 방지성을 얻을 수 있다.

- [0226] 수지층 (B)의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 바인더 성분은 바람직하게는 5~50질량%, 보다 바람직하게는 5~40질량%, 더 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다. 바인더 성분의 비율이 상기 범위이면, 수지층 (B)의 강도가 양호해져, 블로킹을 경감할 수 있다.
- [0227] 수지층 (B)의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 가교제는, 바람직하게는 5~70질량%, 바람직하게는 10~60질량%, 더 바람직하게는 15~50질량%의 범위이다. 가교제의 비율이 상기 범위이면, 수지층 (B)의 강도가 양호해져, 블로킹을 경감할 수 있다.
- [0228] <수지층 (B)의 특성>
- [0229] 본 발명에 있어서의 수지층 (B)는, 이하의 특성을 가질 수 있다.
- [0230] 본 이형 필름에 있어서의, 수지층 (B) 표면의 거칠기(Ra(B))는, 20nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25~60nm, 보다 바람직하게는 30~55nm, 더 바람직하게는 38~50nm의 범위이다. 20nm 이상이면, 이형층을 마련한 후에 롤의 상태에서, 블로킹이 발생하기 어려워진다. 한편, 표면 거칠기가 60nm 이하이면, 본 이형 필름을 롤 형상으로 권취했을 때, 필름의 요철이 이형층에 전사되는 일이 없어, 이형층의 박리 특성이 유지된다.
- [0231] 수지층 (B)의 두께는, 바람직하게는 0.005~0.25 μ m, 보다 바람직하게는 0.008~0.15 μ m, 더 바람직하게는 0.01~0.10 μ m이다. 수지층 (B)의 두께를 0.25 μ m 이하로 함으로써, 본 이형 필름을 롤 형상으로 권취했을 때에 수지층 (B) 중의 비실리콘계 이형제 성분이 이형층으로 이행하는 것을 억제할 수 있고, 수지층 (B)의 두께가 0.005 μ m 이상이면, 양호한 블로킹 방지성을 부여할 수 있다. 또한, 수지층 (B) 중에는, 각종 화합물의 미반응물, 반응 후의 화합물, 또는 그들의 혼합물이 존재하고 있는 것으로 추측할 수 있다.
- [0232] 수지층 (B) 표면의 표면 고유 저항률은, 바람직하게는 $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 이하, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 이하, 더 바람직하게는 $1 \times 10^8 \Omega/\square$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이하이다. 표면 고유 저항률의 하한은 특별히 없지만, 대전 방지제의 비용을 감안하면 $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 수지층 (B)의 표면 고유 저항률이 낮을수록, 대전 방지성이 양호하여, 공정 내에서의 필름의 대전을 억제하여 이물 등의 부착을 방지할 수 있다.
- [0233] 수지층 (B)의 상태 박리력은, 바람직하게는 400~2000g/25mm, 보다 바람직하게는 400~1500g/25mm, 더 바람직하게는 400~1000g/25mm이다. 수지층 (B)의 상태 박리력을 2000g/25mm 이하로 함으로써, 양호한 블로킹 방지성을 부여할 수 있어, 본 이형 필름을 롤 형상으로 권취했을 때, 필름에 의해 압력이 가해지는 롤의 하측 감김 부분에서의 수지층 (A)의 중박리화를 억제할 수 있다.
- [0234] 수지층 (B)의 표면 자유 에너지는, 바람직하게는 50mN/m 이하, 보다 바람직하게는 40mN/m 이하, 더 바람직하게는 30mN/m 이하이다. 수지층의 표면 자유 에너지를 50mN/m 이하로 함으로써, 양호한 블로킹 방지성을 부여할 수 있어, 본 이형 필름을 롤 형상으로 권취했을 때, 필름에 의해 압력이 가해지는 롤의 하측 감김 부분에서의 이형층 (A)의 중박리화를 억제할 수 있다. 표면 자유 에너지의 상세는, 실시예에 기재된 대로이다.
- [0235] 수지층 (B)의 25℃에 있어서의 탄성률은, 500MPa 이상인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 탄성률은, 나노인덴터에 의해 측정된 값이다. 탄성률이 500MPa 이상이면, 본 이형 필름을 롤 형상으로 권취했을 때, 필름에 의해 압력이 가해지는 롤의 하측 감김 부분에서도 수지층 (A)의 중박리화가 생기지 않는다.
- [0236] <언더코팅층>
- [0237] 본 이형 필름은, 수지층 (A) 또는 수지층 (B) 중 적어도 일방의 층과 기재 필름의 사이에 언더코팅층을 구비하는 것이 바람직하다. 언더코팅층은, 수지층 (A)와 기재 필름의 사이, 또는 수지층 (B)와 기재 필름의 사이 중 어느 것에 구비하고 있어도 되고, 또한 양방에 구비하고 있어도 된다.
- [0238] 언더코팅층은, 필름과 수지층 (A) 또는 수지층 (B)의 밀착성을 향상시킬 목적으로 이용될 뿐만 아니라, 이형 필름에 각종의 기능을 부여하는 목적으로 이용된다. 언더코팅층으로서, 예를 들면, 수지층 (A) 상에 마련된 점착제층 등의 기능층을 박리하는 공정에 있어서의 박리 대전을 억제하여, 이물 등의 부착을 방지하기 위한 대전 방지 성능, 고온 장시간으로 열처리를 행하는 경우에, 폴리에스테르 필름으로부터의 올리고머의 석출을 밀봉하는 올리고머 밀봉 성능 등을 들 수 있다. 본 이형 필름에 있어서, 대전 방지 성능을 갖는 언더코팅층인 것이

바람직하다. 또한, 상기 언더코팅층은, 단층이어도, 2층 이상의 구성이어도 상관없다.

- [0239] 대전 방지 성능을 갖는 언더코팅층에는, 대전 방지제로서, 예를 들면 상기 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물에, 다른 음이온 화합물에 의해 도핑된 중합체, 또는 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물 중에 음이온기를 가지고 자기 도핑된 중합체, 또는, 알킬술폰산 이온을 카운터 이온으로 하는 단량체를 성분으로서 포함하는 중합체를 이용할 수 있다.
- [0240] 또한, 본 이형 필름에 있어서는, 양호한 대전 방지 성능을 갖는 관점에서, 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물을 함유하는 언더코팅층인 것이 보다 바람직하다.
- [0241] 대전 방지 성능을 갖는 언더코팅층의 형성에는, 대전 방지 성능을 양호하게 할 목적으로, 상기 일반식(9)로 나타내어지는 폴리글리세린, 및 폴리글리세린에의 알킬렌옥사이드 부가물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 또는 그 유도체를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0242] 대전 방지 성능을 갖는 언더코팅층은, 바인더 성분을 함유해도 된다. 바인더로서는, 종래 공지된 각종의 폴리머, 예를 들면 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 폴리비닐알코올 수지 등을 사용할 수 있다. 언더코팅층의 투명성, 대전 방지성 향상의 관점에서, 우레탄 수지가 바람직하다.
- [0243] 언더코팅층의 강도를 향상시키기 위해, 가교제를 병용하는 것도 가능하다. 가교제란 종래 공지된 재료를 사용할 수 있고, 예를 들면, 옥사졸린 화합물, 에폭시 화합물, 멜라민 화합물, 이소시아네이트계 화합물, 카르보디이미드계 화합물, 유기 규소 화합물 등을 들 수 있다. 언더코팅층의 강도를 높인다는 관점에 있어서는, 멜라민 화합물이 보다 바람직하다. 2종류 이상의 가교제를 병용하는 것도 가능하다.
- [0244] 언더코팅층에 있어서, 대전 방지제로서 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물을 이용하는 경우, 언더코팅층의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어지는 화합물은, 바람직하게는 5~50질량%, 보다 바람직하게는 5~40질량%, 더 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다. 상기 범위이면, 양호한 대전 방지성을 얻을 수 있다.
- [0245] 언더코팅층에 있어서, 폴리글리세린, 및 폴리글리세린에의 알킬렌옥사이드 부가물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 또는 그 유도체는, 언더코팅층의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 바람직하게는 10~80질량%, 보다 바람직하게는 20~70질량%, 더 바람직하게는 30~65질량%의 범위이다. 상기 범위이면, 양호한 대전 방지성을 얻을 수 있다.
- [0246] 언더코팅층의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 바인더 성분은 바람직하게는 5~50질량%, 보다 바람직하게는 5~40질량%, 더 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다. 바인더 성분의 비율이 상기 범위이면, 언더코팅층의 강도가 양호해져, 대전 방지성을 양호하게 할 수 있다.
- [0247] 언더코팅층의 전체 불휘발 성분에서 차지하는 비율로서, 가교제는, 바람직하게는 5~70질량%, 바람직하게는 10~60질량%, 더 바람직하게는 15~50질량%의 범위이다. 가교제의 비율이 상기 범위이면, 언더코팅층의 강도가 양호해져, 블로킹을 경감할 수 있다.
- [0248] 올리고머 밀봉 성능을 갖는 언더코팅층에는, 알루미늄, 티탄, 지르코늄으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 유기 화합물을 함유하는 올리고머 밀봉성을 갖는 언더코팅층을 마련해도 된다.
- [0249] 올리고머 밀봉성을 갖는 언더코팅층은, 기재 필름의 위에 직접 마련되어도 되고, 상기 대전 방지성을 갖는 언더코팅층의 위에 마련되어도 된다.
- [0250] 또한, 언더코팅층 중에는, 수지 조성물의 각종 화합물의 미반응물, 반응 후의 화합물, 또는 그들의 혼합물이 존재하고 있는 것으로 추측할 수 있다.
- [0251] <언더코팅층의 특성>
- [0252] 대전 방지 성능을 갖는 언더코팅층의 두께는, 바람직하게는 0.005 μm 이상 0.25 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.008 μm 이상 0.15 μm 이하, 더 바람직하게는 0.01 μm 이상 0.10 μm 이하이다. 언더코팅층의 두께가 상기의 범위 내이면, 양호한 대전 방지성을 부여할 수 있다.
- [0253] 대전 방지 성능을 갖는 언더코팅층 표면의 표면 고유 저항률은, 바람직하게는 $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 이하, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 이하, 더 바람직하게는 $1 \times 10^8 \Omega/\square$ 이하, 가장 바람직하게는 $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 이하이다. 표면

고유 저항률의 하한은 특별히 없지만, 대전 방지제의 비용을 감안하면 $1 \times 10^4 \Omega/\square$ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 수지층 (B)의 표면 고유 저항률이 낮을수록, 대전 방지성이 양호하여, 공정 내에서의 필름의 대전을 억제하여 이물 등의 부착을 방지할 수 있다.

