

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6005704号
(P6005704)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(51) Int. Cl.		F I			
C 0 8 J	7/04	(2006. 01)	C 0 8 J	7/04	C F D L
B 3 2 B	27/36	(2006. 01)	B 3 2 B	27/36	
B 3 2 B	27/26	(2006. 01)	B 3 2 B	27/26	
B 3 2 B	27/00	(2006. 01)	B 3 2 B	27/00	1 0 1
B 2 9 C	55/02	(2006. 01)	B 2 9 C	55/02	

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2014-193211 (P2014-193211)
 (22) 出願日 平成26年9月24日 (2014. 9. 24)
 (65) 公開番号 特開2016-64518 (P2016-64518A)
 (43) 公開日 平成28年4月28日 (2016. 4. 28)
 審査請求日 平成27年5月30日 (2015. 5. 30)

(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 川崎 泰史
 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
 (72) 発明者 舟津 良亮
 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
 (72) 発明者 開 俊啓
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、ポリエーテル基の含有量が、シロキサン結合を1として、モル比の割合で0.01~0.20である、ポリエチレングリコール基またはポリプロピレングリコール基含有シリコン、およびポリエーテル基含有シリコン以外のポリマーを含有する塗布液を塗布した後、少なくとも一方向に延伸することによって塗布層を形成することを特徴とする積層ポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項2】

粘着テープに対する剥離力が200mN/cm以下である請求項1記載の積層ポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項3】

ポリエチレングリコール基またはポリプロピレングリコール基含有シリコンが、数平均分子量が500以下のシリコンの含有量が15重量%以下である請求項1または2に記載の積層ポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項4】

塗布液が架橋剤を含有する請求項1~3のいずれかに記載の積層ポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層ポリエステルフィルムに関するものであり、例えば、各種テープ用、セラミック製造用、各種表面保護フィルム用、偏光板製造時等に使用する粘着セパレータ等の用途において、良好な離型性能を有する積層ポリエステルフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステルフィルムは、機械的強度、寸法安定性、平坦性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等に優れた特性を有し、コストパフォーマンスに優れるため、各種用途に使用されている。

【0003】

ポリエステルフィルムを離型フィルムとして使用する場合、種々の樹脂や粘着剤に対する離型性が不足するため、実用性に乏しいという欠点を有している。このため、従来から、ポリエステルフィルム表面に離型性塗布膜を積層する方法が検討されてきている。

【0004】

しかしながら、一般的に使用される離型性塗膜は、有機溶剤系のシリコン化合物を使用することが多く、近年の環境考慮に優れているとは言い難い。また、金属触媒を用いた付加反応による離型性塗布膜は、反応の調整が難しい場合があり、官能基が残ることにより、離型性が安定化しないという課題もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-142179号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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、各種テープ用、セラミック製造用、各種表面保護フィルム用、偏光板製造時等に使用する粘着セパレータ等の用途において、環境考慮された、離型性能に優れた積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記実情に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構成からなる積層ポリエステルフィルムを用いれば、上述の課題を容易に解決できることを知見し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

すなわち、本発明の要旨は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、ポリエーテル基の含有量が、シロキサン結合を1として、モル比の割合で0.01~0.20である、ポリエチレングリコール基またはポリプロピレングリコール基含有シリコン、およびポリエーテル基含有シリコン以外のポリマーを含有する塗布液を塗布した後、少なくとも一方向に延伸することによって塗布層を形成することを特徴とする積層ポリエステルフィルムの製造方法に存する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の積層ポリエステルフィルムによれば、各種テープ用、セラミック製造用、各種表面保護フィルム用、偏光板製造時等に使用する粘着セパレータ等の用途において、良好な離型性能を有する基材フィルムを提供することができ、その工業的価値は高い。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明における積層ポリエステルフィルムを構成するポリエステルフィルムは単層構成であっても多層構成であってもよく、2層、3層構成以外にも本発明の要旨を越えない限

10

20

30

40

50

り、4層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。

【0011】

本発明において使用するポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。ホモポリエステルからなる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート等が例示される。一方、共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、p-オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、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、ブタンジオール、4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

10

【0012】

ポリエステルの重合触媒としては、特に制限はなく、従来公知の化合物を使用することができ、例えば、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、マンガン化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物等が挙げられる。この中でも、アンチモン化合物は安価であることから好ましく、また、チタン化合物やゲルマニウム化合物は触媒活性が高く、少量で重合を行うことが可能であり、フィルム中に残留する金属量が少ないことから、フィルムの透明性が高くなるため好ましい。さらに、ゲルマニウム化合物は高価であることから、チタン化合物を用いることがより好ましい。

20

【0013】

チタン化合物を用いたポリエステルの場合、チタン元素含有量は、好ましくは50ppm以下、より好ましくは1~20ppm、さらに好ましくは2~10ppmの範囲である。チタン化合物の含有量が多すぎる場合は、ポリエステルの劣化が促進され黄色味が強いフィルムとなる場合があり、また、含有量が少なすぎる場合は、重合効率が悪くコストアップや十分な強度を有するフィルムが得られない場合がある。また、チタン化合物によるポリエステルを用いる場合、熔融押出する工程での劣化抑制の目的で、チタン化合物の活性を下げるためにリン化合物を使用することが好ましい。リン化合物としては、ポリエステルの生産性や熱安定性を考慮すると正リン酸が好ましい。リン元素含有量は、熔融押出するポリエステル量に対して、好ましくは1~300ppm、より好ましくは3~200ppm、さらに好ましくは5~100ppmの範囲である。リン化合物の含有量が多すぎる場合は、ゲル化や異物の原因となる可能性があり、また、含有量が少なすぎる場合は、チタン化合物の活性を十分に下げることができず、黄色味のあるフィルムとなる場合がある。

30

【0014】

本発明のフィルムのポリエステルの層中には、易滑性の付与および各工程での傷発生防止を主たる目的として、粒子を配合することも可能である。粒子を配合する場合、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、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の無機粒子、アクリル樹脂、スチレン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機粒子等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、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。これらの中でも特に少量で効果が出やすいという点でシリカ粒子や炭酸カルシウム粒子が好ましい。

40

【0015】

また、粒子の平均粒径は、好ましくは5.0 μ m以下、より好ましくは0.01~3.0 μ mの範囲である。平均粒径が5.0 μ mを超える場合には、フィルムの表面粗度が粗

