(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월09일
(11) 등록번호 10-1998239
(24) 등록일자 2019년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 7/20 (2018.01) *C08J 7/04* (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09J 7/401 (2018.01)
C08J 7/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7020503
(22) 출원일자(국제) 2016년02월25일
심사청구일자 2017년07월21일
(85) 번역문제출일자 2017년07월21일
(65) 공개번호 10-2017-0099980
(43) 공개일자 2017년09월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/055619
(87) 국제공개번호 WO 2016/152369
국제공개일자 2016년09월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-059601 2015년03월23일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011132524 A*
JP4941909 B2*
KR1020140075685 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
스즈키 타로
일본 시가켄 마이바라시 이노쿠치 347 미쓰비시 쥬시 가부시끼가이샤 폴리에스테르 필름 카이하츠 센터 내
(74) 대리인
백덕열

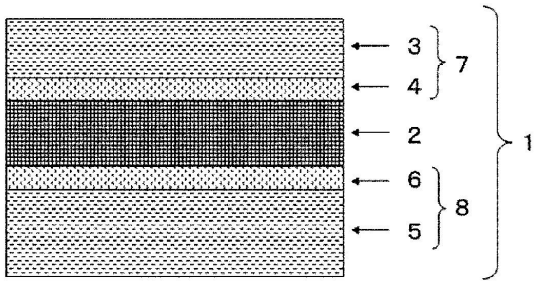
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 **이형 필름**

(57) 요 약

본 발명은 점착제로부터의 이형성이 양호하고, 올리고머 석출량이 극히 적고, 이행성이 적으며, 예를 들면, 정전 용량방식의 터치패널 제조용 등, 액정 디스플레이(LCD)에 사용되는 편광판, 위상차판 등의 LCD 구성부재 제조용, 플라즈마디스플레이 패널 구성부재 생산용, 유기 전기 루미네선스 구성부재 제조용 등, 각종 디스플레이 구성부재 제조용 외에, 각종 점착제층 보호 용도에 적합한 이형 필름을 제공한다. 또한 본 발명은 관능기를 갖는 반응성 실리콘 수지, 미반응성 실리콘 수지 및 백금계 촉매를 함유하는 도포액으로부터 형성된 실리콘계 이형층을 폴리에스테르 필름의 편면에 갖는 것을 특징으로 하는 이형 필름을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09J 7/201 (2018.01)
C09J 7/22 (2018.01)
C09J 7/255 (2018.01)
C09J 2201/128 (2013.01)

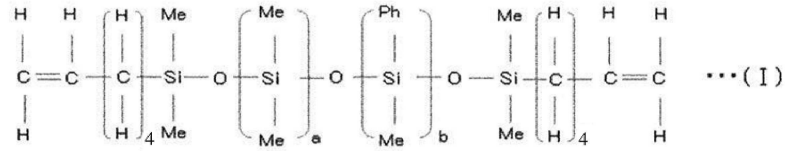
(30) 우선권주장
JP-P-2015-067802 2015년03월30일 일본(JP)
JP-P-2015-067803 2015년03월30일 일본(JP)
JP-P-2015-067804 2015년03월30일 일본(JP)

명 세 서

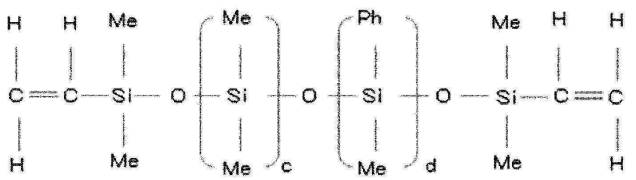
청구범위

청구항 1

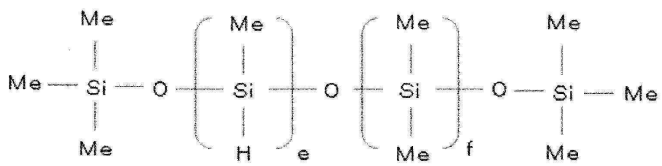
하기 일반식(I)로 표시되는 헥세닐기와 페닐기를 갖는 실리콘 수지, 하기 일반식(II)로 표시되는 비닐기와 페닐기를 갖는 실리콘 수지, 및 하기 일반식(III)으로 표시되는 히드로실릴기를 갖는 실리콘 수지를 포함하는 반응성 실리콘 수지와, 하기 일반식(IV)로 표시되는 질량 평균분자량이 50,000 내지 100,000인 미반응성 실리콘 수지 및 백금계 촉매를 함유하는 도포액으로부터 형성된 실리콘계 이형층을 폴리에스테르 필름의 편면에 갖는 이형 필름이고, 상기 이형 필름이 니토덴코 주식회사제의 No. 31B 테이프에 의한 잔류 접착율이 85% 이상이며, 미반응성 실리콘 수지의 배합량이 1~5 중량%인 것을 특징으로 하는 이형 필름.



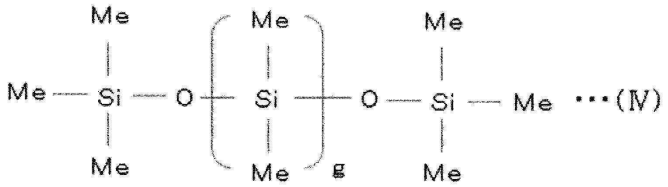
$\cdots$(I)



$\cdots$(II)



$\cdots$(III)



$\cdots$(IV)

상기 식에서, a ~ g는 각각 양의 정수를 나타내고, Me는 메틸기, Ph는 페닐기를 나타낸다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 니토덴코 주식회사제 No. 31B 테이프에 의한 300 mm/분에서의 박리력이 10~20 mN/cm인 이형 필름.

청구항 3

제 1항에 있어서, 폴리에스테르 필름의 편면에 도포층과 이형층이 순차적으로 형성된 이형 필름이며, 도포층이 유기 규소화합물을 포함하고, 또한 이형 필름을 180 ℃에서 10 분간 가열한 후의 이형층 표면의 폴리에스테르 올리고머량이 2.0 mg/m^2 이하인 이형 필름.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 도포층에 알루미늄을 포함하는 유기 화합물을 함유하고, 형광 X선 측정장치를 이용하여 FP법(Fundamental Parameter Method)으로 측정한, 도포층 중의 알루미늄 원소량이 0.8 kcps 이상인 이형 필름.

청구항 5

제 1항에 있어서, 반응성 실리콘 수지를 구성하는 헥세닐기, 비닐기, 페닐기 및 히드로실릴기의 비율이 히드로실릴기를 100으로 했을때 헥세닐기는 35~65, 비닐기는 5~35, 페닐기는 1~20인 이형 필름.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 이형 필름을 포함하는 무기재 양면 점착 시트.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특히 각종 점착제 보호용으로 경박리(輕剝離)가 요구되는 용도에 적합하며, 올리고머 석출량이 매우 적고, 예를 들면, 정전 용량 방식의 터치패널 제조용 등, 점착제층을 통해 접합시키는 각종 용도 액정 디스플레이(이하, 'LCD'라 약칭함)에 사용되는 편광판, 위상차판 등의 LCD 구성부재 제조용 플라즈마 디스플레이 패널(이하, 'PDP'라 약칭함) 구성부재 제조용, 유기 전기 루미네선스(electroluminescence, 이하, '유기 EL'이라 약칭함) 구성부재 제조용 등, 각종 디스플레이 구성부재 제조용 외에도 각종 점착제층 보호 용도에 적합한 이형 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 폴리에스테르 필름을 기재로 하는 이형 필름은 정전 용량 방식의 터치패널 제조용 등, 점착제층을 통해 접합시키는 각종 용도, LCD용 편광판, 위상차판 제조용, PDP 구성부재 제조용, 유기 EL 구성부재 제조용 등, 각종 디스플레이 구성부재 제조용 등, 각종 광학 용도 등에 사용되고 있다. 최근, 각종 디스플레이 구성부재, 특히 LCD용 편광판의 박형화에 따라 이형 필름과 박형 편광판의 박리력이 높아 잘 박리될 수 없는 불편함이 문제가 되고 있다. 박형 편광판에서 이형 필름을 잘 박리할 수 없으면, 수율이 저하되는 문제가 있다. 또한, 점착제층 도포 후, 올리고머 석출에 의한 LCD용 편광판의 검사성의 저하, 점착제층의 시인성 저하가 문제로 되고 있다. 또한, 이형 필름의 대전에 의한 이물의 함입으로 점착제층에 이물질이 전사되는 것이 문제가 되고 있다.

[0003] 최근, IT (Information Technology) 분야의 약진에 따라 LCD, PDP, 유기 EL 등의 표시부재 제조시에 사용되는 이형 필름의 품질 향상과 함께 점착제층 보호 용도에 있어서, 이형 필름으로부터 폴리에스테르의 올리고머 석출이나 점착제와 이형 필름의 박리성에 따른 각종 문제가 표면화되는 상황이다.

[0004] 편광판 용도뿐만 아니라, 물체 사이를 면접착하는 점착 시트 용도에 있어서도 이형 필름의 박리력에 의한 결함이 다수 보고되고 있다. 점착 시트는 여러가지가 알려져 있으며, 점착 시트의 하나로서 무기재(substrate-less) 양면 점착 시트가 알려져 있다. 무기재 양면 점착 시트는 점착층의 양면에 박리력이 상대적으로 낮은 경박리 필름과 박리력이 상대적으로 높은 중박리 필름이 적층된 적층체 구성으로 이루어지며, 양면의 박리 필름을 제거한 후에는 지지 기재를 갖지 않는 점착층만으로 이루어지는 양면 점착 시트이다.