- [0254] <수지층 (B) 및 언더코팅층의 형성 방법>
- [0255] 다음에 수지층 (B) 및 언더코팅층의 형성 방법에 관하여 설명한다.
- [0256] 수지층 (B) 및 언더코팅층의 형성은, 도공액을 필름에 코팅하는 것에 의해 마련되며, 필름 제조 공정 내에서 행하는 인라인 코팅에 의해 마련되어도 되고, 또한, 일단 제조한 필름 상에 계 외에서 도포하는, 이른바 오프라인 코팅을 채용해도 된다. 보다 바람직하게는 인라인 코팅이다.
- [0257] 인라인 코팅은, 폴리에스테르 필름 제조의 공정 내에서 코팅을 행하는 방법이며, 구체적으로는, 폴리에스테르를 용융 압출하고 나서 연신 후 열 고정하여 감아 올릴 때까지의 임의의 단계에서 코팅을 행하는 방법이다. 통상은, 용융, 급랭하여 얻어지는 미연신 시트, 연신된 1축 연신 필름, 열 고정 전의 2축 연신 필름, 열 고정 후이고 감아 올리기 전의 필름 중 어느 것에 코팅한다.
- [0258] 이하에 한정하는 것은 아니지만, 예를 들면 축차 2축 연신에 있어서는, 특히 길이 방향(세로 방향)으로 연신된 1축 연신 필름에 코팅한 후에 가로 방향으로 연신하는 방법이 우수하다. 이러한 방법에 의하면, 제막과 수지층 (B)의 형성을 동시에 행할 수 있기 때문에 제조 비용 상의 메리트가 있고, 또한, 코팅 후에 연신을 행하기 때문에, 수지층 (B)의 두께를 연신 배율에 의해 변화시킬 수도 있어, 오프라인 코팅 필름에 비해, 박막 코팅을 보다 용이하게 행할 수 있다. 또한, 연신 전에 필름 상에 수지층 (B)를 마련하는 것에 의해, 수지층 (B)를 폴리에스테르 필름과 함께 연신할 수 있고, 그에 의해 수지층 (B)를 폴리에스테르 필름에 강고하게 밀착시킬 수 있다.
- [0259] 또한, 2축 연신 폴리에스테르 필름의 제조에 있어서, 클립 등에 의해 필름 단부를 파지하면서 연신함으로써, 필름을 세로 및 가로 방향으로 구속할 수 있어, 열 고정 공정에 있어서, 주름 등이 생기지 않고 평면성을 유지한 채 고온을 걸 수 있다. 그 때문에, 도포 후에 실시되는 열처리를 다른 방법에서는 달성되지 않는 고온으로 할 수 있기 때문에, 오프라인 코팅과 비교하여 수지층 (B) 및 언더코팅층의 경화가 보다 진행되어, 더 강고한 도막을 만들 수 있다.
- [0260] 인라인 코팅에 의해 수지층 (B)를 마련하는 경우는, 상술한 일련의 화합물을 수용액 또는 수분산체로 하여, 고형분 농도(전체 불휘발 성분)가 0.1~50질량% 정도를 기준으로 조정된 수지층 (B) 조성물을 폴리에스테르 필름 상에 도포하는 요령으로 기재 필름을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0261] 필름에 수지층 (B) 조성물, 또는 언더코팅층 조성물을 도포하는 방법으로서, 예를 들면, 에어 닥터 코팅, 블레이드 코팅, 로드 코팅, 바 코팅, 나이프 코팅, 스퀴즈 코팅, 함침 코팅, 리버스 롤 코팅, 트랜스퍼 롤 코팅, 그라비아 코팅, 키스 롤 코팅, 캐스트 코팅, 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 캘린더 코팅, 압출 코팅 등 종래 공지의 도포 방법을 이용할 수 있다.
- [0262] 필름 상에 수지층 (B) 및 언더코팅층을 형성할 때의 건조 및 경화 조건에 관해서는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 인라인 코팅에 의해 수지층 (B)를 마련하는 경우, 바람직하게는, 70~270℃에서 3~200초간, 보다 바람직하게는 100~260℃, 더 바람직하게는 110~250℃에서, 10~100초를 기준으로 하여 열처리를 행하는 것이 좋다.
- [0263] 한편, 예를 들면, 오프라인 코팅에 의해 수지층 (B)를 마련하는 경우, 바람직하게는, 80~200℃에서 3~40초간, 보다 바람직하게는 100~180℃에서 3~40초간을 기준으로 하여 열처리를 행하는 것이 좋다.
- [0264] 오프라인 코팅 또는 인라인 코팅에 상관없이, 필요에 따라 열처리와 자외선 조사 등의 활성화 에너지 조사 조사를 병용해도 된다. 본 발명에 있어서의 이형 필름을 구성하는 필름에는 미리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0265] <<이형 필름의 적층 구성>>
- [0266] 본 발명에 있어서의 이형 필름은, 적층 구성으로 해도 되고, 바람직한 형태로서는, 본 이형 필름의 수지층 (A)층의 면에 점착층을 적층한 형태를 들 수 있다. 보다 바람직한 형태로서는, 본 이형 필름을 제 1 이형 필름으로 하고, 본 이형 필름의 수지층 (A)층에 점착층, 본 이형 필름의 수지층 (A)가 첩합된 점착층의 타방의 면에 본 이형 필름과는 박리력이 상이한 이형 필름을 제 2 이형 필름으로 하여, 첩합된 것을 들 수 있다. 더 바람직한 형태로서는, 점착층이 광학용 투명 점착 시트(OCA)이고, 본 이형 필름을 박리력이 가벼운 층의 이형 필름으로서 사용·첩합된 것을 들 수 있다. 또한, 점착층은, 단층이어도, 2층 이상의 구성이어도 된다.

- [0267] 또한, 상기 「본 이형 필름과는 박리력이 상이한 이형 필름」이란, 실시예에 기재된 대로 측정 방법으로 평가한 이형 필름의 박리력이 본 이형 필름의 수지층 (A)층의 박리력과는 상이한 것을 의미한다. 또한, 본 이형 필름과는 박리력이 상이한 이형 필름으로서, 본 이형 필름의 수지층 (A)의 박리력보다 큰 것이 바람직하며, 구체적으로는, 박리력이 1.5~10배인 것이 바람직하고, 1.5~8배인 것이 보다 바람직하고, 1.5~6배 정도인 것이 더 바람직하다. 상기 박리력을 만족함으로써, 본 이형 필름의 수지층 (A)가 본래 박리할 필요가 없는 장면에서 박리되는 문제를 저감할 수 있다.
- [0268] <점착층>
- [0269] 점착층에 관하여, 이하에 설명한다.
- [0270] 점착층은, 점착제 조성물로 이루어지는 층이며, 아크릴계 수지를 주성분 수지로 하는 아크릴계 점착제 조성물이어도, 고무를 주성분으로 하는 고무계 점착제 조성물이어도, 우레탄계 수지를 주성분으로 하는 우레탄계 점착제 조성물이어도, 실리콘 수지를 주성분으로 하는 실리콘계 점착제 조성물이어도 된다. 그 중에서도, 점착제 조성물은, 점착력과 박리력을 밸런스 좋게 조정할 수 있고, 또한, 저렴한 점에서, 아크릴계 수지를 주성분으로 하는 아크릴계 점착제 조성물이 바람직하다.
- [0271] 또한, 상기 「주성분 수지」란, 점착제 조성물을 구성하는 수지 중에서도 가장 질량 비율이 높은 수지를 의미한다. 예를 들면, 점착제 조성물을 구성하는 수지 전량의 50질량% 이상, 바람직하게는 60질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상을 차지하는 성분을 의미한다. 또한, 상한으로서는 100질량%이지만, 통상 99.99질량%이다.
- [0272] (아크릴계 수지)
- [0273] 점착제 조성물의 주성분 수지인 아크릴계 수지로서는, (메타)아크릴계 중합체를 들 수 있다.
- [0274] (메타)아크릴계 중합체는, (메타)아크릴산 알킬에스테르를 주된 구성 단위로 하는 중합체이다. (메타)아크릴산 알킬에스테르로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 n-프로필, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 sec-부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 n-펜틸, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐, (메타)아크릴산 4-t-부틸시클로헥실, (메타)아크릴산 트리시클로데카닐, (메타)아크릴산 디시클로펜타닐, (메타)아크릴산 아다만틸 등을 들 수 있다. 이들은 1종만으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, (메타)아크릴계 중합체를 구성하는 다른 (메타)아크릴레이트와의 상용성, 경화 수지층 (B)의 내열성의 점에서, (메타)아크릴산 메틸이 바람직하다. (메타)아크릴계 중합체를 형성하는 단량체 중에 있어서의 (메타)아크릴산 알킬에스테르의 함유 비율은, 예를 들면 50질량% 이상이지만, 바람직하게는 60~99.99질량%, 보다 바람직하게는 75~98.9질량%, 더 바람직하게는 87~97.8질량%이다. 또한, (메타)아크릴계 중합체는 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 가지는 것이어도 된다.
- [0275] (메타)아크릴계 중합체는, 유리 전이 온도, 기계 물성, 상용성 등을 양호하게 하는 것을 목적으로 하여, (메타)아크릴산 알킬에스테르 이외의 (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴산, 그 밖의 비닐기를 갖는 화합물을 공중합할 수 있다.
- [0276] 공중합 성분으로서 사용할 수 있는 상기 (메타)아크릴산 알킬에스테르 이외의 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 후술하는 (메타)아크릴산 히드록시알킬, (메타)아크릴산 메톡시메틸, (메타)아크릴산 메톡시에틸, (메타)아크릴산 에톡시메틸, (메타)아크릴산 에톡시에틸 등의 (메타)아크릴산 알콕시알킬에스테르, (메타)아크릴산 페닐, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산 글리시딜, (메타)아크릴산 γ -부티로락톤 등을 들 수 있다.
- [0277] 상기 비닐기를 갖는 화합물로서는, 디메틸아크릴아미드, 히드록시에틸아크릴아미드, 디메틸아미노프로필아크릴아미드 등의 아크릴아미드계 화합물, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메톡시스티렌 등의 스티렌계 화합물, 무수 말레산 등을 들 수 있다.
- [0278] 또한, 이들 이외의 후술하는 (a1) 성분, (a2) 성분도 적절히 사용할 수 있다.
- [0279] 본 발명에 있어서, (메타)아크릴계 중합체를 구성하는 단량체는, (메타)아크릴산 알킬에스테르에 더하여, 공중합 성분으로서, 후술하는 가교제와의 반응점이 되는 점에서 아크릴 모노머 (a1)을 함유해도 된다.
- [0280] 아크릴 모노머 (a1)은, 그 밖의 공중합 성분과 공중합되어 아크릴계 수지가 되었을 때에, 가교 구조의 반응점이 되는 것이며, 후술하는 가교제의 함유하는 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 함유하는 모노머를 이용하면

된다. 이와 같은 아크릴 모노머 (a1)로서는, 예를 들면, 수산기 함유 모노머, 아미노기 함유 모노머, 아세트아세틸기 함유 모노머, 이소시아네이트기 함유 모노머, 글리시딜기 함유 모노머 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 가교제와 효율적으로 가교 반응이 가능한 점에서 수산기 함유 모노머가 바람직하게 이용된다. 아크릴 모노머 (a1)은 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 이용해도 된다.

[0281] 수산기 함유 모노머로서는, 예를 들면, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 5-히드록시펜틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메타)아크릴레이트 등의 아크릴산 히드록시알킬에스테르; 카프로락톤 변성 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 카프로락톤 변성 모노머; 디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 등의 옥시알킬렌 변성 모노머; 2-아크릴로일옥시에틸 2-히드록시에틸프탈산, N-메틸올(메타)아크릴아미드 등의 1급 수산기 함유 모노머; 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 3-클로로 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 2급 수산기 함유 모노머; 2,2-디메틸 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 3급 수산기 함유 모노머를 들 수 있다.