50

くなりすぎて、後工程の種々の加工で不具合が生じる場合がある。また、上記範囲で使用することで、ヘーズが低く抑えられ、フィルム全体として透明性を確保しやすい。

【0016】

さらにポリエステル層中の粒子含有量は、好ましくは5重量%未満、より好ましくは0.0003~1重量%の範囲、さらに好ましくは0.0005~0.5重量%の範囲である。粒子が無い場合、あるいは少ない場合は、フィルムの透明性が高くなり、良好なフィルムとなるが、滑り性が不十分となる場合があるため、塗布層中に粒子を入れることにより、滑り性を向上させる等の工夫が必要な場合がある。また、粒子含有量が多い場合にはヘーズが高くなり、透明性に欠けることから、例えば、種々の検査時に、異物等の欠陥検査の難易度が上がってしまう等の不具合が生じる場合がある。

10

【0017】

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。

【0018】

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エステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのが良い。

【0019】

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紫外線吸収剤、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。

20

【0020】

本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、好ましくは10~350 μ m、より好ましくは15~200 μ mの範囲である。

【0021】

本発明のフィルムの製膜方法としては、通常知られている製膜法を採用でき、特に制限はない。例えば、二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する場合、まず先に述べたポリエステル原料を、押出機を用いてダイから熔融押し出しし、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。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ことが好ましく、静電印加密着法や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、通常70~170で、延伸倍率は通常2.5~7倍、好ましくは3.0~6倍で延伸する。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方法が挙げられる。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

40

【0022】

また、本発明においては積層ポリエステル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、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、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、スクリュウ方式、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

50

ることができる。

【0023】

次に本発明における積層ポリエステルフィルムを構成する塗布層の形成について説明する。本発明の塗布層は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に積層され、少なくとも一方向に延伸して形成されたものであり、ポリエステルフィルムの製膜工程中にフィルム表面を処理する、インラインコーティングにより設けられたものであることが好ましい。

【0024】

本発明において、塗布層を延伸することで離型性能が向上することを見出した。推測メカニズムとしては、延伸することで、塗布層に力学的な力がかかるので、より表面エネルギーが小さく、離型性能を発揮するシリコン部位が塗布層表面に出てきて、基材であるポリエステルフィルムと比較的馴染みの良いポリエーテル部位が塗布層のポリエステルフィルム側に配置するためであると推測している。

10

【0025】

インラインコーティングは、ポリエステルフィルム製造の工程内でコーティングを行う方法であり、具体的には、ポリエステルを溶融押出ししてから延伸後熱固定して巻き上げるまでの任意の段階でコーティングを行う方法である。通常は、溶融、急冷して得られる未延伸シート、延伸された一軸延伸フィルムの何れかにコーティングする。

【0026】

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、特に長手方向（縦方向）に延伸された一軸延伸フィルムにコーティングした後に横方向に延伸する方法が優れている。かかる方法によれば、製膜と塗布層形成を同時に行うことができるため製造コスト上のメリットがあり、また、コーティング後に延伸を行うために、塗布層の厚みを延伸倍率により変化させることもでき、オフラインコーティングに比べ、薄膜コーティングをより容易に行うことができる。

20

【0027】

また、延伸前にフィルム上に塗布層を設けることにより、塗布層を基材フィルムと共に延伸することができ、それにより塗布層を基材フィルムに強固に密着させることができる。さらに、二軸延伸ポリエステルフィルムの製造において、クリップ等によりフィルム端部を把持しつつ延伸することで、フィルムを縦および横方向に拘束することができ、熱固定工程において、しわ等が入らず平面性を維持したまま高温をかけることができる。それゆえ、塗布後に施される熱処理が他の方法では達成されない高温とすることができるために、塗布層の造膜性が向上し、塗布層と基材フィルムをより強固に密着させることができ、さらには、強固な塗布層とすることができる。また、高温であるがゆえに、塗布層は十分に反応することができ、離型性能はより安定したものとなりうる。特に加熱処理後の離型性能がより安定するために好ましい。

30

【0028】

本発明においては、ポリエーテル基含有シリコンを含有する塗布層を有することを必須の要件とするものである。

【0029】

本発明における塗布層は、例えば、各種テープ用、セラミック製造用、各種表面保護フィルム用、偏光板製造時等に使用する粘着セパレータ等の用途において、良好な離型フィルムとして使用されるために設けられるものである。

40

【0030】

塗布層の形成に用いられる、ポリエーテル基含有シリコンとは、ポリエーテル基を有するシリコン化合物のことである。ポリエーテル基は主にシリコンの溶媒への分散性向上のために使用され、シリコンの側鎖や末端に有していても、主鎖に有していても良い。水等の溶媒への分散性の観点から、側鎖や末端に有していることが好ましい。

【0031】

ポリエーテル基は従来公知の構造を使用することができる。水等の溶媒への分散性の観

50

点から、芳香族ポリエーテル基より、脂肪族ポリエーテル基が好ましく、脂肪族ポリエーテル基の中でも、アルキルポリエーテル基が好ましい。また、立体障害による合成上の観点から、分岐アルキルポリエーテル基よりも、直鎖アルキルポリエーテル基が好ましく、その中でも、炭素数が8以下の直鎖アルキルからなるポリエーテル基が好ましい。さらに、展開する溶媒が水の場合は、水への分散性を考慮し、ポリエチレングリコール基またはポリプロピレングリコール基が好ましく、特に最適なのは、ポリエチレングリコール基である。

【0032】

ポリエーテル基のエーテル結合の個数は、水等の溶媒への分散性と塗布層の耐久性の向上の観点から、通常1～30個の範囲、好ましくは2～20個の範囲、より好ましくは3～15個の範囲である。エーテル結合が少ないと分散性が悪くなり、逆に多すぎると耐久性や離型性能が悪くなる。

10

【0033】

ポリエーテル基をシリコンの側鎖あるいは末端に有する場合、ポリエーテル基の末端は特に限定するものではなく、水酸基、アミノ基、チオール基、アルキル基やフェニル基等の炭化水素基、カルボン酸基、スルホン酸基、アルデヒド基、アセタール基等、各種の官能基を使用することができる。その中でも、水への分散性や塗布層の強度向上のための架橋性を考慮すると、水酸基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基が好ましく、特に、水酸基が最適である。