[0005] 무기재 양면 점착 시트의 사용 방법으로서, 먼저 경박리 필름이 박리되고, 노출된 점착층의 한쪽 표면이 접합되는 상대방의 물체 표면에 접착되고, 그 접착 후, 다시 중박리 필름이 박리되며, 노출된 점착층의 다른쪽 면이 다른 물체 표면에 접착되고, 이로 인해 물체 사이가 면접착되는 가공 공정이 예시된다.

[0006] 최근, 무기재 양면 점착 시트는 작업성이 좋은 점이 주목되고, 용도가 확대되고 있으며, 각종 광학 용도의 부재, 예를 들면, 휴대 전화 등에도 사용되고 있다. 특히 정전 용량 방식의 터치패널은 두 손가락으로 화면을 조작하는 멀티터치 조작에 의해, 정보 단말로서의 용도가 급속히 확대되는 상황이다. 정전 용량 방식의 터치패널은 저항막 방식에 비해 구성상, 인쇄의 단차가 두꺼워지는 경향이 있기 때문에 점착층을 두껍게 하여 인쇄의 단차를 해소하는 제안이 이루어지고 있다. 점착층을 두껍게 한 경우에는, 이형 필름을 벗길 때, 점착층의 일부가 이형 필름에 부착하거나 또는 이형 필름에 전사한 부분의 점착층에 기포가 혼입되는 등의 문제를 발생하는

경우가 있었다. 따라서 무기재 양면 점착 시트를 광학 용도에 사용하는 경우에는 무기재 양면 점착 시트뿐만 아니라 조합시킨 이형 필름에 있어서도 기존보다 더욱 엄격하고, 보다 고품질의 이형 필름이 요구되는 상황이다.

[0007] 무기재 양면 점착 시트의 사용에 있어서, 경박리 이형 필름을 점착층에서 박리할 때 경박리 이형 필름의 박리력이 높고, 점착제에서 잘 박리될 수 없고, 수율이 저하되는 것이 문제로 되어있다.

[0008] 이러한 문제에 대한 해결책으로서, 예를 들면, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에 기재된 바와 같이, 이형층의 박리 속도를 일정 수준 이하로 하는 제안이 있다. 그러나 최근 특히 점착층의 단차 흡수성에 주목하여 점착층 자체가 더 유연한 형식을 사용하는 경우에는 상기 기재된 이형 필름을 사용해도 반드시 만족할만한 수준이 아닌 경우가 있었다. 또한, 상기 방법에서는 이행 성분을 포함하는 실리콘 수지를 첨가하기 위해 이행성이 악화되고, 점착제와 접합시켰을 때 점착제 측으로 이행 성분이 이행하고, 점착제를 오염시킬 가능성이나 점착 가공 공정을 오염시키는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특개 제 2012-25088 호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특개 제 2012-179888 호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 그 해결 과제는 점착제로부터의 이형성이 양호하고, 올리고머 석출량이 매우 적고, 이행성이 적고, 예를 들면, 정전 용량 방식의 터치패널 제조용 등, 액정 디스플레이(LCD)에 사용되는 편광판, 위상차판 등의 LCD 구성부재 제조용, 플라즈마 디스플레이 패널 구성부재 제조용, 유기 전기 루미네선스 구성부재 제조용 등, 각종 디스플레이 구성부재 제조용 외에도 각종 점착제층 보호 용도에 적합한 이형 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자는 상기 실정을 감안하여 예의 검토한 결과, 특정 구성을 갖는 폴리에스테르 필름에 의하면, 상기 과제를 쉽게 해결할 수 있다는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명의 요지는, 관능기를 갖는 반응성 실리콘 수지, 미반응성 실리콘 수지 및 백금계 촉매를 함유하는 도포액으로부터 형성된 실리콘계 이형층을 폴리에스테르 필름의 편면에 갖는 것을 특징으로 하는 이형 필름에 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 점착제와의 이형성이 양호하고, 올리고머 석출량이 매우 적고, 이행성이 낮은 이형 폴리에스테르 필름을 제공할 수 있어 그 공업적 가치가 높다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 무기재 양면 점착 시트의 일례를 나타낸 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] <제1 실시형태>

[0016] 본 발명에서 말하는 폴리에스테르 필름이란 소위 압출법에 따라 압출 금형에서 용융압출된 시트를 연신한 필름을 의미한다.

[0017] 상기 필름을 구성하는 폴리에스테르란 디카르복시산과 디올로부터 또는 히드록시카르복시산으로부터 중축합에 의해 얻어지는 에스테르기를 포함하는 중합체를 말한다. 디카르복시산으로서는 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프

산, 아젤라산, 세바스산, 2,6-나프탈렌디카르복시산, 1,4-시클로헥산디카르복시산 등을, 디올로서는 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 폴리에틸렌글리콜 등을, 히드록시카르복시산으로서는, p-히드록시벤조산, 6-히드록시-2-나프토산 등을 각각 예시할 수 있다. 이러한 중합체의 대표적인 것으로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 등이 예시된다.

[0018] 본 발명의 필름 중에는, 이활성 부여 및 각 공정에서의 상처 발생 방지를 주된 목적으로 입자를 배합하는 것이 바람직하다. 배합하는 입자의 종류는 이활성 부여 가능한 입자이면 특별히 한정되는 것이 아니고, 구체적인 예로는, 예를 들면, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 인산칼슘, 인산마그네슘, 카올린, 산화알루미늄, 산화티탄 등의 입자가 있다. 또한 일본 특공소 제 59-5216 호, 일본 특개소 제 59-217755 호 등에 기재되어 있는 바와 같은 내열성 유기 입자를 사용해도 좋다. 이 외의 내열성 유기 입자의 예로는 열경화성 요소 수지, 열경화성 페놀 수지, 열경화성 에폭시 수지, 벤조구안아민 수지 등가 있다. 또한 폴리에스테르 제조공정 중, 촉매 등의 금속 화합물의 일부를 침전, 미세 분산시킨 석출 입자를 사용할 수도 있다.

[0019] 한편, 사용하는 입자의 형상에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니고, 구상, 괴상, 봉상, 편평상 중 어느 하나를 사용하여도 좋다. 또한, 그의 경도, 비중, 색상 등에 대해서도 특별한 제한은 없다. 이러한 일련의 입자는 필요에 따라 2종류 이상을 병용해도 좋다.

[0020] 또한, 사용하는 입자의 평균입경은 통상 0.01~3 ㎛, 바람직하게는 0.1~2 ㎛의 범위이다. 평균입경이 0.01 ㎛ 미만인 경우에는 이활성을 충분히 부여할 수 없는 경우가 있다. 한편, 3 ㎛를 초과하는 경우에는 필름의 제조시에 그 입자의 응집물 때문에 투명성이 저하되는 것 외에, 파단 등을 일으키기 쉬워 생산성 면에서 문제가 되는 경우가 있다.

[0021] 또한, 폴리에스테르 중의 입자 함유량은 통상 0.001~5 중량%, 바람직하게는 0.005~3 중량%의 범위이다. 입자 함유량이 0.001 중량% 미만인 경우에는 필름의 이활성이 불충분한 경우가 있고, 한편 5 중량%를 초과하여 첨가하는 경우에는 필름의 투명성이 부족한 경우가 있다.

[0022] 폴리에스테르층 중에 입자를 첨가하는 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 각 층을 구성하는 폴리에스테르를 제조하는 임의의 단계에서 첨가할 수 있으나, 바람직하게는 에스테르 화 또는 에스테르 교환 반응 종료 후 첨가하는 것이 좋다.

[0023] 또한, 환기구가 구비된 혼련 압출기를 이용하고 에틸렌글리콜 또는 물 등에 분산시킨 입자의 슬러리와 폴리에스테르 원료를 혼합하는 방법, 또는 혼련 압출기를 이용하고 건조시킨 입자와 폴리에스테르 원료를 혼합하는 방법 등에 의해 행해진다.

[0024] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 필름 중에는 상기 입자 이외에 필요에 따라 종래 공지된 산화방지제, 대전 방지제, 열 안정제, 윤활제, 염료, 안료 등을 첨가할 수 있다.

[0025] 본 발명에서 폴리에스테르 필름의 두께는 필름으로 제조 가능한 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 통상 10~350 ㎛, 바람직하게는 15~100 ㎛의 범위이다.

[0026] 본 발명의 이형 필름은 180 ℃에서 10 분간 가열한 후, 이형층 표면의 올리고머량(OL)이 2.0 mg/m^2 이하이다. 여기서 말하는 가열 후 올리고머량은 이형 필름을 180 ℃에서 10 분간 가열한 후의 표면을 DMF(디메틸포름아미드) 4 ml로 세정하여 그 DMF 중의 올리고머량을 액체 크로마토그래피로 구하고, 이값을, DMF를 접촉시킨 필름 면적으로 나누어 필름 표면의 올리고머량(mg/m^2)으로 측정할 수 있다.