[0282] 상기 수산기 함유 모노머 중에서도, 가교제와의 반응성이 우수한 점에서 1급 수산기 함유 모노머가 바람직하고, 나아가서는, 2-히드록시에틸아크릴레이트를 사용하는 것이, 디(메타)아크릴레이트 등의 불순물이 적어, 제조하기 쉬운 점에서 특히 바람직하다.

[0283] 또한, 본 발명에서 사용하는 수산기 함유 모노머로서는, 불순물인 디(메타)아크릴레이트의 함유 비율이, 0.5질량% 이하인 것을 이용하는 것도 바람직하고, 더 0.2질량% 이하, 특히 0.1질량% 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 수산기 함유 모노머로서는, 구체적으로는, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트 등이 특히 바람직하고, 이들은 저분자량이기 때문에 정제하기 쉬운 점에서 바람직하다.

[0284] 아미노기 함유 모노머로서는, 예를 들면, t-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0285] 아세트아세틸기 함유 모노머로서는, 예를 들면, 2-(아세트아세톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 알릴아세트아세레이트 등을 들 수 있다.

[0286] 이소시아네이트기 함유 모노머로서는, 예를 들면, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트나 그들의 알킬렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0287] 글리시딜기 함유 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 글리시딜, (메타)아크릴산 알릴글리시딜 등을 들 수 있다.

[0288] (메타)아크릴계 중합체를 구성하는 단량체 중에 있어서의 아크릴 모노머 (a1)의 함유량은, 바람직하게는 0.01~20질량%, 보다 바람직하게는 0.1~10질량%, 그 중에서도 특히 0.2~3질량%이다. 아크릴 모노머 (a1)이 상기 하한값 이상으로 하면, 가교 시의 가교점이 적절해지기 때문에, 가교 후의 응집력이 양호해진다. 또한, 상기 상한값 이하로 하면, (a1) 성분에 기인하여 점착력이 저하하는 것을 방지할 수 있다.

[0289] 또한, (메타)아크릴계 중합체를 구성하는 단량체는, (메타)아크릴산 알킬에스테르, 또는 (메타)아크릴산 알킬에스테르 및 (a1) 성분에 더하여, 필요에 따라, 공중합 성분으로서, (a1) 이외의 공중합성 모노머 (a2)를 함유할 수도 있다.

[0290] 공중합성 모노머 (a2)로서는, 예를 들면, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 에톡시화 o-페닐페닐(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 스티렌 등의 방향환 함유 모노머, (메타)아크릴로일모르폴린, 디메틸(메타)아크릴아미드, 디에틸(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴아미드 등의 아미드계 모노머, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐, 스테아르산 비닐, 염화비닐, 염화비닐리덴, 알킬비닐에테르, 비닐톨루엔, 비닐피리딘, 비닐피롤리돈, 이타콘산 디알킬에스테르, 푸마르산 디알킬에스테르, 알릴알코올, 아크릴클로라이드, 메틸비닐케톤, N-아크릴아미드메틸트리메틸암모늄클로라이드, 알릴트리메틸암모늄클로라이드, 디메틸알릴비닐케톤 등을 들 수 있다.

[0291] (메타)아크릴계 중합체를 형성하는 단량체 중에 있어서의 공중합성 모노머 (a2)의 함유 비율은, 바람직하게는 0~20질량%, 더 바람직하게는 1~15질량%, 그 중에서도 특히 2~10질량%이고, 공중합성 모노머 (a2)의 함유량이 상기 범위 내이면 (a2) 성분에 기인하여 점착 특성이 저하하는 것을 방지할 수 있다.

- [0292] 본 발명에서는, 폴더블 디스플레이에의 적용을 고려하여, 점착제층에의 유연성을 부여하는 관점에서, 2-에틸헥실아크릴레이트 및/또는 부틸아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0293] 점착제 조성물은, 상기 주성분 수지 이외, 필요에 따라, 가교제, 그 밖(주성분 수지 및 가교제 이외)의 점착제 성분을 구성하는 수지(예를 들면, 아크릴계 수지, 고무, 실리콘 수지, 우레탄 수지)를 함유해도 된다.
- [0294] (가교제)
- [0295] 점착제 조성물은, 그 경화 방법에 따라 가교제를 함유할 수 있다.
- [0296] 가교제로서는, 예를 들면, 이소시아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 아지리딘계 가교제, 멜라민계 가교제, 알데히드계 가교제, 아민계 가교제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 기재와의 밀착성 향상, 또는 아크릴계 수지와 반응성의 점에서, 이소시아네이트계 가교제가 적합하게 이용된다. 가교제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0297] 가교제의 함유량은, 주성분 수지 100질량부에 대하여, 0.01~10질량부인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.05~5질량부, 그 중에서도 0.1~3질량부이다. 가교제의 함유량이 상기 범위 내이면, 응집력이 부족되는 일도 없어, 원하는 내구성을 얻을 수 있는 반면, 유연성 및 점착력이 저하하는 것을 막을 수 있다.
- [0298] 또한, 경화 반응에 관하여, 활성 에너지선을 조사하는 광경화에 의한 경우는, 가교제로서, 점착제 조성물에 다관능 (메타)아크릴레이트를 배합하는 것이 바람직하다. 이러한 다관능 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 글리세린폴리글리시딜에테르폴리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0299] (그 밖의 점착제 성분을 구성하는 수지)
- [0300] 점착제 조성물은, 상기 주성분 수지, 가교제 이외, 필요에 따라, 주성분 수지 및 가교제 이외의 점착제 성분을 구성하는 수지(예를 들면, 아크릴계 수지, 고무, 실리콘 수지, 우레탄 수지)를 함유해도 된다.
- [0301] 예를 들면, 로진, 로진에스테르, 수첨(水添) 로진에스테르, 페놀 수지, 방향족 변성 테르펜 수지, 지방족계 석유 수지, 지환족계 석유 수지, 스티렌계 수지, 크실렌계 수지 등의 점착 부여제, 실란 커플링제, 대전 방지제, 착색제, 충전제, 노화 방지제, 자외선 흡수제, 기능성 색소 등의 종래 공지 첨가제나, 자외선 또는 방사선 조사에 의해 정색(呈色) 또는 변색을 일으키는 화합물 등의 첨가제를 배합할 수 있다.
- [0302] 이들 첨가제의 배합량은, 점착제 조성물(불휘발 성분 기준) 전체의 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 5질량% 이하이며, 첨가제로서 분자량이 1만보다 낮은 저분자 성분은 최대한 포함하지 않는 것이 내구성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0303] <점착층의 형성 방법>
- [0304] 점착층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 상기 점착제 조성물을 본 박리 필름의 수지층 (A) 상에 도포한 후에, 적절히 건조하여, 경화 등 함으로써 형성해도 된다. 또한, 상기 점착제 조성물을 기재 필름 또는 본 박리 필름과는 박리력이 상이한 이형 필름 상에 도포하고, 적절히 건조하여, 경화 등 한 후에, 본 박리 필름과는 박리력이 상이한 이형 필름을 구비한 면과는 반대의 면에 본 박리 필름의 이형층(A층)을 첩합함으로써 형성해도 된다.
- [0305] 점착제 조성물은, 가교제나, 주성분 수지에 따라 경화시키면 되고, 가열에 의해 경화해도 되며, 자외선 등의 광조사에 의해 경화해도 된다. 또한, 상기 점착제 조성물은, 적절히 유기 용제 등에 희석한 다음에 이형층 등의 위에 도포해도 된다.
- [0306] <점착층의 특성>
- [0307] (점착층의 두께)
- [0308] 본 점착층의 두께는, 특별히 한정하는 것은 아니다. 예를 들면, 충분한 점착력을 부여하거나, 점착제를 첩합하는 기재의 요철이나 단차를 메우는 점에서, 0.1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 그 중에서도 0.5 μ m 이상, 그 중에서도 1 μ m 이상인 것이 더 바람직하다. 그 한편, 재료의 사용 효율이나 투과도, 아웃 가스의 관점에서, 10000 μ m 이하인 것이 바람직하고, 그 중에서도 3000 μ m 이하, 그 중에서도 1000 μ m 이하인 것이 더 바람직하다.

- [0309] (점착층의 탄성률)
- [0310] 본 발명에 있어서 점착층은, 25℃에 있어서의 탄성률이, 6.0MPa 이하인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 탄성률은, 나노인덴터에 의해 측정된 값이다. 탄성률이 6.0MPa 이하가 됨으로써, 점착층은 변형에 대한 추종성이 양호해져, 폴더블 디스플레이 용도에 적용 가능해진다. 이러한 관점에서, 점착층의 탄성률은, 보다 바람직하게는 5.0MPa 이하, 더 바람직하게는 4.0MPa 이하, 그 중에서도 특히 3.0MPa 이하이다. 또한, 점착층의 25℃에 있어서의 탄성률은, 점착층 형성성의 관점에서, 0.5MPa 이상이 바람직하고, 1.0MPa 이상이 보다 바람직하고, 1.5MPa 이상이 더 바람직하다.
- [0311] (점착층의 유리 전이 온도(Tg))
- [0312] 유리 전이 온도는 하기의 Fox의 식으로부터 산출되는 것이다.
- [0313]
$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$
- [0314] Tg : 공중합체의 유리 전이 온도(K)
- [0315] Tga : 모노머 A의 호모폴리머의 유리 전이 온도(K)
- [0316] Wa : 모노머 A의 중량분률
- [0317] Tgb : 모노머 B의 호모폴리머의 유리 전이 온도(K)
- [0318] Wb : 모노머 B의 중량분률
- [0319] Tgn : 모노머 N의 호모폴리머의 유리 전이 온도(K)
- [0320] Wn : 모노머 N의 중량분률
- [0321] (Wa+Wb+...+Wn=1)
- [0322] 본 발명에서는, 폴더블 디스플레이에의 적용을 고려하여, Tg가 -55℃ 내지 -70℃인 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 -58℃ 내지 -68℃의 범위이다.
- [0323] 상기 범위를 만족함으로써, 절곡과 같은, 변형에 대한 추종성이 양호한 점착층을 얻을 수 있다.
- [0324] <<필름 적층체의 사용 방법>>
- [0325] 본 필름 적층체는, 여러 가지 적층 구성으로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 점착층을 갖는 이형 필름은, 점착층 표면에 광학 부재를 접합한 필름 적층체로 해도 된다. 이와 같은 필름 적층체는, 본 이형 필름을 벗겨, 노출된 점착층에 의해 광학 부재를 피착체에 접합함으로써 작성할 수 있다. 광학 부재로서는, 예를 들면, 편광판, 터치 센서 등을 들 수 있다. 또한, 자동차에 탑재되는 터치 패널 등의 차재용(車載用) 광학 부재여도 된다.
- [0326] (편광판)
- [0327] 편광판의 재료 및 구성은 임의이고, 예를 들면, 요오드를 배향 색소로서 이용한 연신 폴리비닐알코올 필름에 보호 필름으로서 TAC(트리아세틸셀룰로오스) 필름을 적층한 것이, 이 종류의 편광판으로서 널리 실용화되어 있다. 또한, 편광판은, 표면에, 실질적으로 위상차를 갖지 않는 하드 코팅, 방현(防眩), 저반사, 대전 방지 등의 기능을 갖는 층 구성을 가지는 것이어도 된다.
- [0328] (터치 센서)
- [0329] 터치 센서는, 사용자가 화면에 표시되는 화상을 손가락이나 터치펜 등으로 접촉하는 경우, 이 접촉에 반응하여 터치 지점을 파악하는 부재이며, 센서 기술에 의해, 정전 용량 방식, 저항막 방식, 적외선 또는 초음파 등을 이용한 표면과 방식 등의 방법이 예시된다.
- [0330] 일반적으로 터치 센서는 액정 표시 패널, 유기 EL 등의 표시 장치에 탑재된다.
- [0331] 또한, 근래, 유리 기관의 대체로서, 플렉시블성에 착목하여, 기재 필름을 이용하는 경향이 있어, 터치 센서 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 터치 센서 필름은, 감지 전극의 기능을 실행하기 위한 패턴화된 투명 도전층

을 마련하는 것이 일반적이다.