【0034】

20

シリコンとしては、従来公知のシリコンを使用することができ、例えば、ジメチルシリコン、ジエチルシリコン等のアルキルシリコン、また、フェニル基を有するフェニルシリコン、メチルフェニルシリコン等が挙げられる。シリコンには上述したポリエーテル基以外の官能基を有するものも使用することができ、例えば、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基、フッ素等のハロゲン基、パーフルオロアルキル基、各種アルキル基や各種芳香族基等の炭化水素基等が挙げられる。他の官能基として、ビニル基を有するシリコンや水素原子が直接ケイ素原子に結合したハイドロゲンシリコンも一般的であるが、未反応のまま塗布層に残ると離型性能の経時変化の原因となるので、本発明のシリコンにおいては含有しないことが好ましい。

【0035】

30

ポリエーテル基含有シリコンのポリエーテル基の含有量は、シリコンのシロキサン結合を1として、モル比の割合で、0.001～0.30の範囲、好ましくは0.01～0.20%の範囲、より好ましくは0.03～0.15%の範囲、さらに好ましくは0.05～0.12%の範囲である。この範囲内で使用することで、水等の溶媒への分散性と塗布層の耐久性や良好な離型性を保持することができる。

【0036】

ポリエーテル基含有シリコンの分子量は、水等の溶媒への分散性を考慮するとあまり大きくない方が好ましく、また、塗布層の耐久性や離型性能を考慮すると大きい方が好ましい。この両者の特性をバランスさせることが求められており、数平均分子量として、好ましくは1000～10000の範囲、より好ましくは3000～30000の範囲、さらに好ましくは、5000～10000の範囲である。

40

【0037】

また、塗布層の経時変化や離型性能、また、各種工程の汚染性を考慮するとシリコンの低分子成分（数平均分子量で500以下）はできる限り少ない方が好ましく、その量としては、シリコン化合物全体の割合として、好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下の範囲である。

【0038】

ポリエーテル基含有シリコンは単独では塗布することが難しいので、水等の溶媒へ分散して使用することが好ましい。分散のために従来公知の各種の分散剤を使用することが可能であり、例えば、アニオン性分散剤、ノニオン性分散剤、カチオン性分散剤、両性分散

50

剤が挙げられる。これらの中でも、ポリエーテル基含有シリコーンの分散性、および塗布層の形成に用いられ得るポリエーテル基含有シリコーン以外のポリマーとの相溶性を考慮した場合、アニオン性分散剤やノニオン性分散剤が好ましい。また、これら分散剤には、フッ素化合物を使用することも可能である。

【0039】

アニオン性分散剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム塩等のスルホン酸塩や硫酸エステル塩系、ラウリル酸ナトリウム、オレイン酸カリウム等のカルボン酸塩系、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等のリン酸塩系が挙げられる。これらの中でも、分散性が良好であるという観点からスルホン酸塩系が好ましい。

10

【0040】

ノニオン性分散剤としては、例えば、高級アルコールやアルキルフェノールなどの水酸基をもつ化合物にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたエーテル型、グリセリンや糖類などの多価アルコールと脂肪酸がエステル結合したエステル型、脂肪酸や多価アルコール脂肪酸エステルにアルキレンオキサイドを付加させたエステル・エーテル型、疎水基と親水基がアミド結合を介しているアミド型等が挙げられる。これらの中でも水への溶解性、安定性を考慮するとエーテル型が好ましく、取扱い性も考慮するとエチレンオキサイドを付加させたタイプがより好ましい。

20

【0041】

使用するポリエーテル基含有シリコーンの分子量や構造にも依存するし、使用する分散剤の種類にも依存するので一概には言えないが、目安として分散剤の量は、ポリエーテル基含有シリコーンを1として、重量比で、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4、さらに好ましくは0.1~0.3の範囲である。

【0042】

塗布層の形成には、塗布層の外観、離型性能の安定化、基材のポリエステルフィルムとの密着性等の観点からポリエーテル基含有シリコーン以外のポリマーを併用することが好ましい。

30

【0043】

ポリマーとしては従来公知のポリマーを使用することができる。ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル(ポリビニルアルコール、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等)、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、でんぷん類等が挙げられる。これらの中でも塗布外観の向上、離型性能の安定化、基材のポリエステルフィルムとの密着性の観点から、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコールを併用することが好ましく、その中でも特にポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂は好ましい。また、基材がポリエステルフィルムであることを考慮すると、基材のポリエステルフィルムとの密着性の観点からポリエステル骨格を有する樹脂がより好ましい。

40

【0044】

ポリエステル樹脂とは、主な構成成分として例えば、下記のような多価カルボン酸および多価ヒドロキシ化合物からなるものが挙げられる。すなわち、多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸および、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、グルタル酸、コハク酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水フタ

50

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およびそれらのエステル形成性誘導体などを用いることができ、多価ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-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、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、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-エチレングリコール付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ジメチロ-ルプロピオン酸、グリセリン、トリメチロ-ルプロパン、ジメチロ-ルエチルスルホン酸ナトリウム、ジメチロ-ルプロピオン酸カリウムなどを用いることができる。これらの化合物の中から、それぞれ適宜1つ以上を選択し、常法の重縮合反応によりポリエステル樹脂を合成すればよい。

10

【0045】

アクリル樹脂とは、アクリル系、メタアクリル系のモノマーを含む重合性モノマーからなる重合体である。これらは、単独重合体あるいは共重合体、さらにはアクリル系、メタアクリル系のモノマー以外の重合性モノマーとの共重合体、いずれでも差し支えない。また、それら重合体と他のポリマー（例えばポリエステル、ポリウレタン等）との共重合体も含まれる。例えば、ブロック共重合体、グラフト共重合体である。あるいは、ポリエステル溶液、またはポリエステル分散液中で重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にポリウレタン溶液、ポリウレタン分散液中で重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にして他のポリマー溶液、または分散液中で重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマー混合物）も含まれる。また、密着性をより向上させるために、ヒドロキシル基、アミノ基を含有することも可能である。