[0027] 가열 후의 OL을 억제하는 데는 폴리에스테르의 고상 중합 폴리에스테르 중의 올리고머의 양을 줄이는 방법과 올리고머의 석출을 방지하는 도포층을 제공하는 방법 등가 있다. 특히 본 발명에서는 도포층에 올리고머의 석출을 방지하는 기능을 갖게 하는 것이 효과적이다. 올리고머의 석출을 방지하기 위해서는 여러 가지 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 알루미늄을 포함하는 유기 화합물을 도포층에 함유시키는 방법이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 다음으로, 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름의 제조예에 대해 구체적으로 설명하지만, 이하의 제조예에 한정되는 것은 아니다. 즉, 앞서 언급한 폴리에스테르 원료를 사용하고, 다이에서 압출된 용융 시트를 냉각 롤에서 냉각 고화하여 미연신 시트를 얻는 방법이 바람직하다. 이 경우, 시트의 평면성을 향상시키기 위해 시트와 회전 냉각 드럼과의 밀착성을 높이는 것이 바람직하고, 정전인가밀착법 및/또는 액체도포 밀착법이 바람직하게

이용된다. 그 다음 얻어진 미연신 시트는 2축 방향으로 연신된다. 이 경우, 먼저 상기 미연신 시트를 1 방향으로 롤 또는 텐터 방식의 연신기로 연신한다. 연신온도는 통상 90~140 ℃, 바람직하게는 95~120 ℃이며, 연신배율은 통상 2.5~7배, 바람직하게는 3.0~6배이다. 그런 다음, 제1 단계의 연신 방향과 직교하는 방향으로 연신하지만,이 경우 연신온도는 통상 90~170 ℃이며, 연신배율은 통상 3.0~7배, 바람직하게는 3.5~6배 이다. 그리고 계속해서 180~270 ℃의 온도에서 긴장하 또는 30% 이내의 이완하에서 열처리하여 2축 배향 필름을 얻는다. 상술한 연신에서는 1방향 연신을 2 단계 이상으로 실시하는 방법을 이용할 수도 있다. 이 경우, 최종적으로 2 방향의 연신배율이 각각 상기 범위가 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0029] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 필름의 제조에 관해서는 동시 2축 연신법을 이용할 수도 있다. 동시 2축 연신법은 상기 미연신 시트를 통상 90~140 ℃, 바람직하게는 80~110 ℃로 온도 제어된 상태에서 기계 방향 및 폭 방향으로 동시에 연신 배향시키는 방법이며, 연신배율로서는 면적 배율로 4~50배, 바람직하게는 7~35배, 더욱 바람직하게는 10~25배이다. 그리고 계속해서 170~250 ℃의 온도에서 긴장하 또는 30% 이내의 이완하에서 열처리하여 연신 배향 필름을 얻는다. 상술한 연신 방식을 이용하는 동시 2축 연신장치에 관해서는, 스크류 방식, 팬터그래프 방식, 리니어 구동 방식 등, 종래 공지된 연신 방식을 이용할 수 있다.

[0030] 폴리에스테르 필름의 표면에 도포층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 폴리에스테르 필름을 제조하는 공정 중에서 도포액을 도포하는 방법이 바람직하게 사용된다. 구체적으로는 미연신 시트 표면에 도포액을 도포하여 건조하는 방법, 1축 연신 필름 표면에 도포액을 도포하여 건조하는 방법, 2축 연신 필름 표면에 도포액을 도포하여 건조하는 방법 등이 있다. 이들 중에서는 미연신 필름 또는 1축 연신 필름 표면에 도포액을 도포한 후, 필름에 열처리를 실시하는 과정에서 동시에 도포층을 건조경화하는 방법이 경제적이다. 또한, 도포층을 형성하는 방법으로서 필요에 따라 상술한 도포 방법 중 어느 것을 병용한 방법도 이용할 수 있다. 구체적으로는 미연신 시트 표면에 제1 층을 도포하여 건조한 후, 1축 방향으로 연신한 다음, 제2 층을 도포하여 건조하는 방법 등이 있다. 폴리에스테르 필름의 표면에 도포액을 도포하는 방법으로는 하라사키 유우지저, 마키서점, 1979년 발행, "코팅 방식"에 나타낸 리버스롤 코터, 그라비아 코터, 로드 코터, 에어닥터 코터 등을 사용할 수 있다.

[0031] 다음에 본 발명에 있어서 도포층의 형성에 대해서 설명한다. 본 발명의 이형 필름을 구성하는 도포층은 올리고머 석출방지성을 양호하게 함과 동시에, 경시(經時)에서의 이형층과 폴리에스테르 필름과의 도막 밀착성을 양호하게 하기 위해서 유기 규소 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 하기 일반식(1)로 표시되는 유기 규소 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다:

[0032] $Si(X)_d(Y)_e(R^1)_f$ ... (1)

[0033] 상기 식에서,

[0034] X는 에폭시기, 메르캅토기, (메타)아크릴로일기, 알케닐기, 할로알킬기 및 아미노기에서 선택되는 적어도 1종을 갖는 유기 기이고,

[0035] R^1은 1가 탄화수소기이며, 또한 탄소수 1~10이며,

[0036] Y는 가수분해성 기이며,

[0037] d는 1 또는 2의 정수이고,

[0038] e는 2 또는 3의 정수이고,

[0039] f는 0 또는 1의 정수이고,

[0040] d + e + f = 4이다.

[0041] 상기 일반식(1)로 표시되는 유기 규소 화합물은 가수분해·축합반응에 의해 실록산 결합을 형성할 수 있는 가수분해성 기 Y를 2개 갖는 것 (D 단위원) 또는 3 개 갖는 것 (T 단위원)을 사용할 수 있다.

[0042] 일반식(1)에서 1가 탄화수소기 R^1은 탄소수가 1~10이고, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기가 바람직하다.

[0043] 일반식(1)에서, 가수분해성 기 Y로서는 종래 공지된 것을 사용할 수 있으며, 다음의 것을 예시할 수 있다. 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 이소프로펜옥시기, 아세톡시기, 부탄옥심기 및 아미노기 등. 이러한 가수분해성 기는 단독 또는 복수 종을 사용해도 좋다. 메톡시기 또는 에톡시기를 적용하면 코팅재에 양호한 보존 안정성을 부

여할 수 있으며, 또한 적당한 가수분해성이 있기 때문에 특히 바람직하다.

[0044] 본 발명에 있어서, 도포층 중에 함유하는 유기 규소 화합물로서는, 구체적으로는 비닐트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필 트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸 디에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸 트리메톡시실란, γ-메르캅토프로필 트리메톡시실란, γ-메타아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, γ-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, γ-아미노프로필 트리에톡시실란, 5-헥세닐 트리메톡시실란, p-스티릴 트리메톡시실란, 트리플루오로프로필 트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필 트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디이소프로펜옥시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸 트리메톡시실란 등을 예시할 수 있다.

[0045] 본 발명에 있어서, 이형 필름의 올리고머 석출 방지성을 양호하게 함과 동시에, 경시에서의 이형층과 폴리에스테르 필름과의 도막 밀착성을 양호하게 하기 위해서 알루미늄을 포함하는 유기 화합물을 도포층 중에 함유하는 것이 바람직하다.

[0046] 알루미늄 원소를 갖는 유기 화합물의 구체적인 예로는 알루미늄 트리스(아세틸아세토네이트), 알루미늄 모노아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄-디-n-부톡사이드-모노에틸아세토아세테이트, 알루미늄-디-이소프로폭시드-모노메틸아세토아세테이트, 알루미늄 트리스(에틸아세토아세테이트) 등이 예시된다.

[0047] 도포층에 포함되는 알루미늄 화합물의 양은 통상 0.001~70 중량%, 바람직하게는 5~35 중량%이며, 더욱 바람직하게는 5~15 중량%의 범위이다. 알루미늄 화합물의 양이 0.001 중량% 이하이면, 도포층의 경화 반응이 신속하게 진행되지 않고, 도포층 위에 이형층을 형성한 후 이형면의 도막 밀착성이 악화된다. 또한, 알루미늄 화합물의 양이 70 중량% 이상이면, 도포층의 경화 반응에 관여하지 않고, 도포층 중에 잔존한 알루미늄 화합물이 이형층의 경화를 방해하고, 이형면의 도막 밀착성이 악화된다.

[0048] 도포층에는 알루미늄 원소 이외의 금속 원소를 갖는 유기 화합물도 함유할 수 있다. 특히 유기 주석 화합물이 바람직하다. 유기 주석 화합물의 구체적인 예로, 디부틸틴디라우레이트, 디부틸틴디아세테이트, 디부틸틴디옥테이트, 디부틸틴디올레이트, 디페닐틴디아세테이트, 디부틸틴옥사이드, 디부틸틴디메톡사이드, 디부틸비스(트리에톡시실록시)틴, 디부틸틴벤질말레이트, 디옥틸틴디아세테이트, 디옥틸틴라우릴레이트 등이 있다.

[0049] 또한, 도포층의 고착성, 미끄럼성(滑性) 향상을 목적으로 무기계 입자를 함유해도 좋고, 구체적인 예로서는 실리카, 알루미나, 카올린, 탄산칼슘, 산화티탄, 바륨 염 등이 있다.

[0050] 또한, 필요에 따라 소포제, 도포성 개량제, 증점제, 유기계 윤활제, 유기계 고분자 입자, 산화방지제, 자외선 흡수제, 발포제, 염료 등이 함유되어도 좋다.

[0051] 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서 분산성 향상, 조막성 향상 등을 목적으로 사용하는 유기 용제는 1종류 만이라도 좋고, 필요한 경우, 2종류 이상을 사용하여도 좋다.