- [0332] 또한, 필름 적층체는, 상기 점착층을 갖는 이형 필름과, 다른 이형 필름을 구비하고, 점착층을 갖는 이형 필름이 점착층을 개재하여 다른 이형 필름에 첩합된 층 구조를 가져도 된다. 이와 같은 층 구조를 갖는 필름 적층체는, 본 이형 필름/점착층/다른 이형 필름 구성으로 이루어지고, 양면 점착 시트로서 사용할 수 있다.
- [0333] 다른 이형 필름은, 수지 필름 등의 기재 표면에 이형층이 형성된 것이며, 이형층이 형성된 면이 점착층에 첩합되면 된다. 다른 이형 필름의 이형층은, 상기한 본 이형층 이외를 사용하면 된다.
- [0334] 상기 구조를 갖는 필름 적층체는, 본 이형 필름의 이형층의 탄성률(MA)과 다른 이형 필름의 이형층의 탄성률(MB)의 비율(MB/MA)이, 4~30의 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 4~25의 범위이다. 탄성률의 범위가 상기 범위를 만족함으로써, 필름 적층체에 있어서, 본래 박리할 필요가 없는 장면에 있어서, 본 이형 필름이 박리되는 문제를 저감할 수 있다.
- [0335] 상기한 다른 이형 필름이 첩합된 필름 적층체는, 본 이형 필름을 박리하여, 남겨진 점착층을 갖는 이형 필름의 노출되는 점착층 표면을 광학 부재에 첩합하여 사용하면 된다. 그리고, 그 후, 당해 점착층을 갖는 이형 필름의 점착층으로부터, 다른 이형 필름을 박리하면 된다. 또한, 그 후, 제차, 광학 부재에 첩부된 상기 점착층 상에 본 이형 필름을 첩부할 수도 있다. 이와 같이 본 발명의 이형 필름은, 초경박리성이고 또한 이행성도 낮으므로, 이른바 이형 필름의 재박리 사용도 가능하다.
- [0336] 또한, 다른 이형 필름은, 0.3m/min의 박리 속도로 180° 박리에서 측정되는 상대 박리력이, 본 이형 필름의 상대 박리력보다 크며, 구체적으로는 본 이형 필름의 상대 박리력의 2~10배 정도인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 2~6배이다. 상기 박리력 비율을 만족함으로써, 본 이형 필름이 본래, 박리할 필요가 없는 장면에 있어서 박리되는 문제를 저감할 수 있다.
- [0337] 상기한 이형 필름 및 필름 적층체는, 차재용으로 사용되는 것이 바람직하다. 차재용으로 사용되는 경우, 여름철의 고온 분위기 하, 또는 겨울철의 저온 환경 하에 노출되어도, 높은 점착력을 유지하기 위해, 점착층의 점착력을 높게 할 필요가 있다. 본 이형 필름은, 초경박리성을 실현할 수 있으므로, 점착층의 점착력이 높아도 박리 성능이 양호해진다.
- [0338] <<<어구의 설명 등>>
- [0339] 본 발명에 있어서는, 「필름」이라고 하는 경우에도 「시트」를 포함하는 것으로 하고, 「시트」라고 하는 경우에도 「필름」을 포함하는 것으로 한다.
- [0340] 또한, 화상 표시 패널, 보호 패널, 터치 패널 등과 같이 「패널」이라고 표현하는 경우, 판체, 시트 및 필름을 포함하는 것이다.
- [0341] 본 발명에 있어서, 「X~Y」(X, Y는 임의의 숫자)라고 기재한 경우, 특별히 언급하지 않는 한 「X 이상 Y 이하」의 뜻과 함께, 「바람직하게는 X보다 크다」 또는 「바람직하게는 Y보다 작다」의 뜻도 포함하는 것이다.
- [0342] 또한, 「X 이상」(X는 임의의 숫자)이라고 기재한 경우, 특별히 언급하지 않는 한 「바람직하게는 X보다 크다」의 뜻을 포함하고, 「Y 이하」(Y는 임의의 숫자)라고 기재한 경우, 특별히 언급하지 않는 한 「바람직하게는 Y보다 작다」의 뜻도 포함하는 것이다.
- [0343] **실시예**
- [0344] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 상세하게 설명하나, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 평가 방법은 하기와 같다.
- [0345] (1) 폴리에스테르의 극한 점도의 측정 방법
- [0346] 폴리에스테르에 비상용인 다른 폴리머 성분 및 안료를 제거한 폴리에스테르 1g을 정칭(精秤)하고, 페놀/테트라클로로에탄=50/50(질량비)의 혼합 용매 100ml를 첨가하여 용해시켜, 30℃에서 측정했다.
- [0347] (2) 평균 입경(d50:μm)의 측정 방법
- [0348] 원심 침강식 입도 분포 측정 장치(주식회사시마즈제작소사제 SA-CP3형(型))를 사용하여 측정된 등가 구형 분포에 있어서의 적산(질량 기준) 50%의 값을 평균 입경으로 했다.
- [0349] (3) 수지층(A)의 막두께의 측정 방법

- [0350] 이면으로부터의 반사를 억제하기 위해, 미리, 시료 필름의 측정 이면에 흑테이프(니치반(주)제 「비닐 테이프 VT-50」)를 붙였다. 측정에는, 분광 광도계(일본분광(주)제 자외가시 분광 광도계 「V-670」)를 사용하여, 파장 범위 300~800nm에서의 절대 반사율을, 동기 모드, 입사각 5°, N편광, 리스폰스 Fast, 데이터 취득 간격 1.0nm, 밴드폭 10nm, 주사 속도 1000m/min의 조건에서 측정했다. 이 측정으로 얻어진 데이터와, 실리콘의 굴절률을 1.43으로 하여 계산한 데이터를 비교함으로써, 막두께를 구했다.
- [0351] (4) 수지층 (B), 및 언더코팅층의 막두께의 측정 방법
- [0352] 경화 수지층 (B)의 표면을 RuO₄로 염색하고, 에폭시 수지 중에 포매(包埋)했다. 그 후, 초박 절편법에 의해 작성한 절편을 RuO₄로 염색하고, 도포층 단면을 TEM(주식회사히타치하이테크놀러지즈제 H-7650, 가속 전압 100kV)을 이용하여 측정했다.
- [0353] (5) 표면 고유 저항률의 측정
- [0354] 저저항율계(미즈비시케미컬(주)제, 「로레스타GP MCP-T600」)를 사용하여, 온도 23℃, 상대 습도 50%의 측정 분위기에서 샘플을 30분간 조습(調濕) 후에 표면 고유 저항률의 측정을 행하고, 1분 후의 값을 표면 고유 저항률로 했다. 저항값이 측정 가능한 범위의 상한을 넘은 경우는 측정 불가로 했다.
- [0355] (6) 평균 표면 거칠기의 측정
- [0356] JIS B 0601-2001에 준거한 표면 조도계((주)고사카연구소제, 이차원 조도계 「surfcoorder SE3500」)를 이용하여, 수지층 (B)의 산술 평균 거칠기(Ra)를 측정했다. 또한, 반이형면의 최대 단면 높이(Rt)를 측정했다. Rt는, 평가 길이에 있어서의 거칠기 곡선의 마루 높이(Rp)의 최댓값과 골 깊이(Rv)의 최댓값의 합으로서 구할 수 있다.
- [0357] (7) 경화형 실리콘 수지의 분자량 측정
- [0358] GPC 측정 장치를 사용하여, 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리스티렌을 사용한 검량선에 기초하여 수평균 분자량(Mn) 및 질량 평균 분자량(Mw)을 구하여, 표 2에 나타냈다. 구체적으로는, 측정용의 시료 4mg을, 4mL의 THF에 용해하여 측정 용액으로 하고, 측정 용액 100 μL를 GPC 측정 장치에 주입하여 측정했다. 용리액에는 테트라히드로푸란(THF)을 사용했다. 분석에는 토소(주)제 「Ecosoc8320」을 사용하고, 가드 칼럼에는 토소(주)제 「TSKgel guardcolumn HXL-L」, 칼럼에는 토소(주)제 「TSKgel GMHXL」을 4개 연결하여 사용했다. 또한, 온도의 온도는 40℃, THF 유량 1.0mL/분의 조건에서 분석을 행하고, 검출에는 RI를 이용했다.
- [0359] (8) 경화형 실리콘 수지의 조성 분석
- [0360] 실시예 · 비교예에서 이용한 경화형 실리콘 수지의 조성 분석을, 400MHz-NMR(Bruker Avance400M)을 이용하여 행했다. ¹H-NMR 측정에는, 용매로서 CDCl₃를 이용하고, 디메틸실록산의 메틸기에 유래하는 피크를 화학 시프트 기준으로 하여, 온도 30℃에서 행했다.
- [0361] (9) 수지층 (A)의 상태 박리력의 측정
- [0362] 시료 필름의 수지층 (A) 면에, 고무 롤러(2kg)로 압착(2왕복)하고, 점착 테이프(Tesa제 「No.7475」)를 첩부한 후, 25mm×300mm의 사이즈로 커트하여, 실온(23℃)에서 1시간 방치한 후의 박리력을 측정했다. 박리력의 측정은, (주)인테스코제 「인테스코 모델 2001형」을 사용하고, 인장 속도 0.3m/min의 조건 하, 시료 필름을 180°로 박리하여 행했다.
- [0363] (10) 수지층 (A)의 잔류 접착물의 측정(이행성의 평가)
- [0364] 시료 필름을, A4 사이즈(210mm×297mm)의 크기로 잘라내고, 그 이형층(A층) 면에, 75 μm의 2축 연신 PET 필름(미즈비시케미컬(주)제:다이아호일 T100-75)을 포개어, 온도 23℃, 압력 1MPa의 조건에서 2시간 프레스했다. 그리고, 「75 μm의 2축 연신 PET 필름」 단체(單體)를 평가 필름으로 했다.
- [0365] 한편, 수지층 (A)를 마련하고 있지 않은 미처리의 기재 필름에, 상기와 동일한 「75 μm의 2축 연신 PET 필름」을 포개어 상기와 동일 조건에서 프레스하여, 「75 μm의 2축 연신 PET 필름」 단체를 기준 필름으로 했다.
- [0366] 상기 평가 필름의 시료 필름과의 접촉면(수지층 (A)(A층)) 및 상기 기준 필름의 기재 필름과의 접촉면에, 각각 고무 롤러(2kg)에 의해 압착(2왕복)함으로써, 점착 테이프(니토전공(주)제 「No.31B」)를 첩부한 후, 50mm×300

mm의 사이즈로 커트하여, 실온에서 1시간 방치 후의 박리력을 측정했다.