20

【0046】

上記重合性モノマーとしては、特に限定はしないが、特に代表的な化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸のような各種カルボキシル基含有モノマー類、およびそれらの塩；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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、モノブチルヒドロキシルマレート、モノブチルヒドロキシイタコネートのような各種の水酸基含有モノマー類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートのような各種の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドまたは（メタ）アクリロニトリル等のような種々の窒素含有化合物；スチレン、-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンのような各種スチレン誘導体、プロピオン酸ビニルのような各種のビニルエステル類；-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のような種々の珪素含有重合性モノマー類；燐含有ビニル系モノマー類；塩化ビニル、塩化ビリデンのような各種のハロゲン化ビニル類；ブタジエンのような各種共役ジエン類が挙げられる。

30

40

【0047】

ウレタン樹脂とは、ウレタン結合を分子内に有する高分子化合物のことであり、通常ポリオールとイソシアネートの反応により作成される。ポリオールとしては、ポリエステルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリオレフィンポリオール類、アクリルポリオール類が挙げられ、これらの化合物は単独で用いても、複数種用いてもよい。

【0048】

ポリエステルポリオール類としては、多価カルボン酸（マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）またはそれらの酸無水物と多価アルコール（エチレングリコー

50

ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 8 - オクタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - ヘキシル - 1, 3 - プロパンジオール、シクロヘキサジオール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、ジメタノールベンゼン、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、アルキルジアルカノールアミン、ラクトンジオール等)の反応から得られるもの、ポリカプロラクトン等のラクトン化合物の誘導体ユニットを有するもの等が挙げられる。

10

【0049】

ポリカーボネートポリオール類は、多価アルコール類とカーボネート化合物とから、脱アルコール反応によって得られる。多価アルコール類としては、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3, 3 - ジメチロールヘプタン等が挙げられる。カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられ、これらの反応から得られるポリカーボネート系ポリオール類としては、例えば、ポリ(1, 6 - ヘキシレン)カーボネート、ポリ(3 - メチル - 1, 5 - ペンチレン)カーボネート等が挙げられる。

20

【0050】

ポリエーテルポリオール類としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

30

【0051】

塗布外観や離型性能の安定化等を考慮すると、上記ポリオール類の中でもポリエステルポリオール類およびポリカーボネートポリオール類がより好適に用いられ、特にポリエステルポリオール類が好適である。

【0052】

ウレタン樹脂を得るために使用されるポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、 C_6H_4 、 C_6H_2 、 C_6H_3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が例示される。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。

40

【0053】

ウレタン樹脂を合成する際に鎖延長剤を使用しても良く、鎖延長剤としては、イソシアネート基と反応する活性基を2個以上有するものであれば特に制限はなく、一般的には、

50

水酸基またはアミノ基を2個有する鎖延長剤を主に用いることができる。

【0054】

水酸基を2個有する鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の脂肪族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート等のエステルグリコールといったグリコール類を挙げることができる。また、アミノ基を2個有する鎖延長剤としては、例えば、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサレンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、トリメチルヘキサレンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,10-デカンジアミン等の脂肪族ジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソプロピリチンシクロヘキシル-4,4'-ジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。

10

【0055】

本発明におけるウレタン樹脂は、溶剤を媒体とするものであってもよいが、好ましくは水を媒体とするものである。ウレタン樹脂を水に分散または溶解させるには、乳化剤を用いる強制乳化型、ウレタン樹脂中に親水性基を導入する自己乳化型あるいは水溶型等がある。特に、ウレタン樹脂の構造中にイオン基を導入しアイオノマー化した自己乳化タイプが、液の貯蔵安定性や得られる塗布層の耐水性、透明性に優れており好ましい。

20

【0056】

また、導入するイオン基としては、カルボキシル基、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、第4級アンモニウム塩等、種々のものが挙げられるが、カルボキシル基が好ましい。ウレタン樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、重合反応の各段階の中で種々の方法が取り得る。例えば、プレポリマー合成時に、カルボキシル基を持つ樹脂を共重合成分として用いる方法や、ポリオールやポリイソシアネート、鎖延長剤などの一成分としてカルボキシル基を持つ成分を用いる方法がある。特に、カルボキシル基含有ジオールを用いて、この成分の仕込み量によって所望の量のカルボキシル基を導入する方法が好ましい。例えば、ウレタン樹脂の重合に用いるジオールに対して、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ビス-(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、ビス-(2-ヒドロキシエチル)ブタン酸等を共重合させることができる。またこのカルボキシル基はアンモニア、アミン、アルカリ金属類、無機アルカリ類等で中和した塩の形にするのが好ましい。特に好ましいものは、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンである。かかるウレタン樹脂は、塗布後の乾燥工程において中和剤が外れたカルボキシル基を、他の架橋剤による架橋反応点として用いることができる。これにより、塗布前の液の状態での安定性に優れる上、得られる塗布層の耐久性、耐溶剤性、耐水性、耐ブロッキング性等をさらに改善することが可能となる。

30

【0057】

ポリビニルアルコールとは、ポリビニルアルコール部位を有するものであり、例えば、ポリビニルアルコールに対し、部分的にアセタール化やブチラール化等された変性化合物も含め、従来公知のポリビニルアルコールを使用することができる。ポリビニルアルコールの重合度は特に限定されるものではないが、通常100以上、好ましくは300~40000の範囲のものが用いられる。重合度が100未満の場合、塗布層の耐水性が低下する場合がある。また、ポリビニルアルコールのケン化度は特に限定されるものではないが、好ましくは70mol%以上、より好ましくは80~99mol%、さらに好ましくは86~97mol%の範囲であるポリ酢酸ビニルケン化物である。

40

【0058】

また、塗布層の強度や離型性能を向上させるために、架橋剤を併用することが好ましい。架橋剤とは従来公知の材料を使用することができ、例えば、メラミン化合物、オキサゾ

50

リン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、シランカップリング化合物、ヒドラジド化合物、アジリジン化合物等が挙げられる。塗布層の強度の観点、安定した離型性能の観点から、メラミン化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、カルボジイミド系化合物、シランカップリング化合物が好ましく、メラミン化合物が特に好ましい。