[0052] 본 발명에서 이형 필름을 구성하는 폴리에스테르 필름 상에 형성되는 도포층의 도포량(건조 후)은 통상 0.005~1 g/m^2, 바람직하게는 0.005~0.5 g/m^{2}의 범위이다. 도포량(건조 후)이 0.005 g/m^2 미만인 경우에는 도포 두께의 균일성이 충분하지 않은 경우가 있고, 열처리 후 도포층 표면에서 석출되는 올리고머량이 많아지는 경우가 있다. 한편, 1 g/m^2 를 초과하여 도포하는 경우에는 미끄럼성 저하 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

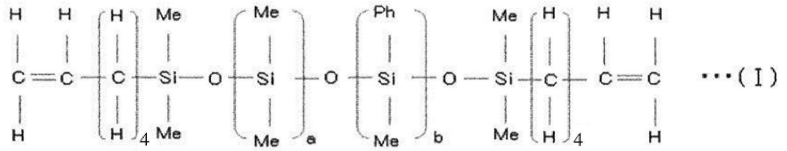
[0053] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름 상에 도포층을 형성할 때의 경화 조건에 관해서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 오프라인 코팅에 의해 도포층을 형성하는 경우, 통상 60~200 ℃에서 3~40 초 동안, 바람직하게는 80~180 ℃에서 3~40 초 동안을 기준으로 열처리하는 것이 좋다. 또한, 필요에 따라 열처리와 자외선 조사 등의 활성 에너지선 조사를 병용해도 좋다.

[0054] 본 발명에서 얻어진 폴리에스테르 필름의 한쪽 최외층에 형성되는 이형층 경화형 실리콘 수지의 종류로서는 부가형·축합형·자외선 경화형·전자선 경화형·무용제형 등 어떤 경화반응 유형도 이용할 수 있다.

[0055] 본 발명에서 사용하는 알케닐기 및 알킬기를 관능기로 갖는 실리콘 수지의 예로는 다음과 같은 것들이 있다. 우선, 알케닐기를 포함하는 경화형 실리콘 수지는 디유기폴리실록산으로서 분자사슬 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체(디메틸실록산 단위 96 몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 4 몰%, 분자사슬 양 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체 (디메틸실록산 단위 97 몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 3 몰%), 분자사슬 양 말단 디메틸헥세닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체 (디메틸실록산 단위 95 몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 5 몰%)가 있다. 그 다음, 알킬기를 포함하는 경화형 실리콘 수지는 유기 하이드로젠 폴리실록산으로서 분자사슬 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠 폴

리실록산, 분자사슬 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠 실록산 공중합체, 분자사슬 양 말단 디메틸하이드로젠 실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠 폴리실록산, 분자사슬 양 말단 디메틸하이드로젠 실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠 실록산 공중합체가 있다.

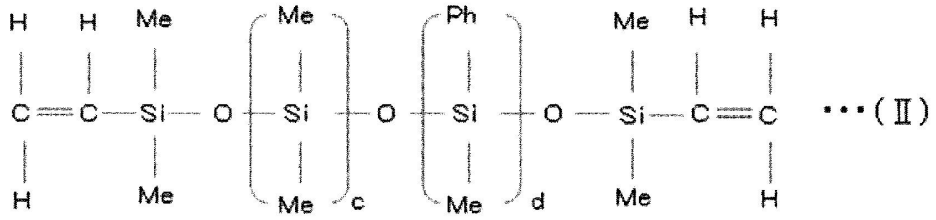
[0056] 본 발명에서 사용하는 헥세닐기와 페닐기를 갖는 실리콘 수지로서는 하기 일반식(I)로 표시되는 유기 폴리실록산이 바람직하다. 화학 구조를 일반식(I)로 나타내고 있지만, 직쇄상 구조도 좋고, 분기 구조이어도 좋다. 각 관능기의 도입 부분도 어떤 것이라도 좋다.



[0057]

[0058] 상기 식에서, a 및 b는 각각 양의 정수를 나타낸다.

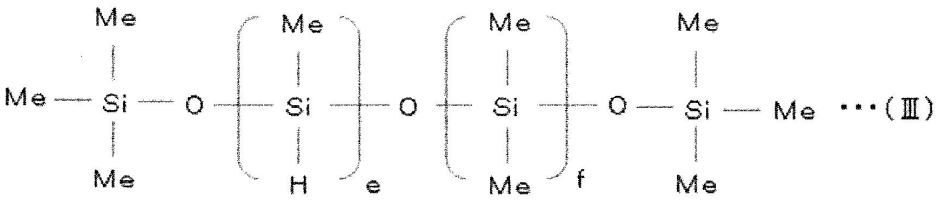
[0059] 본 발명에서 사용하는 비닐기 및 페닐기를 갖는 실리콘 수지로서는 하기 일반식(II)로 표시되는 유기 폴리실록산이 바람직하다. 화학 구조를 하기 일반식(II)로 나타내고 있지만, 직쇄상 구조도 좋고, 분기 구조이어도 좋다. 각 관능기의 도입 부분도 어떤 것이라도 좋다.



[0060]

[0061] 상기 식에서, c 및 d는 각각 양의 정수를 나타낸다.

[0062] 본 발명에서 사용하는 히드로실릴기를 갖는 실리콘 수지로서는 하기 일반식(III)으로 표시되는 유기 폴리실록산이 바람직하다. 화학 구조를 하기 일반식(III)으로 나타내고 있지만, 직쇄상 구조도 좋고, 분기 구조이어도 좋다. 각 관능기의 도입 부분도 어떤 것이라도 좋다.



[0063]

[0064] 상기 식에서, e 및 f는 각각 양의 정수를 나타낸다.

[0065] 헥세닐기를 갖는 실리콘 수지와 비닐 중합체기를 갖는 실리콘 수지를 일반식(I)과 일반식(II)로 나누고 있지만, 하나의 유기 폴리실록산 중에 헥세닐기와 비닐 중합체 기를 함유해도 좋다.

[0066] 또한, 페닐기는 반드시 헥세닐기와 비닐기를 함유하는 실리콘 수지에 포함되어야 할 필요가 없고, 하나의 유기 폴리실록산 중에 페닐기를 함유해도 좋다.

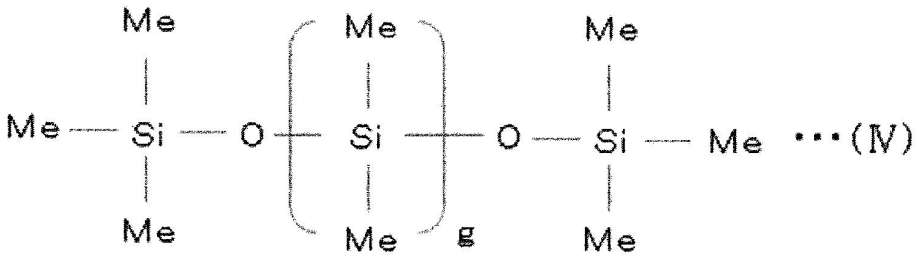
[0067] 본 발명에서 사용하는 실리콘 수지에 포함되는 헥세닐기와 비닐기 및 페닐기 및 히드로실릴기의 비율은 히드로실릴기를 100으로 했을 때 헥세닐기는 35~65, 비닐기는 5~35, 페닐기는 1~20인 것이 바람직하다. 바람직하게는 헥세닐기는 45~55, 비닐기는 15~25, 페닐기는 2~10인 것이 더욱 바람직하다. 헥세닐기가 35 미만이면, 실리콘 경화 반응이 불충분해지고, 30,000㎜/분에서의 박리력이 높아지고, 이형 필름을 점착제에서 고속으로 박리했을 때 깨끗하게 박리되지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다. 헥세닐기가 65를 초과하면, 실리콘 경화에서 가교점이 너무 높아지고, 300 ㎜/분에서의 박리력이 높아지며, 이형 필름이 점착제로부터 깨끗하게 벗겨지지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다. 비닐기가 15 미만이면, 실리콘 경화 반응이 불충분해지고, 30,000㎜/분에서의 박

리력이 높아지며, 이형 필름을 점착제에서 고속으로 박리했을 때 깨끗하게 박리되지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다. 비닐기가 35를 초과하면, 실리콘 경화에서 가교점이 너무 많아지고, 300 ㎜/분에서의 박리력이 높아지며, 이형 필름이 점착제로부터 깨끗하게 박리되지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다. 페닐기가 1 미만이면, 실리콘막이 유연해지고, 30,000㎜/분에서의 박리력이 높아지며, 이형 필름을 점착제로부터 고속으로 박리했을 때 깨끗하게 벗겨지지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다. 페닐기가 20을 초과하면, 실리콘막이 너무 딱딱해지고, 300 ㎜/분에서의 박리력이 높아지고, 이형 필름이 점착제로부터 깨끗하게 벗겨지지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0068] 본 발명에서 사용하는 실리콘 수지에 포함되는 디메틸실릴기 (일반식(I)의 a, 일반식(II)의 c, 일반식(III)의 f)의 수는 2,000 이상 5,000 이하가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 3,000 이상 4,000 이하가 바람직하다. 2,000 미만이면, 분자량이 작고 미반응 실리콘이 점착층으로 이행하는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 5,000보다 많으면, 분자량이 너무 커져서 경화 반응이 원활하게 되지 않고 원하는 박리 특성을 얻을 수 없을 가능성이 있다.