- [0367] 박리력의 측정은, (주)인테스코제 「인테스코 모델 2001형」을 사용하고, 인장 속도 0.3m/min의 조건 하, 평가 필름 및 기준 필름 각각을 180° 로 박리하여 행했다.
- [0368] 그리고, 측정한 평가 필름의 박리력 및 기준 필름의 박리력을 다음의 식에 대입하여 잔류 접착률(%)을 구했다. 또한, 여기서는 열처리 등의 처리는 하고 있지 않은 값이다.
- [0369] 잔류 접착률(%)=(평가 필름의 박리력/기준 필름의 박리력)×100
- [0370] 이행성이 큰 필름에서는, 포갠 필름에 많은 실리콘이 부착되기 때문에, 점착 테이프의 박리력이 작아지고, 잔류 접착률(%)도 저하한다. 따라서, 이형 필름의 수지층 (A)의 이행성은, 잔류 접착률의 값에 의해 이하와 같이 평가했다.
- [0371] (11) 수지층 (A)의 프레스 후 중박리화율(블로킹성의 대체 평가)
- [0372] 실시예 및 비교예의 이형 필름의 수지층 (A) 면에 아크릴계 점착 테이프(Tesa제의 「No.7475」)를 첩부한 후, 25mm×150mm의 사이즈로 커트하여, 실온에서 1시간 방치한다. 인장 속도 0.3m/min의 조건 하에서 180° 로 박리한 박리력을 (F1)로 한다.
- [0373] 다음에, 실시예 및 비교예의 이형 필름의 수지층 (A) 면에, 다른 일방의 면(본 발명에서는, 수지층 (B) 면)이 대향하도록 배치하고, 온도 40℃, 습도 90%RH, 하중 1MPa로 20시간 프레스 처리를 행한다. 처리 후의 상기 수지층 (A) 면에, 아크릴계 점착 테이프(Tesa제의 「No.7475」)를 첩부한 후, 25mm×150mm의 사이즈로 커트하여, 실온에서 1시간 방치한다. 인장 속도 0.3m/min의 조건 하에서 180° 로 박리한 박리력을 (F2)로 한다.
- [0374] 다음 식에 의해 프레스 후 중박리화율을 구하고, 이 때의 중박리화율을 내블로킹성의 지표로 했다. 또한, 내블로킹성은, 당해 중박리화율이 작을수록 양호하다고 판단된다.
- [0375] 프레스 후 중박리율(%)=(F2-F1)/F1×100
- [0376] (12) 블로킹성 평가
- [0377] 실시예 및 비교예의 이형 필름의 이형층면과 반이형면이 대향하도록 배치하고, 프레스기로 압력 10kg/cm², 40℃, 80%RH의 분위기 하, 20시간 가압하여, 내블로킹성 평가용의 측정용 샘플로 했다. 그 후, 박리 장치((주)시마즈 제작소제 「AGI」)를 이용하여, 인장 속도 300mm/분, 180° 박리의 조건에서 박리력을 측정하고, 이 때의 박리력을 내블로킹성의 지표로 했다. 또한, 내블로킹성은, 당해 박리력이 작을수록 양호하다고 판단된다.
- [0378] 《평가 기준》
- [0379] A(good) : 박리력이 20g/25mm 이하이고, 문제 없이 박리 가능.
- [0380] B(poor) : 박리력이 20g/25mm를 넘어, 블로킹이 발생.
- [0381] (13) 기재 필름과 수지층 (A)와의 밀착성
- [0382] 항온 항습조 내에 있어서, 시료 필름을 60℃, 80%RH 분위기 하, 4주간 방치한 후, 시료 필름을 취출했다. 그 후, 시료 필름의 수지층 (A) 면을 측수에 의해 5회 문질러, 이형층의 탈락 정도에 따라, 밀착성을 이하의 평가 기준에 의해 평가를 행했다.
- [0383] 《평가 기준》
- [0384] ○ : 도막이 하얗게 되지 않고, 탈락도 보이지 않았다.
- [0385] × : 도막이 하얗게 되거나 또는 탈락이 확인되었다.
- [0386] (14) 수지층 (B)의 상태 박리력의 측정
- [0387] 시료 필름의 수지층 (B)에, 고무 롤러(2kg)에 의해 압착(2왕복)함으로써, 아크릴계 점착 테이프(Tesa제의 「No.7475」)를 첩부한 후, 25mm×150mm의 사이즈로 커트하여, 실온(23℃)에서 1시간 방치한 후의 박리력을 측정했다. 박리력의 측정은, (주)인테스코제 「인테스코 모델 2001형」을 사용하고, 인장 속도 0.3m/min의 조건 하, 시료 필름을 180° 로 박리하여 행했다.
- [0388] (15) 수지층의 표면 자유 에너지의 측정

[0389] 23℃, 50RH%의 측정 분위기에서, 접촉각계(교와계면과학주식회사제, 상품명 「DMo-501」)를 이용하여, 시료 필름의 수지층에, 이온 교환수, 디요오도메탄의 액적을 제작하고, 그 접촉각을 측정했다. 접촉각은, 각 액을 적층 폴리에스테르 필름에 적하 후 60초 후의 접촉각을 측정했다. 본 방법으로 얻어진, 이온 교환수 및 디요오도메탄의 접촉각 데이터에 관하여, 각 용매의 표면 장력 성분값(표 1)을 이용하여, Owens-Wendt의 이론식에 의해 반사 방지층 표면의 표면 자유 에너지를 산출했다.

표 1

| 용매 | 표면 장력(mN/m) | 분산 성분(mN/m) | 극성 성분(mN/m) |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| 이온 교환수 | 72.8 | 21.8 | 51 |
| 디요오도메탄 | 50.8 | 50.8 | 0 |

[0390]

[0391] (16) 수지층 (A)의 탄성률의 측정

[0392] Hysitron사의 나노인덴터(TI 950 TriboIndenter)를 이용하여, 실온(25℃) 하, 압입 깊이 50nm의 지점에서의 수지층 (A)의 탄성률을 측정했다.

[0393] (17) 점착층의 탄성률의 측정

[0394] Hysitron사의 나노인덴터(TI 950 TriboIndenter)를 이용하여, 압자(conical:구형, 곡률 반경:10μm), 실온(25℃) 하, 압입 깊이 500nm의 지점에서의 점착층의 탄성률을 측정했다.

[0395] (18) 점착제 박리력

[0396] 시료 필름의 이형층면에, 표 8에 기재된 점착제 조성물을, 습윤 상태에서의 막두께가 2mil이 되도록 도포하고, 150℃에서 3분간, 가열 처리하여 경화시켜 점착층(두께(건조 후) 20μm)을 형성했다.

[0397] 그 후, 점착층에 다른 이형 필름을 라미네이트하여, 시료 필름/점착층/다른 이형 필름으로 이루어지는 필름 적층체를 얻었다. 또한, 다른 이형 필름으로서는, 후술하는 비교예 1~4에서 제작한 이형 필름을 이용했다. 얻어진 필름 적층체에 있어서, 시료 필름을 점착층으로부터 벗길 때의 박리력을 측정했다. 박리력의 측정은, (주)인테스코제의 「인테스코 모델 2001형」을 사용하고, 인장 속도 0.3m/min의 조건 하, 180° 박리로 행했다.

[0398] 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 폴리에스테르는, 이하와 같이 하여 준비한 것이다.

[0399] <폴리에스테르 (A)의 제조 방법>

[0400] 테레프탈산 디메틸 100질량부와 에틸렌글리콜 60질량부를 출발 원료로 하여, 촉매로서 아세트산 마그네슘·사수염 0.09질량부를 반응기에 넣고, 반응 개시 온도를 150℃로 하고, 메탄올의 증류 제거와 함께 점차 반응 온도를 상승시켜, 3시간 후에 230℃로 했다. 4시간 후, 실질적으로 에스테르 교환 반응을 종료시켰다. 이 반응 혼합물에 에틸에시드포스페이트 0.04질량부를 첨가한 후, 삼산화안티몬 0.04질량부를 첨가하여, 4시간 중축합 반응을 행했다. 즉, 온도를 230℃부터 점차 승온하여 280℃로 했다. 한편, 압력은 상압으로부터 점차 줄여, 최종적으로는 0.3mmHg로 했다. 반응 개시 후, 반응조의 교반 동력의 변화에 의해, 고유 점도 0.65에 상당하는 시점에서 반응을 정지하고, 질소 가압 하 폴리머를 토출시켜, 고유 점도 0.65의 폴리에스테르 (A)를 얻었다.

[0401] <폴리에스테르 (B)의 제조 방법>

[0402] 폴리에스테르 (A)의 제조 방법에 있어서, 에틸에시드포스페이트 0.04질량부를 첨가 후, 평균 입경 2.3μm의 에틸렌글리콜에 분산시킨 실리카 입자를 0.2질량부, 삼산화안티몬 0.04질량부를 첨가하여, 고유 점도 0.65에 상당하는 시점에서 중축합 반응을 정지시킨 것 이외는, 폴리에스테르 (A)의 제조 방법과 마찬가지로의 방법을 이용하여 폴리에스테르 (B)를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르 (B)는, 고유 점도는 0.65였다.

[0403] 실시예 1-1

[0404] 폴리에스테르 (A), (B)를 각각 90질량%, 10질량%의 비율로 혼합한 혼합 원료를 최외층(표층)의 원료로 하고, 폴리에스테르 (A)를 중간층의 원료로 하여, 2대의 압출기에 각각을 공급하고, 각각 290℃에서 용융한 후, 25℃로 설정한 냉각 물 상에, 2중 3층(표층/중간층/표층=1:18:1의 토출량)의 층 구성으로 공압출하고 냉각 고화시켜 미연신 시트를 얻었다. 이어서, 롤 주축차를 이용하여 필름 온도 85℃에서 세로 방향으로 3.4배 연신한 후, 세로

연신 필름의 편면에, 표 4에 나타내는 수지층 (B)의 도포액 1을, 다른 일방의 면에, 하기 언더코팅층 조성물을 각각 도포하고, 텐터에 유도하여, 가로 방향으로 120℃에서 4.5배 연신하고, 225℃에서 열처리를 행한 뒤, 가로 방향으로 2% 이완하여, 수지층 (B) 막두께(건조 후)가 0.05 μ m, 언더코팅층 막두께(건조 후)가 0.05 μ m 각각 갖는 두께 50 μ m의 2축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