【0059】

メラミン化合物とは、化合物中にメラミン骨格を有する化合物のことであり、例えば、アルキロール化メラミン誘導体、アルキロール化メラミン誘導体にアルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した化合物、およびこれらの混合物を用いることができる。エーテル化に用いるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブタノール等が好適に用いられる。また、メラミン化合物としては、単量体、あるいは2量体以上の多量体のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。各種化合物との反応性を考慮すると、メラミン化合物中に水酸基を含有していることが好ましい。さらに、メラミンの一部に尿素等を共縮合したものも使用できるし、メラミン化合物の反応性を上げるために触媒を使用することも可能である。

10

【0060】

オキサゾリン化合物とは、分子内にオキサゾリン基を有する化合物であり、特にオキサゾリン基を含有する重合体が好ましく、付加重合性オキサゾリン基含有モノマー単独もしくは他のモノマーとの重合によって作成できる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーは、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等を挙げることができ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。他のモノマーは、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば制限なく、例えばアルキル(メタ)アクリレート(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基)等の(メタ)アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸およびその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等)等の不飽和カルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、*N*-アルキル(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、(アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等)等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の-オレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン、-不飽和モノマー類；スチレン、-メチルスチレン、等の、-不飽和芳香族モノマー等を挙げることができ、これらの1種または2種以上のモノマーを使用することができる。

20

30

40

【0061】

エポキシ化合物とは、分子内にエポキシ基を有する化合物であり、例えば、エピクロロヒドリンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ビスフェノールA等の水酸基やアミノ基との縮合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物、グリシジルアミン化合物等がある。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエー

50

テル、ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルアミン化合物としてはN,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノ)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0062】

イソシアネート系化合物とは、イソシアネート、あるいはブロックイソシアネートに代表されるイソシアネート誘導体構造を有する化合物のことである。イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、, , ', '-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族イソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネート等が例示される。また、これらイソシアネートのビュレット化物、イソシアヌレート化物、ウレトジオン化物、カルボジイミド変性体等の重合体や誘導体も挙げられる。これらは単独で用いても、複数種併用してもよい。上記イソシアネートの中でも、紫外線による黄変を避けるために、芳香族イソシアネートよりも脂肪族イソシアネートまたは脂環族イソシアネートがより好ましい。

【0063】

ブロックイソシアネートの状態で使用する場合、そのブロック剤としては、例えば重亜硫酸塩類、フェノール、クレゾール、エチルフェノールなどのフェノール系化合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、ベンジルアルコール、メタノール、エタノールなどのアルコール系化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系化合物、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン系化合物、カプロラクタム、バレロラクタムなどのラクタム系化合物、ジフェニルアニリン、アニリン、エチレンジイミンなどのアミン系化合物、アセトアニリド、酢酸アミドの酸アミド化合物、ホルムアルデヒド、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物が挙げられ、これらは単独でも2種以上の併用であってもよい。

【0064】

また、本発明におけるイソシアネート系化合物は単体で用いてもよいし、各種ポリマーとの混合物や結合物として用いてもよい。イソシアネート系化合物の分散性や架橋性を向上させるという意味において、ポリエステル樹脂やウレタン樹脂との混合物や結合物を使用することが好ましい。

【0065】

カルボジイミド系化合物とは、カルボジイミド構造を有する化合物のことであり、塗布層上に形成され得る各種の表面機能層との密着性の向上や、塗布層の耐湿熱性の向上のために用いられるものである。カルボジイミド系化合物は、分子内にカルボジイミド、あるいはカルボジイミド誘導体構造を1つ以上有する化合物であるが、より良好な密着性等のために、分子内に2つ以上有するポリカルボジイミド系化合物がより好ましい。

【0066】

カルボジイミド系化合物は従来公知の技術で合成することができ、一般的には、ジイソ

10

20

30

40

50

シアネート化合物の縮合反応が用いられる。ジイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではなく、芳香族系、脂肪族系いずれも使用することができ、具体的には、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0067】

さらに本発明の効果を消失させない範囲において、ポリカルボジイミド系化合物の水溶性や水分散性を向上させるために、界面活性剤を添加することや、ポリアルキレンオキシド、ジアルキルアミノアルコールの四級アンモニウム塩、ヒドロキシアルキルスルホン酸塩などの親水性モノマーを添加して用いてもよい。

10

【0068】

なお、これら架橋剤は、乾燥過程や、製膜過程において、反応させて塗布層の性能を向上させる設計で用いている。できあがった塗布層中には、これら架橋剤の未反応物、反応後の化合物、あるいはそれらの混合物が存在しているものと推測できる。

【0069】

また、塗布層の形成には、ブロッキングや滑り性改良のために粒子を併用することも可能である。ただし透明性の観点、離型性能の安定化の観点から、あまり使用しない方が好ましい。

20

【0070】

さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、塗布層の形成には必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、染料、顔料等を併用することも可能である。

【0071】

本発明における積層ポリエステルフィルムの構成する塗布層中の割合として、ポリエーテル基含有シリコンの割合は、3～95重量%、好ましくは8～80重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～50重量%の範囲である。上記範囲から外れる場合は、離型性能が悪くなる場合がある。

30

【0072】

本発明における積層ポリエステルフィルムの構成する塗布層中の割合として、ポリエーテル基含有シリコン以外のポリマーの割合は、95重量%以下、好ましくは10～90重量%、より好ましくは15～70重量%、さらに好ましくは20～55重量%の範囲である。上記範囲で使用することで良好な塗布外観、基材であるポリエステルフィルムとの密着性を確保しやすい。

【0073】

本発明における積層ポリエステルフィルムの構成する塗布層中の割合として、架橋剤の割合は、90重量%以下、好ましくは1～80重量%、より好ましくは3～70重量%、さらに好ましくは5～50重量%の範囲である。上記範囲で使用することで良好な塗膜強度、離型性能を向上させやすい。

40

【0074】

本発明のポリエステルフィルムにおいて、ポリエーテル基含有シリコンを含有する塗布層とは反対面側にも、各種の塗布層を設けることが可能である。例えば、機能層を設けるための易接着層、塵埃付着防止のための帯電防止層等が挙げられる。

【0075】

塗布層中の成分の分析は、例えば、TOF-SIMS、ESCA、蛍光X線、IR等の分析によって行うことができる。

【0076】

塗布層の形成に関して、上述の一連の化合物を溶液または溶媒の分散体として、固形分

50

濃度が0.1～80重量%程度を目安に調整した塗布液をポリエステルフィルム上に塗布する要領にて積層ポリエステルフィルムを製造するのが好ましい。特にインラインコーティングによって塗布層を設ける場合は、水溶液または水分散体であることがより好ましいが、水への分散性改良、造膜性改良等を目的として、塗布液中には少量の有機溶剤を含有していてもよい。また、有機溶剤は1種類のみでもよく、適宜、2種類以上を使用してもよい。