[0069] 본 발명에서 경박리성을 부여하기 위해서, 질량 평균분자량 50,000 이상 100,000 이하의 미반응성 실리콘 수지를 첨가하는 것을 필수로 하는 것이다.

[0070] 상기 미반응성 실리콘 수지로서는, 하기 일반식(IV)로 표시되는 유기 폴리실록산이 바람직하다.



[0071]

[0072] 상기 식에서, g는 양의 정수를 나타낸다.

[0073] 본 발명에서 사용하는 실리콘 수지에 포함되는 미반응성 실리콘 수지는 1~10 중량%의 범위이며, 바람직하게는 1~5 중량%이다. 미반응성 실리콘 수지의 함유량이 1% 보다 낮으면, 경박리로 되지 않고, 5 중량%를 초과하면 경화성이 현저히 저하되고 밀착성도 악화되는 문제가 있다.

[0074] 본 발명에서 박리력을 작게 하기 위해서, 실리콘 오일을 첨가해도 좋다. 실리콘 오일은 스트레이트 실리콘 오일, 변성 실리콘 오일이라 불리는 실리콘 오일로 다음과 같은 것들이 있다. 스트레이트 실리콘으로서는 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐 실리콘 오일, 메틸하이드로젠 실리콘 오일 등이 있다. 또한, 변성 실리콘 오일로서는 측쇄형 타입의 폴리에테르 변성, 아르알킬 변성, 플루오로알킬 변성, 장쇄 알킬 변성, 고급 지방산 에스테르 변성, 고급 지방산 아미드 변성, 폴리에테르·장쇄 알킬 변성·아르알킬 변성, 페닐 변성, 양 말단형의 폴리에테르 변성, 폴리에테르·메톡시 변성 등이 있다.

[0075] 본 발명에서 사용하는 실리콘 수지에 포함되는 실리콘 오일 성분은 1~10 중량%의 범위이며, 바람직하게는 1~5 중량%이다. 실리콘 오일 성분의 함유량이 1% 보다 낮으면, 속도 의존성이 높아지고, 5 중량%를 초과하면 이행성이 높아지고, 점착제 가공시에 롤 오염이나 점착제 표면으로 이행하여 점착 박리력 저하 등이 생긴다.

[0076] 본 발명에서 니토덴코 주식회사제의 No. 31B 테이프에 의한 잔류 접착율이 80% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85% 이상이다. 잔류 접착율이 80%보다 낮으면 이행성이 높고, 점착제 가공시에 롤 오염이나 점착제 표면으로 이행하여 점착 박리력 저하 등이 일어나기 쉬운 경우가 있다.

[0077] 본 발명에 있어서 니토덴코 주식회사 제, No. 31B 테이프에 의한 300 ㎜/분에서의 박리력은 10~20 mN/cm인 것이 바람직하다. 300 ㎜/분에서의 박리력이 20 mN/cm를 초과하면, 이형 필름이 점착제로부터 깨끗하게 벗겨지지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0078] 본 발명에서 니토덴코 주식회사 No. 31B 테이프에 의한 30,000 ㎜/분의 박리력은 80 mN/cm 미만인 것이 바람직하다. 30,000 ㎜/분의 박리력이 80 mN/cm를 초과하면 이형 필름을 점착제에서 고속으로 박리했을 때 깨끗하게 벗겨지지 않는 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0079] 경화형 실리콘 수지의 종류로서는 부가형·축합형·자외선 경화형·전자선 경화형·무용제형 등 어떠한 경화 반

응 유형도 이용할 수 있다. 구체적인 예를 들면, 신에츠화학공업(주) 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-62-2829, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈제 YSR-3022, TPR-6700, TPR-6720, TPR-6721, TPR6500, TPR6501, UV9300, UV9425, XS56-A2775, XS56-A2982, XS56-C6010, XS56-C4880, UV9430, TPR6600, TPR6604, TPR6605 도레이·다우코닝(주) 제 SRX357, SRX211, SD7220, SD7292, LTC750A, LTC760A, LTC303E, LTC300B, LTC856, SP7259, BY24-468C, SP7248S, BY24-452, DKQ3-202, DKQ3-203, DKQ3-204, DKQ3-205, DKQ3-210 등이 예시된다. 또한, 이형층의 박리성 등을 조정하기 위해서 박리 조절제를 병용해도 좋다.

[0080] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름에 이형층을 형성하는 방법으로서는 리버스롤 코트, 그라비아 코트, 바코트, 닥터블레이드 코트 등, 종래 공지된 도공 방식을 이용할 수 있다. 본 발명에서 이형층의 도포량은 통상 0.01~1g/m^2의 범위이다.

[0081] 본 발명에 있어서, 이형층이 형성되어 있지 않은 면에는 접착층, 대전 방지층, 올리고머 석출 방지층 등의 도포층을 형성하여도 좋고, 또한, 폴리에스테르 필름은 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 좋다.

[0082] 본 발명의 폴리에스테르 필름에서는, 이형층을 깨끗하고 단단하게 하기 위해서 부가형의 반응을 촉진하는 백금계 촉매를 사용한다. 본 성분으로서는 염화 백금산, 염화 백금산의 알코올 용액, 염화 백금산과 올레핀과의 착체, 염화 백금산과 알케닐 실록산과의 착체 등의 백금계 화합물, 백금 블랙, 백금 담지 실리카, 백금 담지 활성탄이 예시된다. 이형층 중의 백금계 촉매 함유량은 통상 0.3~3.0 중량%, 바람직하게는 0.5~2.0 중량%의 범위가 좋다. 이형층 중의 백금계 촉매 함유량이 0.3 중량%보다 낮은 경우 박리력의 결함이나 도포층에서의 경화 반응이 불충분해지기 때문에 면상태 악화 등의 문제가 발생하는 경우가 있고, 한편, 이형층 중의 백금계 촉매 함유량이 3.0 중량%를 초과하는 경우에는 비용이 들고, 또한 반응성이 높아져 젤 이물질이 발생하는 등의 공정 불량을 발생시킬 수 있다.

[0083] 또한, 부가형의 반응은 매우 반응성이 높기 때문에, 경우에 따라서는 반응 억제제로서 아세틸렌 알코올을 첨가하는 경우가 있다. 그 성분은 탄소-탄소 삼중 결합과 수산기를 갖는 유기 화합물이지만, 바람직하게는 3-메틸-1-부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 및 페닐부틴올로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이다.

[0084] 본 발명에 있어서, 박리력이란 양면 점착 테이프(닛토덴코 제 'No.31B ")를 이형층 면에 접합하고, 실온에서 1시간 방치한 후, 기재 필름과 박리 각도 180°, 임의의 인장 속도로 테이프를 박리할 때 인장 시험기로 측정한 값을 말한다. 본 발명에 있어서 특정의 박리력을 조정하는 방법은 이형층 중의 조성을 선택함으로써 달성할 수 있지만, 그 외의 수단도 이용할 수 있고, 주로 실리콘 이형층의 이형제의 종류를 원하는 박리력에 따라 변경하는 것이 바람직하고, 또한, 박리력은 사용하는 이형제의 도포량에 크게 의존하기 때문에 그 이형제의 도포량을 조정하는 방법이 더욱 바람직하다.

[0085] 본 발명에 있어서 폴리에스테르 필름의 박리력 값에 대해서는, 300 mm/분의 속도 정도에서의 저속 박리력이 통상 10~20 mN/cm의 범위이다. 상기 박리력이 10 mN/cm 미만인 경우 박리력이 너무 가벼워져서 본래 박리할 필요가 없는 상황에서도 쉽게 박리되는 문제가 생길 수 있다. 박리력이 20 mN/cm를 초과할 경우 박리력이 무거운 쪽의 이형 필름과의 박리력 차가 작아지고, 박리 공정에서 결함이 발생하거나 박리력이 무거운 쪽의 이형 필름과의 선정 폭이 좁아지거나 할 수 있다.

[0086] 또한, 가공성을 고려한 60,000 mm/분의 속도 정도에서의 고속 박리력이 통상 90 mN/cm 이하이다. 상기 박리력이 90 mN/cm보다 큰 경우, 박리력이 무거운 쪽의 이형 필름과의 박리력 차가 작아지고, 박리 공정에서 박리가 잘되지 않거나 점착제마다 박리되기도 한다.

[0087] 본 발명의 이형 필름을 열처리(180℃, 10분)한 후, 이형층 표면으로부터 디메틸포름아미드에 의해 추출되는 폴리에스테르의 올리고머량(OL)은 통상 2.0 mg/m^2 이하, 바람직하게는 1.0 mg/m^2 이하이다. OL이 2.0 mg/m^2를 초과하는 경우, 예를 들면, 액정 구성부재 제조시 점착제층 보호 용도로 사용한 경우 점착제의 투명성 저하, 점착제층의 점착력 저하, 또는 광학적 평가를 수반하는 검사 공정에서 지장을 초래하는 등의 문제를 일으키는 경우가 있다.

[0088] 본 발명의 이형 필름에서는 OL이 상기 범위를 만족하기 위해 도포층 중에 함유되는 알루미늄 원소량으로서 형광 X선 측정장치를 이용하여 FP법 (Fundamental Parameter Method)으로 측정한 값이 0.2 kcps 이상, 바람직하게는

0.5 kcps 이상, 특히 바람직하게는 0.8 kcps 이상인 것이다. 알루미늄 원소량이 0.2 kcps 미만인 경우 원하는 올리고머 밀봉 성능을 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0089] 본 발명에서 "올리고머"란 열처리 후 결정화하여 필름 표면에 석출하는 폴리에스테르의 저분자량 물질 중 환상 삼량체로 정의한다.