- [0405] 계속해서, 얻어진 폴리에스테르 필름의 언더코팅층면에, 수지층 (A)로서, 표 3에 나타내는 수지층 (A)의 도포액 1을, 도포량(건조 후)의 두께가 1.0 μ m가 되도록 No.4 바를 이용하여 바 코팅 방식에 의해 도포한 후, 150℃에서 30초 건조시켜, 이형 필름을 얻었다.
- [0406] 실시예 1-2~1-12:
- [0407] 세로 연신 필름의 편면에 표 4에 나타내는 수지층 (B)의 도포액 2~12를 도포하는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로 제조하여, 이형 필름을 얻었다.
- [0408] 얻어진 이형 필름은 표 4에 나타내는 바와 같이, 수지층 (A)의 두께가 얇고, 탄성률도 500MPa 이하로 하는 반면에, 상기 수지층 (B)가 비실리콘계 이형제를 포함함으로써, 박리력(상태 박리력)이 5g/25mm 이하로 초경박리화를 실현하면서도, 프레스 후 중박리화율이 100% 이하로 내블로킹성을 양립한 것이었다. 또한, 기재 밀착성이 양호하고 또한, 이행성이 낮은 것이었다.
- [0409] 실시예 1-13~1-28
- [0410] 폴리에스테르 (A), (B)를 각각 97질량%, 3질량%의 비율로 혼합한 혼합 원료를 최외층(표층)의 원료로 하고, 폴리에스테르 (A)를 중간층의 원료로 하여, 2대의 압출기에 각각을 공급하고, 각각 290℃에서 용융한 후, 25℃로 설정한 냉각 롤 상에, 2중 3층(표층/중간층/표층=1:18:1의 토출량)의 층 구성으로 공압출하고 냉각 고화시켜 미연신 시트를 얻었다. 이어서, 롤 주속차를 이용하여 필름 온도 85℃에서 세로 방향으로 3.4배 연신한 후, 세로 연신 필름의 편면에, 표 4에 나타내는 수지층 (B)의 도포액을, 다른 일방의 면에, 하기 언더코팅층 조성물을 각각 도포하고, 텐터에 유도하여, 가로 방향으로 120℃에서 4.5배 연신하고, 225℃에서 열처리를 행한 뒤, 가로 방향으로 2% 이완하여, 수지층 (B) 막두께(건조 후)가 0.05 μ m, 언더코팅층 막두께(건조 후)가 0.05 μ m 각각 갖는 두께 50 μ m의 2축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.
- [0411] 계속해서, 얻어진 폴리에스테르 필름의 언더코팅층면에, 수지층 (A)로서, 표 3에 나타내는 수지층 (A)의 도포액 1을, 도포량(건조 후)의 두께가 1.0 μ m가 되도록 No.4 바를 이용하여 바 코팅 방식에 의해 도포한 후, 150℃에서 30초 건조시켜, 이형 필름을 얻었다.
- [0412] 얻어진 이형 필름은 표 5에 나타내는 바와 같이, 수지층 (A)의 두께가 얇고, 탄성률도 500MPa 이하로 하는 반면에, 상기 수지층 (B)가 비실리콘계 이형제를 포함함으로써, 박리력(상태 박리력)이 5g/25mm 이하로 초경박리화를 실현하면서도, 프레스 후 중박리화율이 100% 이하로 내블로킹성을 양립한 것이었다. 또한, 기재 밀착성이 양호하고 또한, 이행성이 낮은 것이었다.
- [0413] 비교예 1-1
- [0414] 세로 연신 필름에 수지층 (B) 및 언더코팅층을 마련하지 않는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로 제조하여, 이형 필름을 얻었다.
- [0415] 비교예 1-2
- [0416] 세로 연신 필름에 수지층 (B)를 마련하지 않는 것 이외는 실시예 1-1과 마찬가지로 제조하여, 이형 필름을 얻었다.
- [0417] 얻어진 비교예 1-1~1-2의 이형 필름은 표 5에 나타내는 바와 같이, 비실리콘계 이형제를 포함하는 수지층 (B)가 존재하지 않기 때문에, 프레스 후 중박리화율이 높아져 블로킹 발생이 우려되는 것이었다.
- [0418] 비교예 1-3
- [0419] 실시예 1-1에 있어서, 수지층 (B) 조성물에 관하여, 비실리콘계 이형제를 포함하지 않는 도포액 13으로 변경하는 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 제조하여, 이형 필름을 얻었다.
- [0420] 얻어진 이형 필름은 표 5에 나타내는 바와 같이, 수지층 (B)에 비실리콘계 이형제를 포함하지 않기 때문에, 프레스 후 중박리화율이 높아져 블로킹의 발생이 우려되는 것이었다.

- [0421] 비교예 1-4
- [0422] 실시예 1-1에 있어서, 수지층 (A)의 도포액 2로 변경하는 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 제조하여, 이형 필름을 얻었다.
- [0423] 얻어진 이형 필름은 표 5에 나타내는 바와 같이, 수지층 (A)의 두께가 얇고, 탄성률도 높기 때문에, 박리력(상대 박리력)이 실시예 1-1~1-12의 약 3배로 높아 초경박리화를 실현할 수 없었다. 또한, 기재 밀착성도 나쁜 것이었다.
- [0424] 참고예 1
- [0425] 실시예 1에 있어서, 수지층 (A)의 도포액 3(입자 함유량:0.19질량%)으로 변경하는 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 제조하여, 이형 필름을 얻었다.
- [0426] 얻어진 이형 필름은 표 5에 나타내는 바와 같이, 입자가 존재함으로써, 수지층 (A)가 물러지고, 그 때문에 기재 밀착성이 나쁘고, 또한 입자의 탈락에 의해 비교적 이행성이 높은 것이었다. 또한, 프레스 후 중박리화율이 높아, 블로킹의 발생이 우려되는 것이었다.
- [0427] 수지층 (A)를 구성하는 화합물 예는 이하와 같다.
- [0428] a1 : 경화형 실리콘 수지(실록산 결합으로 이루어지는 주쇄의 측쇄 및/또는 말단에, 비닐기가 도입된 실리콘 수지, 수평균 분자량:10600, n-헥탄 용매 희석으로 15질량%로 조정했을 때의 25℃에 있어서의 점도:1.7mcps)
- [0429] a2 : 경화형 실리콘 수지(실록산 결합으로 이루어지는 주쇄의 측쇄 및/또는 말단에, 비닐기가 도입된 실리콘 수지, 수평균 분자량:364000)와, 실리콘 가교제(실록산 결합으로 이루어지는 주쇄의 측쇄 및/또는 말단에, Si-H기가 도입된 실리콘 수지)를 함유하는 혼합물(n-헥탄 용매 희석으로 15질량%로 조정했을 때의 25℃에 있어서의 점도:410mcps)
- [0430] 경화형 실리콘 수지에 있어서의 각 관능기의 함유 비율(mol%)은 이하와 같다.

표 2

표 2

| 관능기 | a1 | a2 |
|-----|------|------|
| 메틸 | 99.0 | 99.0 |
| H | 0.0 | 0.7 |
| 비닐 | 1.0 | 0.3 |

- [0431]
- [0432] b1 : 실리콘 가교제(CL750:모멘티브 · 퍼포먼스 · 머티리얼즈제)
- [0433] c1 : 부가형 백금 촉매(CM678:모멘티브 · 퍼포먼스 · 머티리얼즈제)
- [0434] c2 : 부가형 백금 촉매(PL-50T:신에츠화학공업주식회사제)
- [0435] d1 : 입자(토스펠120:모멘티브 · 퍼포먼스 · 머티리얼즈제)
- [0436] 수지층 (A)를 구성하는 도포액은 이하와 같다.

표 3

표 3

| 도포액 | 이형층 조성물 | | | | | | | | |
|-----|---------|-----|----|-----|----|-----|------|-----|-----|
| | a1 | a2 | b1 | c1 | c2 | d1 | n-헥탄 | MEK | 톨루엔 |
| 1 | 100 | 0 | 3 | 3.5 | 0 | 0 | 350 | 60 | 0 |
| 2 | 0 | 100 | 0 | 0 | 1 | 0 | 200 | 200 | 200 |
| 3 | 100 | 0 | 3 | 3.5 | 0 | 0.2 | 350 | 60 | 0 |

- [0437]
- [0438] 수지층 (B) 및 언더코팅층을 구성하는 화합물예는 이하와 같다.
- [0439] (이형제)

[0440] AI : 장쇄 알킬기 함유 화합물

[0441] 4구 플라스크에 크실렌 200부, 옥타데실이소시아네이트 600부를 첨가하여, 교반 하에 가열했다. 크실렌이 환류하기 시작한 시점부터, 평균 중합도 500, 비누화도 88몰%의 폴리비닐알코올 100부를 소량씩 10분 간격으로 약 2시간에 걸쳐 첨가했다. 폴리비닐알코올을 끝까지 첨가하고 나서, 추가로 2시간 환류를 행하고, 반응을 종료했다. 반응 혼합물을 약 80℃까지 냉각하고 나서, 메탄올 중에 첨가한 바, 반응 생성물이 백색 침전으로 석출되었으므로, 이 침전을 여과 분리하여, 크실렌 140부를 첨가하고, 가열하여 완전히 용해시킨 후, 다시 메탄올을 첨가하여 침전시킨다는 조작을 수 회 반복한 후, 침전을 메탄올로 세정하고, 건조 분쇄하여 얻었다.

[0442] AII : 왁스

[0443] 교반기, 온도계, 온도 컨트롤러를 구비한 내용량 1.5L의 유화 설비에 용점 105℃, 산가 16mgKOH/g, 밀도 0.93g/mL, 평균 분자량 5000의 산화 폴리에틸렌 왁스 300g, 이온 교환수 650g과 테카글리세린모노올레이트 계면활성제를 50g, 48% 수산화칼륨 수용액 10g을 첨가하여 질소로 치환 후, 밀봉하여 150℃에서 1시간 고속 교반한 후 130℃로 냉각하고, 고압 호모지나이저를 400기압 하에서 통과시켜 40℃로 냉각한 왁스 에멀전.

[0444] (대전 방지제)

[0445] BI : 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌술폰산으로 이루어지는 도전제(아그파게바트사제 Orgacon ICP1010)를 농암모니아수로 중화하여 pH=9로 한 도전제, 불휘발 성분:1.2질량%, 용매;물

[0446] (폴리히드록시 화합물)

[0447] CI : 상기 식(9)에서 평균 n=4인 폴리글리세린

[0448] CII : 상기 식(9)에서 평균 n=2인 폴리글리세린 골격에 폴리에틸렌옥사이드가 평균 4분자 부가된 화합물.

[0449] (바인더)

[0450] DI : 하기 조성으로 공중합한 폴리에스테르 수지의 수분산체

[0451] 모노머 조성 : (산 성분)2,6-나프탈렌디카르본산/5-나트륨술포이소프탈산//(디올 성분)에틸렌글리콜/디에틸렌글리콜=92/8//80/20(몰%)

[0452] DII : 하기의 조성으로 중합한 우레탄 수지 수분산체

[0453] 테레프탈산 282질량부, 이소프탈산 282질량부, 에틸렌글리콜 62질량부, 및 네오펜틸글리콜 250질량부를 성분으로 하는 폴리에스테르폴리올을 (C1a)라고 했을 때, (C1a) 876질량부, 톨릴렌다이소시아네이트 244질량부, 에틸렌글리콜 81질량부, 및 디메틸올프로피온산 67질량부를 구성 성분으로 한 폴리에스테르폴리우레탄을 암모니아로 중화하여 수분산시킨 것(농도 20%, 25℃에서의 점도 50mPa · s)

[0454] (가교제)

[0455] EI : 헥사메톡시메틸올멜라민

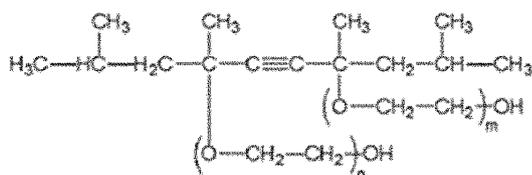
[0456] EII : 옥사졸린기 및 폴리알킬렌옥사이드쇄를 갖는 아크릴 폴리머

[0457] 에포크로스(옥사졸린기 양=4.5mmol/g, 주식회사니폰촉매제)

[0458] (계면 활성제)

[0459] FI : 하기 식에 나타내는, 측쇄에 폴리에틸렌옥사이드를 갖는 구조의 논이온성 계면 활성제.