【0077】

本発明における積層ポリエステルフィルムに関して、ポリエステルフィルム上に設けられる塗布層の膜厚は、好ましくは0.001～1 μ m、より好ましくは0.01～0.5 μ m、さらに好ましくは0.02～0.2 μ mの範囲である。膜厚が上記範囲より外れる場合は、塗布外観の悪化や離型性能が悪化する場合がある。

10

【0078】

本発明のフィルムにおいて、塗布層を形成する方法としては、例えば、グラビアコート、リバースロールコート、ダイコート、エアドクターコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、カーテンコート、ナイフコート、トランスファロールコート、スクイズコート、含浸コート、キスコート、スプレーコート、カレンダーコート、押出コート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。

【0079】

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乾燥および硬化条件に関しては特に限定されるわけではないが、塗布液に使用している水等の溶媒の乾燥に関しては、好ましくは70～150、より好ましくは80～130、さらに好ましくは90～120の範囲である。乾燥の時間としては、目安として3～200秒、好ましくは5～120秒の範囲である。また、塗布層の離型性能や強度を向上させるため、フィルム製造工程において、好ましくは180～270、より好ましくは200～250、さらに好ましくは210～240の範囲の熱処理工程を経ることである。当該熱処理工程の時間としては、目安として3～200秒、好ましくは5～120秒の範囲である。

20

【0080】

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。本発明における積層ポリエステル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。

30

【0081】

本発明のポリエステルフィルムのヘーズは特に制限はないが、例えば、偏光板用途等、検査の厳しい用途に使用する場合には、より精度の高い検査のために、検査光の透過性が重要となるため、ヘーズが低い方が好ましい。そのような用途に使用する場合には、好ましいヘーズとしては、4.0%以下、より好ましくは、3.0%以下、さらに好ましくは2.0%以下、特に好ましくは0.2～1.5%の範囲である。

【0082】

本発明の積層ポリエステルフィルムの塗布層の離型性能として、未処理の塗布層として、粘着テープに対する剥離力(常態剥離力)としては、好ましくは200mN/cm以下であり、より好ましくは100mN/cm以下、さらに好ましくは50mN/cm以下、特に好ましくは30mN/cm以下の範囲である。上記範囲とすることで、剥離作業が容易となる。

40

【0083】

塗布層の離型性能として、粘着テープに対する加熱後の剥離力は、好ましくは300mN/cm以下、より好ましくは100mN/cm以下、さらに好ましくは40mN/cm以下である。上記範囲にすることで、塗布層の上にくる材料を加熱加工後にも上手く剥離することが可能となる。

【0084】

塗布層の離型性能として、粘着テープに対する溶剤(トルエン)処理後の剥離力は、好ましくは300mN/cm以下、より好ましくは100mN/cm以下、さらに好ましく

50

は40 mN / cm以下である。上記範囲にすることで、塗布層の上にくる材料を溶剤処理後にも上手く剥離することが可能となる。

【実施例】

【0085】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、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。また、本発明で用いた測定法および評価方法は次のとおりである。

【0086】

(1) ポリエステルの極限粘度の測定方法

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエステル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。

10

【0087】

(2) 塗布層の膜厚測定方法

塗布層の表面をRuO₄で染色し、エポキシ樹脂中に包埋した。その後、超薄切片法により作成した切片をRuO₄で染色し、塗布層断面をTEM(株式会社日立ハイテクノロジーズ製H-7650、加速電圧100V)を用いて測定した。なお、膜厚は粒子の部分を含まない箇所測定した。

【0088】

(3) ポリエーテル基含有シリコンの数平均分子量測定方法

ポリエーテル基含有シリコンをトルエン溶液に調整し、トルエンを溶離液としてGPC(東ソー株式会社製HLC-8120GPC)を用いて測定した。数平均分子量はポリスチレン換算で算出した。

20

【0089】

(4) ポリエーテル基含有シリコンの官能基確認

ポリエーテル基含有シリコンを、NMR(Bruker Biospin社製AVANCEIII600)を用いて、¹H-NMRの各ピークを帰属し、ジメチルシロキサンのとポリエーテル基の量、ビニルシランやヒドロゲンシランの有無を確認した。

【0090】

(5) ヘーズの測定方法

株式会社村上色彩技術研究所製ヘーズメーターHM-150を使用して、JIS K7136で測定した。

30

【0091】

(6) 塗布層の剥離力(常態剥離力)の測定方法

塗布層表面に粘着テープ(日東電工株式会社製「No.502」)を5cm幅で2kgゴムローラーにて1往復圧着し、室温にて1時間放置後の剥離力を測定した。剥離力は、株式会社島津製作所製「Ezgraph」を使用し、引張速度300mm/分の条件下、180°剥離を行い、その剥離力を測定した。

【0092】

(7) 塗布層の加熱後剥離力の測定方法

塗布層表面に粘着テープ(日東電工株式会社製「No.502」)を5cm幅で2kgゴムローラーにて1往復圧着した後、100℃のオープン内にて1hr加熱した。その後、室温にて1時間放置後の剥離力を測定した。剥離力は、株式会社島津製作所製「Ezgraph」を使用し、引張速度300mm/分の条件下、180°剥離を行い、その剥離力を測定した。

40

【0093】

(8) 塗布層の溶剤(トルエン)処理後剥離力の測定方法

塗布層表面をトルエン含浸ペンコットにてラビングテスターを使用し、700g荷重で10往復する。風乾後、塗布層表面に粘着テープ(日東電工株式会社製「No.502」)を5cm幅で2kgゴムローラーにて1往復圧着した後の剥離力を測定した。剥離力は

50

、株式会社島津製作所製「E z g r a p h」を使用し、引張速度300mm/分の条件下、180°剥離を行い、その剥離力を測定した。

【0094】

(9)塗布層の強度評価方法

積層ポリエステルフィルム製造1日後に、塗布層の表面を指の腹で強く3回擦り、塗布層の剥離が見られない場合を、塗布層の剥離がやや見られ、やや白っぽくなる場合を、塗布層の剥離が見られ、白くなる場合を×とした。