[0090] <제2 실시형태>

[0091] 본 발명에 있어서, 2종의 이형 필름(이하, 박리력이 작은 쪽의 제1 이형 필름, 박리력이 큰 쪽을 제2 이형 필름이라 칭하는 경우가 있다)을 구성하는 폴리에스테르 필름은 단층 구성이어도 좋고, 적층 구성 이어도 좋으며, 예를 들면, 2층, 3층 구성 이외에도 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 한, 4층 또는 그 이상의 다층이어도 좋고, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0092] 본 발명에서 폴리에스테르 필름에 사용하는 폴리에스테르는 호모폴리에스테르이어도 좋고, 공중합 폴리에스테르이어도 좋다. 호모폴리에스테르로 이루어진 경우, 방향족 디카르복시산과 지방족 글리콜을 중축합시켜 얻어지는 것이 바람직하다.

[0093] 방향족 디카르복시산으로서는 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복시산 등이 있고, 지방족 글리콜로서는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,4-시클로헥산 디메탄올 등이 있다.

[0094] 대표적인 폴리에스테르로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등이 예시된다.

[0095] 한편, 공중합 폴리에스테르의 디카르복시산 성분으로서는 이소프탈산, 프탈산, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복시산, 아디프산, 세바스산, 옥시카르복시산(예를 들면, p-옥시벤조산 등) 등의 1종 또는 2종 이상이 있고, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 네오펜틸글리콜 등의 1종 또는 2종 이상이 있다. 본 발명에서 말하는 폴리에스테르란 통상 60 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상이 에틸렌테레프탈레이트 단위인 폴리에틸렌테레프탈레이트 등인 폴리에스테르를 지칭한다.

[0096] 본 발명에서 폴리에스테르층 중에는 이활성 부여를 주된 목적으로 입자를 배합하는 것이 바람직하다. 배합하는 입자의 종류는 이활성 부여가 가능한 입자이면 특별히 한정되는 것이 아니고, 구체적인 예로는, 예를 들면, 실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 인산칼슘, 인산마그네슘, 카올린, 산화알루미늄, 산화티탄 등의 입자가 있다. 또한, 일본 특공소 59-5216 호, 일본 특개소 59-217755 호 등에 기재되어 있는 내열성 유기 입자를 사용해도 좋다. 그 외의 내열성 유기 입자의 예로는 열경화성 요소 수지, 열경화성 페놀 수지, 열경화성 에폭시 수지, 벤조구안아민 수지 등이 있다. 또한, 폴리에스테르 제조공정 중 촉매 등의 금속 화합물의 일부를 침전, 미세 분산시킨 석출 입자를 사용할 수도 있다.

[0097] 한편, 사용하는 입자의 형상에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니고, 구상, 괴상, 봉상, 편평상 등, 어느 것을 사용하여도 좋다. 또한, 그의 경도, 비중, 색상 등에 대해서도 특별한 제한은 없다. 이러한 일련의 입자는 필요에 따라 2종류 이상을 병용해도 좋다.

[0098] 또한, 사용 입자의 평균입경은 통상 0.01~3 ㎛, 바람직하게는 0.01~1 ㎛의 범위이다. 평균입경이 0.01 ㎛ 미만인 경우에는 입자가 응집하기 쉽고, 분산성이 불충분한 경우가 있으며, 한편 3 ㎛를 초과하는 경우에는 필름의 표면 조도가 너무 거칠어져서 후공정에서 이형층을 형성시키는 경우 등에 결함이 생기는 경우가 있다.

[0099] 또한, 폴리에스테르층 중의 입자 함유량은 통상 0.001~5 중량%, 바람직하게는 0.005~3 중량%의 범위이다. 입자 함유량이 0.001 중량% 미만인 경우에는 필름의 이활성이 불충분한 경우가 있고, 한편, 5 중량%를 초과하여 첨가하는 경우에는 필름의 투명성이 불충분한 경우가 있다.

[0100] 폴리에스테르층 중에 입자를 첨가하는 방법으로서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 각 층을 구성하는 폴리에스테르를 제조하는 임의의 단계에서 첨가할 수 있으나, 바람직하게는 에스테르화 단계 또는 에스테르 교환반응 종료 후 중축합 반응을 진행하고 있다.

[0101] 또한, 환기구가 구비된 혼련 압출기를 이용하여 에틸렌글리콜 또는 물 등에 분산시킨 입자의 슬러리와 폴리에스테르 원료를 혼합하는 방법, 또는 혼련 압출기를 이용하여 건조시킨 입자와 폴리에스테르 원료를 혼합하는 방법 등에 의해 행해진다.

[0102] 또한, 본 발명에서 폴리에스테르 필름 중에는, 상술한 입자 이외에 필요에 따라 종래 공지된 산화방지제, 대전방지제, 열 안정제, 윤활제, 염료, 안료 등을 첨가할 수 있다.

[0103] 본 발명의 제1 이형 필름 및 제2 이형 필름을 구성하는 폴리에스테르 필름의 두께는 필름으로서 제막 가능한 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 제1 이형 필름에 있어서는 통상 25~75 ㎛, 바람직하게는 38~75 ㎛의 범위이다. 한편, 제2 이형 필름에 있어서는 통상 25~250 ㎛, 바람직하게는 38~188 ㎛, 더욱 바람직하게는 50~125 ㎛의 범위이다.

[0104] 다음에 본 발명에서 폴리에스테르 필름의 제조예에 대해서 구체적으로 설명하지만, 이하의 제조예에 어떠한 한정도 있는 것은 아니다.

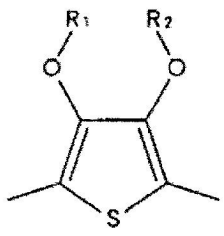
[0105] 우선, 앞서 언급한 폴리에스테르 원료를 사용하여 다이에서 압출된 용융 시트를 냉각 롤에서 냉각 고화하여 미연신 시트를 얻는 방법이 바람직하다. 이 경우 시트의 평면성을 향상시키기 위해 시트와 회전 냉각 드럼과의 밀착성을 높일 필요가 있으며, 정전인가밀착법 및/또는 액체 도포밀착법이 바람직하게 이용된다. 그 다음 얻어진 미연신 시트는 2축 방향으로 연신된다. 이 경우 먼저 상기 미연신 시트를 1방향으로 롤 또는 텐터 방식의 연신기로 연신한다. 연신온도는 통상 70~120 ℃, 바람직하게는 80~110 ℃이며, 연신배율은 통상 2.5~7배, 바람직하게는 3.0~6배이다. 그 다음, 제1 단계의 연신 방향과 직교하는 연신온도는 통상 70~170 ℃이며, 연신배율은 통상 3.0~7배, 바람직하게는 3.5~6배이다. 그리고 계속해서 180~270 ℃의 온도에서 긴장하 또는 30% 이내의 이완하에서 열처리하여 2축 배향 필름을 얻는다. 상기 연신에서는 1 방향 연신을 2 단계 이상으로 행하는 방법을 이용할 수 있다. 이 경우 최종적으로 2 방향의 연신배율이 각각 상기 범위가 되도록 행하는 것이 바람직하다.

[0106] 또한, 본 발명에서 폴리에스테르 필름 제조에 관해서는 동시 2축 연신법을 이용할 수 있다. 동시 2축 연신법은 상기의 미연신 시트를 통상 70~120 ℃, 바람직하게는 80~110 ℃로 온도 제어된 상태에서 기계 방향 및 폭 방향으로 동시에 연신 배향시키는 방법으로, 연신배율로서는 면적 배율로 4~50배, 바람직하게는 7~35배, 더욱 바람직하게는 10~25배이다. 그리고 계속해서 170~250 ℃의 온도에서 긴장하 또는 30% 이내의 이완하에서 열처리하여 연신 배향 필름을 얻는다. 상기 연신 방식을 이용하는 동시 2축 연신장치에 관해서는, 스크류 방식, 팬터그래프 방식, 리니어 구동 방식 등, 종래 공지된 연신 방식을 이용할 수 있다.

[0107] 또한, 상기 폴리에스테르 필름의 연신 공정 중에 필름 표면을 처리하는 이른바 도포연신법(인라인 코팅)을 실시할 수 있다. 도포 연신법에 의해 폴리에스테르 필름 상에 도포층이 형성되는 경우에는 연신과 동시에 도포가 가능하게 됨과 동시에 도포층의 두께를 연신배율에 따라 얇게 할 수 있고, 폴리에스테르 필름으로서 적합한 필름을 제조할 수 있다.

[0108] 다음으로, 본 발명에서 이형 필름을 구성하는 도포층에 대해서 설명한다.

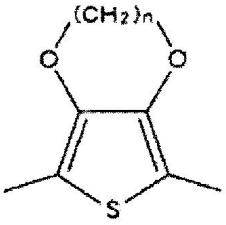
[0109] 본 발명에서 이형 필름을 구성하는 도포층은 대전 방지성 올리고머 석출 방지성을 양호하게 하기 위해서 도전성 화합물(A)를 함유한다. 이러한 도전성 화합물(A)로서는, 티오펜 또는 티오펜 유도체를 단독 또는 공중합하여 얻어지는 중합체가 바람직하고, 특히 티오펜 또는 티오펜 유도체로 이루어진 화합물에 다른 음이온 화합물에 의해 도핑된 것 또는 화합물 중에 음이온기를 가지고 자기 도핑된 것이 뛰어난 도전성을 보여 바람직하다. 이러한 화합물(A)로서는, 예를 들면 하기 화학식(1) 또는 (2)의 화합물을, 폴리음이온의 존재 하에서 중합하여 얻어지는 것을 예시할 수 있다.