[0460] [화학식 9]



[0461]

[0462] 상기 식 중의 m, n은 에틸렌옥사이드의 부가 몰수를 나타내는 정수이고, 여기서는 m+n의 평균이 10이 되는 것을 이용했다.

[0463] 수지층 (B)를 구성하는 도포액은 이하와 같다. 또한, 표 4는, 불휘발 성분 기준의 양이다.

표 4

| 도포액 | 수지층 조성물 | | | | | | | | |
|-----|---------|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|
| | AI | AII | BI | CI | CII | DI | EI | EII | FI |
| 1 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 69 | 0 | 1 |
| 2 | 50 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 49 | 0 | 1 |
| 3 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 29 | 0 | 1 |
| 4 | 0 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 69 | 0 | 1 |
| 5 | 0 | 50 | 0 | 0 | 0 | 0 | 49 | 0 | 1 |
| 6 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 29 | 0 | 1 |
| 7 | 15 | 0 | 7 | 55 | 13 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 8 | 40 | 0 | 7 | 30 | 13 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 9 | 65 | 0 | 7 | 5 | 13 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 10 | 0 | 15 | 7 | 55 | 13 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 11 | 0 | 40 | 7 | 30 | 13 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 12 | 0 | 65 | 7 | 5 | 13 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 13 | 0 | 0 | 7 | 70 | 13 | 5 | 0 | 0 | 5 |
| 14 | 30 | | | | | | 70 | | |
| 15 | 30 | | | | | | | 70 | |
| 16 | | 30 | | | | | 70 | | |
| 17 | | 30 | | | | | | 70 | |
| 18 | 15 | 0 | 3 | 55 | 15 | 7 | | | |
| 19 | 15 | 0 | 3 | 40 | 15 | 7 | 15 | | |
| 20 | 15 | 0 | 3 | 40 | 15 | 7 | | 15 | |
| 21 | | 15 | 3 | 55 | 15 | 7 | | | |
| 22 | | 15 | 3 | 40 | 15 | 7 | 15 | | |
| 23 | | 15 | 3 | 40 | 15 | 7 | | 15 | |
| 24 | 30 | | | | | | 35 | 35 | |
| 25 | | 30 | | | | | 35 | 35 | |
| 26 | 70 | | | | | | 15 | 15 | |
| 27 | | 70 | | | | | 15 | 15 | |
| 28 | 70 | | | | | | | 30 | |
| 29 | | 70 | | | | | | 30 | |

[0464]

[0465] <언더코팅층 조성물>

[0466] 언더코팅층을 구성하는 도포액은 이하와 같다.

[0467] (BI)/(CII)/(DII)/(FI)=10질량%/35질량%/50질량%/5질량%

표 5

표 5

| 이형종 | 엔더코팅층 | | 기체 펄프 | | 수지층 | | | | | | | | | | 이형종의 펄프 | |
|----------|-------|--------|-------|---------|-----|-------------------------|-------|--------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|--------|----|---------|------|
| | 두께 | 표면 저항률 | 두께 | 수지층 조성물 | 두께 | 성형 | 표면 저항 | 표면 저항률 | 수지층 (가열) 성형 | 성형 | 포레스 | 중백연화물 | 기체 밀착성 | 건부 | 탄성률 | |
| μm | Ω/□ | μm | μm | μm | μm | g/25mm ² 백연화 | mN/m | Ω/□ | mm | g/25mm ² 백연화 (1) | g/25mm ² 포레스 (2) | % | % | % | Mpa | |
| 실시예 1-1 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 1 | 0.05 | 670 | 24 | OVER | 35 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-2 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 2 | 0.05 | 530 | 24 | OVER | 35 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-3 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 3 | 0.05 | 590 | 24 | OVER | 35 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-4 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 4 | 0.05 | 1700 | 40 | OVER | 35 | 3.2 | 4.5 | 41 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-5 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 5 | 0.05 | 1400 | 38 | OVER | 35 | 3.2 | 4.4 | 38 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-6 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 6 | 0.05 | 1250 | 36 | OVER | 35 | 3.2 | 4.3 | 34 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-7 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 7 | 0.05 | 715 | 24 | 1E+05 | 35 | 3.2 | 3.3 | 3 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-8 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 8 | 0.05 | 605 | 24 | 2E+05 | 35 | 3.2 | 3.4 | 6 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-9 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 9 | 0.05 | 600 | 24 | 3E+10 | 35 | 3.2 | 3.5 | 9 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-10 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 10 | 0.05 | 1700 | 40 | 2E+05 | 35 | 3.2 | 6.2 | 94 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-11 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 11 | 0.05 | 1500 | 38 | 2E+05 | 35 | 3.2 | 4.6 | 44 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-12 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 12 | 0.05 | 1400 | 36 | 7E+12 | 35 | 3.2 | 4.4 | 38 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-13 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 14 | 0.05 | 910 | 23 | OVER | 9 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-14 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 15 | 0.05 | 877 | 23 | OVER | 9 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-15 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 16 | 0.05 | 1406 | 37 | OVER | 9 | 3.2 | 4.8 | 50 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-16 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 17 | 0.05 | 2033 | 45 | OVER | 9 | 3.2 | 4.7 | 47 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-17 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 18 | 0.05 | 984 | 24 | 9E+04 | 9 | 3.2 | 3.4 | 6 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-18 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 19 | 0.05 | 984 | 23 | 6E+05 | 9 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-19 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 20 | 0.05 | 1028 | 23 | 7E+04 | 9 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-20 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 21 | 0.05 | 1496 | 42 | 7E+04 | 9 | 3.2 | 6.2 | 94 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-21 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 22 | 0.05 | 1471 | 40 | 9E+05 | 9 | 3.2 | 4.9 | 53 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-22 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 23 | 0.05 | 1677 | 44 | 2E+05 | 9 | 3.2 | 4.1 | 28 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-23 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 24 | 0.05 | 817 | 23 | OVER | 9 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-24 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 25 | 0.05 | 2092 | 45 | OVER | 9 | 3.2 | 4.5 | 41 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-25 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 26 | 0.05 | 809 | 24 | OVER | 9 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-26 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 27 | 0.05 | 1915 | 38 | OVER | 9 | 3.2 | 4.4 | 38 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-27 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 28 | 0.05 | 811 | 23 | OVER | 9 | 3.2 | 3.2 | 0 | 0 | 90 | 82 |
| 실시예 1-28 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 29 | 0.05 | 1907 | 41 | OVER | 9 | 3.2 | 4.3 | 34 | 0 | 90 | 82 |
| 비교예 1-1 | 1.0 | - | - | 50 | - | - | 2000 | 55 | OVER | 35 | 3.2 | 7.4 | 131 | x | 90 | 82 |
| 비교예 1-2 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | - | - | 2000 | 55 | OVER | 35 | 3.2 | 7.6 | 138 | 0 | 90 | 82 |
| 비교예 1-3 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 13 | 0.05 | 2900 | 52 | 1E+05 | 35 | 3.2 | 15.4 | 361 | 0 | 90 | 82 |
| 비교예 1-4 | 0.1 | 0.05 | 3E+05 | 50 | - | - | 2000 | 55 | OVER | 35 | 10.6 | 14.4 | 36 | x | 90 | 1998 |
| 참고예 | 1.0 | 0.05 | 3E+05 | 50 | 3 | 0.05 | 2500 | 52 | 1E+05 | 35 | 3.2 | 7.1 | 122 | x | 85 | 82 |

[0468]

[0469] <폴리에스테르 (1)의 제조 방법>

[0470] 테레프탈산 디메틸 100질량부와 에틸렌글리콜 55질량부를 출발 원료로 하여, 촉매로서 아세트산 마그네슘·사수염 0.04질량부를 반응기에 넣고, 반응 개시 온도를 150℃로 하고, 메탄올의 증류 제거와 함께 점차 반응 온도를 상승시켜, 3시간 후에 230℃로 했다. 4시간 후, 실질적으로 에스테르 교환 반응을 종료시켰다. 이 반응 혼합물에 에틸아이드포스페이트 0.02질량부를 첨가한 후, 삼산화안티몬 0.04질량부를 첨가하여, 4시간 중축합 반응을 행했다. 즉, 온도를 230℃부터 점차 승온하여 280℃로 했다. 한편, 압력은 상압으로부터 점차 줄여, 최종적으로는 0.3mmHg로 했다. 반응 개시 후, 반응조의 교반 동력의 변화에 의해, 고유 점도 0.59dl/g에 상당하는 시점에서 반응을 정지하고, 질소 가압 하 폴리머를 토출시켜, 고유 점도 0.59dl/g의 폴리에스테르 (1)을 얻었다.

[0471] <폴리에스테르 (2)의 제조 방법>

[0472] 테레프탈산 디메틸 100질량부와 에틸렌글리콜 45질량부를 출발 원료로 하여, 촉매로서 아세트산 마그네슘·사수염 0.06질량부를 반응기에 넣고, 반응 개시 온도를 150℃로 하고, 메탄올의 증류 제거와 함께 점차 반응 온도를 상승시켜, 3시간 후에 230℃로 했다. 4시간 후, 실질적으로 에스테르 교환 반응을 종료시켰다. 이 반응 혼합

물에 에틸아세트산염 0.03질량부를 첨가한 후, 에틸렌글리콜에 분산시킨 평균 입경 2.7 μ m의 실리카 입자를 0.3질량부, 삼산화안티몬 0.03질량부를 첨가하여, 4시간 중축합 반응을 행했다. 즉, 온도를 230℃부터 점차 승온하여 280℃로 했다. 한편, 압력은 상압으로부터 점차 줄여, 최종적으로는 0.3mmHg로 했다. 반응 개시 후, 반응조의 교반 동력의 변화에 의해, 고유 점도 0.59dl/g에 상당하는 시점에서 반응을 정지하고, 질소 가압 하 폴리머를 토출시켜, 고유 점도 0.59dl/g의 폴리에스테르 (2)를 얻었다.

[0473] <폴리에스테르 (3)의 제조 방법>

[0474] 폴리에스테르 (2)에 있어서, 실리카 입자 대신에, 평균 입경 4.5 μ m의 유기 입자(스티렌디비닐벤젠:스티렌계 수지)를 10질량부 첨가하는 것 이외는 폴리에스테르 (2)와 마찬가지로 제조하여, 고유 점도 0.60dl/g의 폴리에스테르 (3)을 얻었다.