【0095】

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。

<ポリエステル(A)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、エチルアシッドフォスフェートを生成ポリエステルに対して30ppm、触媒として酢酸マグネシウム・四水和物を生成ポリエステルに対して100ppmを窒素雰囲気下、260℃でエステル化反応をさせた。引き続いて、テトラブチルチタネートを生成ポリエステルに対して50ppm添加し、2時間30分かけて280℃まで昇温すると共に、絶対圧力0.3kPaまで減圧し、さらに80分、溶融重縮合させ、極限粘度0.63のポリエステル(A)を得た。

【0096】

<ポリエステル(B)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、触媒として酢酸マグネシウム・四水和物を生成ポリエステルに対して900ppmを窒素雰囲気下、225℃でエステル化反応をさせた。引き続いて、正リン酸を生成ポリエステルに対して3500ppm、二酸化ゲルマニウムを生成ポリエステルに対して70ppm添加し、2時間30分かけて280℃まで昇温すると共に、絶対圧力0.4kPaまで減圧し、さらに85分、溶融重縮合させ、極限粘度0.64のポリエステル(B)を得た。

【0097】

<ポリエステル(C)の製造方法>

ポリエステル(A)の製造方法において、溶融重合前に平均粒径2μmのシリカ粒子を0.3重量部添加する以外はポリエステル(A)の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル(C)を得た。

【0098】

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)

・ポリエーテル基含有シリコーン：(IA)

ジメチルシリコーンの側鎖に、モル比でジメチルシロキサン100に対して、エチレングリコール鎖が8であるポリエチレングリコール(末端は水酸基)を1含有する、数平均分子量7000のポリエーテル基含有シリコーン(シリコーンのシロキサン結合を1とした場合、モル比の割合で、ポリエーテル基のエーテル結合は0.07である)。数平均分子量500以下の低分子成分は3%、ケイ素に結合したビニル基(ビニルシラン)、水素基(ヒドロゲンシラン)は存在せず。なお、本化合物は、重量比で、ポリエーテル基含有シリコーンを1として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.25の割合で配合し、水分散したものを塗布層形成に使用した。

・ポリエーテル基含有シリコーン：(IB)

ジメチルシリコーンの側鎖に、モル比でジメチルシロキサン100に対して、エチレングリコール鎖が8であるポリエチレングリコール(末端は水酸基)を1.5含有する、数平均分子量7200のポリエーテル基含有シリコーン(シリコーンのシロキサン結合を1とした場合、モル比の割合で、ポリエーテル基のエーテル結合は0.11である)。数平均分子量500以下の低分子成分は3%、ケイ素に結合したビニル基(ビニルシラン)、水素基(ヒドロゲンシラン)は存在せず。なお、本化合物は、重量比で、ポリエーテル

10

20

30

40

50

基含有シリコンを1として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.25の割合で配合し、水分散したものを塗布層形成に使用した。

【0099】

・ポリエステル樹脂：(IIA)

下記組成からなるポリエステル樹脂の水分散体

モノマー組成：(酸成分)テレフタル酸/イソフタル酸/5-ソジウムスルホイソフタル酸// (ジオール成分)エチレングリコール/1,4-ブタンジオール/ジエチレングリコール=56/40/4//70/20/10(mol%)

【0100】

・アクリル樹脂：(IIB)下記組成からなるアクリル樹脂の水分散体

エチルアクリレート/n-ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/N-メチロールアクリルアミド/アクリル酸=65/21/10/2/2(重量%)の乳化重合体(乳化剤：アニオン系界面活性剤)

【0101】

・ウレタン樹脂：(IIC)下記組成からなるウレタン樹脂の水分散体

イソホロンジイソシアネート：テレフタル酸：イソフタル酸：エチレングリコール：ジエチレングリコール：ジメチロールプロパン酸=12：19：18：21：25：5(mol%)から形成されるポリエステル系ウレタン樹脂の水分散体。

【0102】

・ウレタン樹脂：(IID)

1,6-ヘキサジオールとジエチルカーボネートからなる数平均分子量が2000のポリカーボネートポリオール80重量部、数平均分子量400のポリエチレングリコール4重量部、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)12重量部、ジメチロールブタン酸4重量部からなるウレタン樹脂をトリエチルアミンで中和した水分散体。

【0103】

・ポリビニルアルコール：(IIE)

ケン化度88mol%、重合度500のポリビニルアルコール

【0104】

・メラミン化合物：(III)ヘキサメトキシメチロールメラミン

【0105】

・シリコン分散剤：(IV)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

シリコン化合物の項目に記載しているが、塗布層中の成分を明確に表示するため、シリコン化合物と分散剤を分けて記載している。表1においても同様である。

【0106】

実施例1：

ポリエステル(A)、(B)、(C)をそれぞれ91%、3%、6%の割合で混合した混合原料を最外層(表層)の原料とし、ポリエステル(A)、(B)をそれぞれ97%、3%の割合で混合した混合原料を中間層の原料として、2台の押出機に各々を供給し、各々285で熔融した後、40に設定した冷却ロール上に、2種3層(表層/中間層/表層=2：21：2の吐出量)の層構成で共押し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度85で縦方向に3.3倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、下記表1に示す塗布液1を塗布層の膜厚(乾燥後)が0.05μmになるように塗布し、テンターに導き、95で10秒間乾燥させた後、横方向に120で4.3倍延伸し、230で10秒間熱処理を行った後、横方向に2%弛緩し、厚さ25μmのポリエステルフィルムを得た。

【0107】

でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、粘着テープによる常態剥離力は24mN/cmと低く、離型性能は良好であった。このフィルムの特性を下記表2に示す。

【0108】

10

20

30

40

50

実施例 2 ~ 20 :

実施例 1 において、塗布剤組成を表 1 に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例 1 と同様に製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムは表 2 に示すとおり、粘着テープによる剥離力は低く、離型性能は良好であった。

【0109】

比較例 1 :

実施例 1 において、塗布層を設けなかったこと以外は実施例 1 と同様に製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、下記表 2 に示すとおり、粘着テープによる剥離力は高く、離型性能が悪いフィルムであった。

【0110】

比較例 2 :