(1)

[0110]

[0111] 상기 화학식(1)에서, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 원소, 탄소수 1~12의 지방족 탄화수소기, 지환족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기를 나타내고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 시클로헥실렌기, 벤젠기 등이다.



(2)

[0112]

[0113] 상기 화학식(2)에서, n은 1~4의 정수이다.

[0114] 본 발명의 이형 필름에서, 화학식(2)로 표시되는 구조식으로 이루어진 폴리티오펜 또는 폴리티오펜 유도체를 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들면 화학식(2)에서, n = 1 (메틸렌기), n = 2 (에틸렌기), n = 3 (프로필렌기)의 화합물이 바람직하다. 그 중에서도 특히 바람직한 것은, n = 2의 에틸렌기의 화합물, 즉 폴리-3,4-에틸렌 디옥시티오펜이다. 폴리티오펜 또는 폴리티오펜 유도체로서는, 예를 들면 티오펜 고리의 3 위와 4 위의 위치에 관능기가 결합된 화합물이 예시된다. 상기와 같이 3 위와 4 위의 탄소 원자에 산소 원자가 결합한 화합물이 바람직하다. 상기 탄소 원자에 직접 탄소 원자 또는 수소 원자가 결합된 구조를 갖는 화합물에 대해서는 도액의 수성화가 용이하지 않은 경우가 있다.

[0115] 중합시에 사용하는 폴리 음이온으로서는, 예를 들면 폴리(메타)아크릴산, 폴리말레산, 폴리스티렌 설폰산 등이 예시된다. 또한, 이들 산은 일부 또는 전부가 중화되어 있어도 좋다.

[0116] 또한, 이러한 중합체의 제조 방법으로서는, 예를 들면 일본 특개평 7-90060 호에 나타낸 방법을 이용할 수 있다.

[0117] 본 발명에서 특히 바람직한 실시형태로서는, 상기 화학식(2)의 화합물에서 n = 2, 폴리음이온으로서 폴리스티렌 설폰산을 이용한 것이 있다.

[0118] 본 발명에서 이형 필름을 구성하는 도포층은 상기 도전성 화합물 및 바인더 중합체를 함유하는 것을 필수 요건으로 하는 것이다.

[0119] 본 발명에서 도포층을 구성하는 바인더 중합체(B)란 고분자 화합물 안전성 평가 플로우 시스템(1985년 11월, 화학물질 심의회 주최)에 준하여 겔침투 크로마토그래피(GPC) 측정에 의한 수 평균 분자량(Mn)이 1,000 이상인 고분자 화합물로, 또한 조막성을 갖는 것으로 정의한다.

[0120] 본 발명에서 도포층을 구성하는 바인더 중합체(B)으로서는 티오펜 또는 티오펜 유도체와 상용(相溶) 또는 혼합 분산 가능한 열경화성 수지나 열가소성 수지나 어느 것이라도 좋다. 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리이미드, 폴리아미드이미드 등의 폴리이미드; 폴리아미드 6, 폴리아미드 6,6, 폴리아미드 12, 폴리아미드 11 등의 폴리아미드; 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 등의 불소 수지; 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세테이트, 폴리염화비닐 등의 비닐 수지; 에폭시 수지; 옥세탄 수지; 크실렌 수지; 아라미드 수지; 폴리이미드 실리콘; 폴리우레탄; 폴리우레아; 멜라민 수지; 페놀 수지; 폴리에테르; 아크릴 수지 및 이들의 공중합체 등이 있다.

[0121] 도포층 중에서 도전성 화합물(A)의 배합 비율은 10~90 중량%, 바람직하게는 20~80 중량%이다. 10 중량% 미만인 경우에는 대전 방지성 및 올리고머 석출 방지성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 80 중량%를 초과하는 경우에는 대전 방지성이 이미 포화 상태에 있어, 그 이상 증량하여도 현저한 효과를 얻기가 곤란해지는 경우가 있다.

[0122] 이러한 바인더 중합체(B)는 유기 용제에 용해되어 있어도 좋고, 설포기나 카르복시기 등의 관능기가 부여되어 수용액화되어 있어도 좋다. 또한, 바인더 중합체(B)에는 필요에 따라, 가교제, 중합 개시제 등의 경화제, 중합 촉진제, 용매, 점도 조절제 등을 병용해도 좋다.

[0123] 상기 바인더 중합체(B) 중에서도 도포액 제조시 혼합이 용이한 것으로 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리우레탄 수지 중에서 선택되는, 어느 1종류 이상이 바람직하다. 특히 폴리우레탄 수지가 바람직하다.

[0124] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르 수지란 디카르복시산 성분과 글리콜 성분을 구성 성분으로 하는 선형 폴리에스테르라고 정의한다. 디카르복시산 성분으로서는 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌 디카르복시

산, 4,4-디페닐디카르복시산, 1,4-시클로헥산 디카르복시산, 아디프산, 세바스산, 페닐인단 디카르복시산, 다이머산 등을 예시할 수 있다. 이들 성분은 2종 이상을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 성분과 함께 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등과 같은 불포화 다염기산 및 p-히드록시벤조산, p-(β-히드록시에톡시)벤조산 등과 같은 히드록시카르복시산을 적은 비율로 사용할 수 있다. 불포화 다염기산 성분 및 히드록시카르복시산 성분의 비율은 많아야 10 몰%, 바람직하게는 5 몰% 이하이다.

[0125] 또한, 글리콜 성분으로서는 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 크실릴렌글리콜, 디메틸올 프로피온산, 글리세린, 트리메틸올 프로판, 폴리(에틸렌옥시)글리콜, 폴리(테트라메틸렌옥시)글리콜, 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드 부가물, 수소 첨가 비스페놀 A의 알킬렌옥사이드 부가물 등을 예시할 수 있다. 이들은 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0126] 이러한 폴리올 성분 중에서도 에틸렌글리콜, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물이나 프로필렌옥사이드 부가물, 1,4-부탄디올이 바람직하고, 또한, 에틸렌글리콜, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물이나 프로필렌옥사이드 부가물이 바람직하다. 또한, 상기 폴리에스테르 수지에는 수성액화를 용이하게 하기 위해 약간 량의 설폰산염기를 갖는 화합물과 카르복시산염기를 갖는 화합물을 공중합시키는 것이 가능하며, 그것이 바람직하다. 이 설폰산염기를 갖는 바람직한 화합물로서는, 예를 들면 5-나트륨설포이소프탈산, 5-암모늄설포이소프탈산, 4-나트륨설포이소프탈산, 4-메틸암모늄설포이소프탈산, 2-나트륨설포이소프탈산, 5-칼륨설포이소프탈산, 4-칼륨설포이소프탈산, 2-칼륨설포이소프탈산, 나트륨설포숙신산 등의 설폰산 알칼리 금속염계 또는 설폰산 아민염계 화합물 등이 있다.

[0127] 이 카르복시산염기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 무수 트리멜리트산, 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 피로멜리트산, 트리메신산, 시클로부탄테트라카르복시산, 디메틸올프로피온산 등, 또는 이들의 모노알칼리 금속염 등이 있다. 또한, 유리 카르복시기는 공중합 후에 알칼리 금속 화합물과 아민 화합물을 작용시켜 카르복시산염기로 한다. 이러한 화합물 중에서 각각 적절히 하나 이상 선택하여 통상적인 방법의 중축합 반응에 의해 합성함으로써 얻은 폴리에스테르를 사용할 수 있다.

[0128] 폴리에스테르 수지에 관해서, 유리전이온도(이하, Tg로 약칭하는 경우가 있음)는 통상 40 ℃ 이상, 바람직하게는 60 ℃ 이상이다. Tg가 40 ℃ 미만인 경우, 접착성 향상을 목적으로 도포층의 도포 두께를 두껍게 한 경우, 블로킹하기가 쉬워지는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0129] 아크릴 수지로서는 아크릴계, 메타아크릴계의 단량체로 대표되는 바와 같은 탄소-탄소 이중결합을 갖는 중합성 단량체로 이루어진 중합체이다. 이들은 단독 중합체 또는 공중합체 어느 것이라도 상관 없다. 또한, 그들 중합체와 다른 중합체(예를 들면, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등)와의 공중합체도 포함된다. 예를 들면, 블록 공중합체, 그라프트 공중합체이다. 또한, 폴리에스테르 용액 또는 폴리에스테르 분산액 중에서 탄소-탄소 이중결합을 갖는 중합성 단량체를 중합하여 얻어진 중합체(경우에 따라서는 중합체의 혼합물)도 포함된다. 마찬가지로 폴리우레탄 용액, 폴리우레탄 분산액 중에서 탄소-탄소 이중결합을 갖는 중합성 단량체를 중합하여 얻어진 중합체(경우에 따라서는 중합체의 혼합물)도 포함된다. 마찬가지로 다른 중합체 용액 또는 분산액 중에 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 중합성 단량체를 중합하여 얻어진 중합체(경우에 따라서는 중합체 혼합물)도 포함된다.