[0475] <폴리에스테르 필름의 제조 방법>

[0476] [PET-A]

[0477] 폴리에스테르 (1)과 폴리에스테르 (2)를 질량비로 80/20으로 블렌드한 것을 A층, 및 폴리에스테르 (1)만을 B층의 원료로 하여, 폴리에스테르 (1)과 폴리에스테르 (3)을 질량비로 95.5/4.5로 블렌드한 것을 C층 압출기에 각각을 공급하고, 285℃로 가열 용융하여, A층 및 C층을 최외층(표층), B층을 중간층으로 하는 3중 3층(A(A층)/B(B층)/C(C층))의 층 구성에서, 압출 조건에서 두께 구성비가 A/B/C=5/90/5가 되도록 공압출하고, 표면 온도 40~50℃의 경면 냉각 드럼에 밀착시키면서 냉각 고화시켜, 미연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 작성했다. 이 필름을 85℃의 가열 롤군을 통과시키면서 길이 방향으로 3.0배 연신하여, 1축 배향 필름으로 했다. 이 1축 연신 필름에 대하여, 하기에 나타내는 경화 수지층 조성물을 양면에 도포하고, 이어서 이 필름을 텐터 연신기에 유도하여, 100℃에서 폭 방향으로 4.1배 연신하고, 추가로 235℃에서 열처리를 실시한 후, 폭 방향으로 2%의 이완 처리를 행하여, 막두께(건조 후)가 0.05 μ m인 경화 수지층을 양면에 구비한, 두께 50 μ m의 이축 배향 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0478] (경화 수지층 조성물)

[0479] (A) : 티오펜계 대전 방지제

[0480] 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌술폰산으로 이루어지는 도전제, 아그파게바트사제 「Orgacon ICP1010」을 농암모니아수로 중화하여 pH=9로 한 것.

[0481] (B) 폴리히드록시 화합물

[0482] 평균 중합도 4의 폴리글리세린

[0483] (C) 하기의 조성으로 공중합한 축합 다환 구조를 갖는 폴리에스테르 수지의 수분산체

[0484] 모노머 조성:(산 성분)2,6-나프탈렌디카르보산/5-소듐술폰이소프탈산/(디올 성분)에틸렌글리콜/디에틸렌글리콜=92/8//80/20(mol%)

[0485] A/B/C=7/10/83(질량%)

[0486] <이형층 조성물>

[0487] a1 : 경화형 실리콘 수지(실록산 결합으로 이루어지는 주쇄의 측쇄 및/또는 말단에, 비닐기가 도입된 실리콘 수지, 수평균 분자량:10600, n-헵탄 용매 희석으로 15질량%로 조정했을 때의 25℃에 있어서의 점도:1.7mcps)

[0488] (경화형 실리콘 수지의 조성 분석)

[0489] 실시예·비교예에서 이용한 경화형 실리콘 수지의 조성 분석을, 400MHz-NMR(Bruker Avance400M)을 이용하여 행하고, 결과를 표 6에 나타냈다. ¹H-NMR 측정에는, 용매로서 CDCl₃를 이용하고, 디메틸실록산의 메틸기에 유래하는 피크를 화학 시프트 기준으로 하여, 온도 30℃에서 행했다. 하기 표 6에는, 경화형 실리콘 수지에 있어서의 각 관능기의 함유 비율(mol%)을 나타냈다.

표 6

표 6

| | |
|-----|------|
| 관능기 | a 1 |
| 메틸 | 98.9 |
| H | 0 |
| 비닐 | 1.1 |

[0490]

[0491] b1 : 가교제(CL750:모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈제)

[0492] c1 : 부가형 백금 촉매(CM678:모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈제)

[0493] e1 : 경박리화제(메틸페닐실리콘오일, Mw:1만 미만, 페닐기 함유 비율;DM:MP=91:9(mol%))

[0494] e2 : 경박리화제(메틸페닐실리콘오일, Mw:21000페닐기 함유 비율;DM:MP=91:9(mol%))

[0495] e3 : 경박리화제(메틸페닐실리콘오일, Mw:71000페닐기 함유 비율;DM:MP=90:10(mol%))

[0496] e4 : 경박리화제 BY24-850(도레이·다우제)(폴리디메틸실록산, Mw:10만 이상, 페닐기 함유 비율;DM:MP=100:0(mol%))

[0497] [실시에 2-1]

[0498] PET-A의 A층측의 평탄면에, 하기 이형층 조성물을, 도포량(건조 후)의 두께가 1g/m²가 되도록 도포한 후, 150℃에서 30초 건조시켜, 이형 필름(시료 필름)을 얻었다.

[0499] (이형층 조성물)

[0500] 주재 : a1; 100질량부

[0501] 가교제 : b1; 3질량부

[0502] 촉매 : c1; 3질량부

[0503] 경박리화제 : e1; 1질량부

[0504] 용매 : 톨루엔; 1000질량부

[0505] MEK; 9000질량부

[0506] [실시에 2-2~2-5]

[0507] 이형층 조성물에 관하여, 경박리화제의 종류 및 첨가량을 하기 표 7과 같이 변경하는 것 이외는 실시예 2-1과 마찬가지로 하여 제조하여, 필름 적층체를 얻었다.

[0508] [비교예 2-1]

[0509] 이형층 조성물에 있어서, 경박리화제를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 2-1과 마찬가지로 제조하여, 필름 적층체를 얻었다.

[0510] [비교예 2-2]

[0511] 실시예 2-1에 있어서, 이형층의 조성을 하기 이형층 조성으로 변경하는 것 이외는 실시예 2-1과 마찬가지로 제조하여, 이형 필름(시료 필름)을 얻었다.

[0512] (이형층 조성물)

[0513] 주재 : a1; 100질량부

[0514] 가교제 : b1; 3질량부

[0515] 촉매 : c1; 3질량부

- [0516] 경박리화제 : e4; 1질량부
- [0517] 용매 : 톨루엔; 1000질량부
- [0518] MEK; 9000질량부

표 7

| 항목 | 이형층 | 단위 | 실시에 2-1 | 실시에 2-2 | 실시에 2-3 | 실시에 2-4 | 실시에 2-5 | 비교예 2-1 | 비교예 2-2 |
|------------------|---------------|--------|----------|---------|----------|---------|-----------|---------|----------|
| | | | a1+b1+c1 | e1 | a1+b1+c1 | e2 | a1+b1+c1 | e2 | a1+b1+c1 |
| 이형 필름 A | 중류 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 경박리화제 | - | e1 | e1 | e2 | e2 | e3 | - | - |
| | MW | - | 1만 미만 | 1만 미만 | 21000 | 21000 | 71000 | - | 10만 이상 |
| | Ph기양 (DM:MP) | - | 9.1 : 9 | 9.1 : 9 | 9.1 : 9 | 9.1 : 9 | 9.0 : 1.0 | - | 1.00 : 0 |
| | 필기량 | 질량부 | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | - | 1 |
| | 두께 | nm | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| | 탄성률 | Mpa | 82 | 82 | 82 | 82 | 82 | 82 | 82 |
| | 중류 | - | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET |
| | 두께 | μm | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | 상태 박리력 (Tesa) | g/inch | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 3.5 | 4.6 | 4.6 |
| 진유 점착률 (열무*) | % | 85 | 71 | 90 | 72 | 90 | 94 | 94 | |
| 반이형면의 표면 거칠기(Rt) | μm | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | |
| 박리성 | - | A | A | A | A | A | C | C | |
| 이행성 | - | A | B | A | B | A | A | A | |
| 블로킹성 | - | A | A | A | A | A | A | A | |
| 밀착성 | - | A | A | A | A | A | A | A | |
| 종합 평가 | - | A | B | A | B | B | C | C | |

* 1은 열처리하지 않은 것을 의미한다.

- [0519]
- [0520] 본 실시예의 결과로부터, 경화형 실리콘 수지를 포함하는 이형층을 비교적 두껍게 하고, 특정 구성의 경박리화제를 병용하고, 또한 탄성률을 500MPa 이하로 하는 반면에, 반이형면의 최대 단면 높이(Rt)를 소정의 범위 내로 함으로써, 박리력이 가벼울 뿐만 아니라, 이행성이 낮고, 블로킹하기 어렵고, 그럼에도 불구하고 기재에 대한 밀착성이 양호한 이형 필름을 얻는 것이 확인되었다.
- [0521] 또한, 비교예 2-1과 각 실시예를 점착 테이프에 의한 박리력(상태 박리력)으로 비교하면, 가장 가벼운 타입에서

는, 비교예 2-1의 약 6할까지 경박리화시킬 수 있어, 초경박리화를 실현할 수 있었다.

[0522] 그에 비하여, 비교예 2-1은, 종래품 레벨(경박리 타입)이고, 점착제층에 대한 박리력이 큰 것을 알 수 있었다. 비교예 2-2는 이형층 중에 분자량이 큰 경박리화제를 함유하고 있기 때문에, 경박리 효과가 부족한 결과였다.

[0523] 실시예 3-1

[0524] 실시예 1-1에서 이용한 이형층에 관하여, 이하에 기재하는 점착제를 이용하여, 박리성에 관하여 평가했다. 결과를 표 8에 나타낸다.

[0525] 점착제 A : 2EHA/BA/HEA=36/59/5질량%(탄성률:2.9MPa, Tg:-59.0℃)

[0526] 점착제 B : 2EHA/HEA/AAc=92.8/7/0.2질량%(탄성률:2.7MPa, Tg:-66.7℃)

[0527] 2EHA ; 2-에틸헥실아크릴레이트

[0528] BA ; 부틸아크릴레이트

[0529] HEA ; 히드록시에틸아크릴레이트

[0530] AAc ; 아크릴산

[0531] 실시예 3-2

[0532] 실시예 3-1에 있어서, 이형층으로서 실시예 2-1에서 이용한 이형층을 사용한 것 이외는, 실시예 3-1과 마찬가지로 하여 평가했다. 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

표 8

| | 이형층 두께(μm) | 점착제 박리력(g/25mm) | |
|---------|------------|-----------------|-------|
| | | 점착제 A | 점착제 B |
| 실시예 3-1 | 1.0 | 3.1 | 5.1 |
| 실시예 3-2 | 1.0 | 2.1 | 2.9 |
| 참고예 | 0.1 | 4.1 | 6.5 |

[0533]

[0534] 실시예에 이용한 수지층은 모두, 참고예(종래 기술)보다 경박리화되어 있는 것을 알 수 있었다.

[0535] 산업상의 이용 가능성

[0536] 본 발명의 이형 필름에 의하면, 초경박리성을 실현하면서도, 블로킹에 의해 이형층의 박리 특성이 변화되기 어려운 이형 필름을 제공할 수 있어, 그 공업적 가치는 높다. 또한, 본 발명의 이형 필름, 및 그 이형 필름을 구비하는 필름 적층체는, 초경박리성 및 내블로킹성을 양립한 특징을 갖는 점에서, 이형층의 박리 특성의 변화 및 수지층(A) 표면의 외관의 악화를 피하는 용도에 적합하며, 예를 들면, 정전 용량 방식의 터치 패널 제조용 등, 점착제층을 개재하여, 첩합하는 각종 용도, 액정 디스플레이에 이용되는 광학 부재(편광판, 위상차판, 프리즘 시트, 도전 필름, 수지 필름, 유리 기판 등), 유기 일렉트로루미네선스 구성 부재 제조용 등, 각종 디스플레이 구성 부재 제조용 외에, 각종 점착제층 보호 용도에 적합하게 이용된다. 그 중에서도 특히, 절곡에 대한 변형에 추종하기 쉬운, 유연한 점착층을 구비한, 폴더블 디스플레이 용도에의 적용도 가능하다.