ポリエステル(A)、(B)、(C)をそれぞれ91%、3%、6%の割合で混合した混合原料を最外層(表層)の原料とし、ポリエステル(A)、(B)をそれぞれ97%、3%の割合で混合した混合原料を中間層の原料として、2台の押出機に各々を供給し、各々285 で溶融した後、40 に設定した冷却ロール上に、2種3層(表層/中間層/表層=2:21:2の吐出量)の層構成で共押し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度85 で縦方向に3.3倍延伸した後、テンターに導き、横方向に120 で4.3倍延伸し、230 で10秒間熱処理を行った後、横方向に2%弛緩し、厚さ25 μ mのポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムの片面に、下記表 1 に示す塗布液 1 を塗布層の膜厚(乾燥後)が0.05 μ mになるように塗布し、100 で60秒間の乾燥を行い、延伸されていない塗布層が形成された積層ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、下記表 2 に示すとおり、粘着テープによる剥離力は高く、離型性能が悪いフィルムであった。

【0111】

比較例 3、6、7 :

比較例 2 において、塗布剤組成および塗布後の乾燥条件を下記表 1 および 3 に示す条件に変更する以外は比較例 2 と同様に製造した。でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、下記表 2 に示すとおり、粘着テープによる剥離力は高く、離型性能が悪いフィルムであった。

【0112】

比較例 4 :

比較例 2 において、塗布層を乾燥・形成後、180 で10秒間の熱処理を行ったこと以外は比較例 2 と同様に製造し、ポリエステルフィルムを得た。でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、下記表 2 に示すとおり、粘着テープによる剥離力は高く、離型性能が悪いフィルムであった。

【0113】

比較例 5、8 ~ 10 :

比較例 4 において、塗布剤組成および塗布後の乾燥条件を下記表 1 および 3 に示す条件に変更する以外は比較例 4 と同様に製造した。でき上がったポリエステルフィルムを評価したところ、下記表 2 に示すとおり、粘着テープによる剥離力は高く、離型性能が悪いフィルムであった。

【0114】

10

20

30

40

【表 1】

塗布液	不揮発成分における塗布剤組成 (重量%)								
	IA	IB	IIA	IIB	IIC	IID	IIIE	III	IV
1	80	0	0	0	0	0	0	0	20
2	32	0	60	0	0	0	0	0	8
3	56	0	30	0	0	0	0	0	14
4	56	0	0	30	0	0	0	0	14
5	56	0	0	0	30	0	0	0	14
6	56	0	0	0	0	30	0	0	14
7	56	0	0	0	0	0	30	0	14
8	8	0	60	0	0	0	0	30	2
9	14	0	52	0	0	0	0	30	4
10	22	0	42	0	0	0	0	30	6
11	26	0	48	0	0	0	0	20	6
12	29	0	54	0	0	0	0	10	7
13	16	0	30	0	0	0	0	50	4
14	0	26	48	0	0	0	0	20	6
15	14	0	0	52	0	0	0	30	4
16	14	0	0	0	52	0	0	30	4

10

20

【 0 1 1 5 】

【表 2】

	塗布液	塗布膜厚 (μm)	ヘーズ (%)	常態 剥離力 (mN/cm)	加熱後 剥離力 (mN/cm)	溶剤処理 剥離力 (mN/cm)	塗布層 強度
実施例1	1	0.05	0.7	24	1200	1700	×
実施例2	2	0.05	0.8	28	2000	2800	○
実施例3	3	0.05	0.7	29	92	1500	○
実施例4	4	0.05	0.8	35	230	680	○
実施例5	5	0.05	0.7	33	100	47	○
実施例6	6	0.05	0.8	37	120	4500	○
実施例7	7	0.05	0.9	79	260	1900	△
実施例8	8	0.05	0.7	140	3100	190	○
実施例9	9	0.03	0.7	28	43	54	○
実施例10	9	0.04	0.7	31	41	39	○
実施例11	9	0.05	0.7	31	41	37	○
実施例12	9	0.08	0.7	31	77	35	○
実施例13	9	0.12	0.7	28	87	29	○
実施例14	10	0.05	0.7	28	39	31	○
実施例15	11	0.05	0.7	26	32	30	○
実施例16	12	0.05	0.7	25	37	28	○
実施例17	13	0.05	0.7	27	34	31	○
実施例18	14	0.05	0.7	29	37	38	○
実施例19	15	0.05	0.7	32	76	32	○
実施例20	16	0.05	0.7	29	41	35	○
比較例1	—	—	0.7	4500	測定不能	4700	—
比較例2	1	0.05	0.8	4000	測定不能	4100	×
比較例3	1	0.05	0.8	4000	測定不能	4100	×
比較例4	1	0.05	0.8	4400	測定不能	4300	×
比較例5	1	0.05	0.8	3300	測定不能	4400	×
比較例6	2	0.05	0.8	2900	測定不能	4700	△
比較例7	2	0.05	0.9	2800	測定不能	4700	△
比較例8	2	0.05	0.9	2000	測定不能	4900	△
比較例9	2	0.05	0.9	900	測定不能	4800	△
比較例10	2	0.05	0.9	1000	測定不能	4900	△

【0116】

【表 3】

	塗布液	乾燥条件	熱処理条件
比較例2	1	100°C、60秒	—
比較例3	1	150°C、60秒	—
比較例4	1	100°C、60秒	180°C、10秒
比較例5	1	100°C、60秒	230°C、10秒
比較例6	2	100°C、60秒	—
比較例7	2	150°C、60秒	—
比較例8	2	100°C、60秒	180°C、10秒
比較例9	2	100°C、60秒	180°C、60秒
比較例10	2	100°C、60秒	230°C、10秒

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明のフィルムは、例えば、各種テープ用、セラミック製造用、各種表面保護フィルム用、偏光板製造時等に使用する粘着セパレータ等の用途において、良好な離型性能が必要

10

20

30

40

50

な用途に好適に利用することができる。

フロントページの続き

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開平01-198641(JP,A)
特開平01-202449(JP,A)
特開昭60-092829(JP,A)
特開平02-194034(JP,A)
特開平02-107642(JP,A)
特開平02-092589(JP,A)
特開2004-043625(JP,A)
特開平06-179763(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 27/00 - 27/42
C08J 7/04 - 7/06