[0130] 상기 탄소-탄소 이중결합을 갖는 중합성 단량체로서는 특별히 한정하지는 않지만 대표적인 화합물로서는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 시트라콘산과 같은 각종 카르복시기 함유 단량체류 및 그들의 염; 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 모노부틸히드록시푸마레이트, 모노부틸히드록시이타코네이트와 같은 각종 수산기 함유 단량체류; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트와 같은 각종 (메타)아크릴산 에스테르류; (메타)아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 또는 (메타)아크릴로니트릴 등과 같은 다양한 질소 함유 비닐계 단량체류가 있다. 또한, 이들과 병용하여 아래에 나타낸 바와 같은 중합성 단량체를 공중합할 수 있다. 즉, 스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 비닐톨루엔과 같은 각종 스티렌 유도체, 비닐아세테이트, 프로피온산비닐과 같은 각종 비닐에스테르류; γ-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메타크릴로일실리콘 매크로머 등과 같은 각종 규소 함유 중합성 단량체류; 인 함유 비닐계 단량체류; 염화비닐, 염화비닐리덴 불화비닐, 불화비닐리덴, 트리플루오로 클로로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌과 같은 각종 할로겐화 비닐류; 부타디엔과 같은 각종 공액 디엔류 등이 예시된다.

[0131] 아크릴 수지에서는 유리전이온도(이하, Tg로 약칭하는 경우가 있음)는 통상 40 ℃ 이상, 바람직하게는 60 ℃ 이상이다. Tg가 40 ℃ 미만인 경우, 접착성 향상을 목적으로 도포층의 도포 두께를 두껍게 한 경우 블로킹하기가

쉬워지는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0132] 본 발명에서 폴리우레탄 수지란 우레탄 결합을 분자 내에 갖는 고분자 화합물을 말한다. 그 중에서도 인라인코팅의 적합성을 고려한 경우, 수분산성 또는 수용성의 우레탄 수지가 바람직하다. 수분산성 또는 수용성을 부여하기 위해서는, 수산기, 카르복시기, 설폰산기, 설포닐기, 인산기, 에테르기 등의 친수성기를 우레탄 수지에 도입하는 것이 가능하다. 상기 친수성기 중에서도 도막 물성 및 밀착성 향상의 관점에서, 카르복시산기 또는 설폰산기가 바람직하게 사용된다.

[0133] 우레탄 수지의 구체적인 제조예로서, 예를 들면, 수산기와 이소시아네이트의 반응을 이용하는 방법이 있다. 원료로 사용하는 수산기로서는 폴리올이 바람직하게 사용되며, 예를 들면, 폴리에테르 폴리올류, 폴리에스테르 폴리올류, 폴리카보네이트계 폴리올류, 폴리올레핀 폴리올류, 아크릴 폴리올류가 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 복수종을 사용해도 좋다.

[0134] 폴리에테르 폴리올류로서는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌 프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜, 폴리헥사메틸렌에테르글리콜 등이 있다.

[0135] 폴리에스테르 폴리올류로서는 다가 카르복시산(말론산, 숙신산, 글루타르 산, 아디프산, 피메린산, 스베린산, 세바스산, 푸마르산, 말레산, 테레프탈산, 이소프탈산 등) 또는 그들의 산무수물과 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-헥산 디올, 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, 알킬 디알칸올아민, 락톤디올 등)의 반응에서 얻어지는 것이 있다.

[0136] 폴리카보네이트계 폴리올류로서는 다가 알코올류 및 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트 등으로부터 탈알코올 반응에 의해 얻어지는 폴리카보네이트디올, 예를 들면, 폴리(1,6-헥실렌)카보네이트, 폴리(3-메틸-1,5-펜틸렌)카보네이트 등이 있다.

[0137] 우레탄 수지를 얻기 위해 사용되는 폴리이소시아네이트 화합물로서는 톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 메틸렌디페닐디이소시아네이트, 페닐렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 트리진디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트, α,α,α',α'-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 등의 방향족 고리를 갖는 지방족 디이소시아네이트, 메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌 디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트, 시클로헥산 디이소시아네이트, 메틸시클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소프로필리덴 디시클로헥실 디이소시아네이트 등의 지환족 디이소시아네이트 등이 예시된다. 이들은 단독으로 사용해도 좋고, 복수종을 병용해도 좋다.

[0138] 우레탄 수지를 합성할 때에는, 종래부터 공지된 사슬 연장제를 사용하여도 좋고, 사슬 연장제로서, 이소시아네이트기와 반응하는 활성기를 2개 이상 갖는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니고, 수산기 또는 아미노기를 2개 갖는 사슬 연장제를 범용적으로 사용할 수 있다.

[0139] 수산기를 2개 갖는 사슬 연장제로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 부탄디올 등의 지방족 글리콜, 크실릴렌글리콜, 비스히드록시에톡시벤젠 등의 방향족 글리콜, 네오펜틸글리콜히드록시피발레이트 등의 에스테르글리콜 등의 글리콜류가 예시될 수 있다.

[0140] 또한, 아미노기를 2개 갖는 사슬 연장제로서는, 예를 들면, 톨릴렌디아민, 크실릴렌디아민, 디페닐메탄디아민 등의 방향족 디아민, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥산디아민, 2,2-디메틸-1,3-프로판디아민, 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 트리메틸헥산디아민, 2-부틸-2-에틸-1,5-펜탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민 등의 지방족 디아민, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 디시클로헥실메탄디아민, 이소프로필리틴시클로헥실-4,4'-디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-비스아미노메틸시클로헥산 등의 지환족 디아민 등이 있다.

[0141] 도포층 중에서의 바인더 중합체(B)의 배합 비율에 대해서는 10~90%의 범위, 보다 바람직하게는 20~80%의 범위이다. 상기 범위가 10% 미만인 경우, 이형층에 대한 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 80%를 초과하는 경우에는 접착성능이 포화 상태가 되어 그 이상 증량해도 현저한 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0142] 본 발명에서는 이형 필름을 구성하는 도포층 중에 이형층에 대한 접착성 향상을 목적으로, 폴리우레탄 수지를 함유하는 것이 바람직하다.

[0143] 본 발명에 있어서, 도포층을 형성하기 위한 도포액에는 성분(C)로서, 글리세린(C1), 폴리글리세린(C2), 글리세린 또는 폴리글리세린의 알킬렌옥사이드 부가물(C3)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물 또는 그 유도체를 함유하는 것이 바람직하다. 분자 내의 글리세린 단위의 평균 개수가 2~20의 범위의 것이 바람직하다.

[0144] 글리세린을 이용한 경우에는 도포층의 투명성이 약간 떨어지는 경우가 있다.

[0145] 또한, 글리세린 또는 폴리글리세린의 알킬렌옥사이드 부가물이란 글리세린 또는 폴리글리세린의 히드록시기에 알킬렌옥사이드 또는 그 유도체를 부가중합한 구조를 갖는 것을 지칭한다.

[0146] 여기서, 글리세린 또는 폴리글리세린 골격의 히드록시기마다, 부가되는 알킬렌옥사이드 또는 그 유도체의 구조는 달라도 상관없다. 또한, 적어도 분자 중 하나의 히드록시기에 부가되어 있다면 좋고, 모든 히드록시기에 알킬렌옥사이드 또는 그 유도체가 부가되어 있을 필요는 없다.

[0147] 알킬렌옥사이드 또는 그 유도체로서 바람직한 것은 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 골격을 포함한 구조이다. 알킬렌옥사이드 구조 중 알킬 사슬이 너무 길어지면 소수성이 강해지고, 도포액 중에서의 균일한 분산성이 악화되어 도막의 대전 방지성이나 투명성이 악화되는 경향이 있다. 특히 바람직한 것은 에틸렌옥사이드이다.

[0148] 이러한 글리세린 또는 폴리글리세린에 대한 알킬렌옥사이드 부가물에서 글리세린 또는 폴리글리세린 골격에 대한 알킬렌옥사이드 또는 그 유도체의 공중합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 분자량비로, 글리세린 또는 폴리글리세린 부분을 1로 했을 때, 알킬렌옥사이드 부분이 20 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 이하인 것이다. 글리세린 또는 폴리글리세린 골격에 대한 알킬렌옥사이드 또는 그 유도체의 비율이 이 범위보다 큰 경우에는 통상 폴리알킬렌옥사이드를 사용한 경우의 특성에 가까워지고, 본 발명의 효과를 충분히 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0149] 본 발명에서 화합물(C)에 대해 특히 바람직한 형태로서는 폴리글리세린(C2) 및 글리세린 또는 폴리글리세린의 알킬렌옥사이드 부가물(C3)이 예시된다. 폴리글리세린(C2)으로서는 상기 화학식(3)의 화합물에 있어서, n이 2~20의 것이 특히 바람직하다. 또한, 글리세린 또는 폴리글리세린의 알킬렌옥사이드 부가물(C3)로서는 상기 화학식(3)의 화합물에서 n = 2로 에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌옥사이드를 부가한 구조의 것이 특히 바람직하고, 또한, 그 부가 수는 최종적인 화합물(C3)로서의 중량 평균분자량 300~2,000의 범위로 되는 것이 특히 바람직하다.

[0150] 도포층 중에서 성분(C)의 배합 비율에 대해서는 10~90%의 범위, 보다 바람직하게는 20~80%의 범위이다. 상기 범위가 10% 미만인 경우, 도포성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 90%를 초과하는 경우에는 도포층의 내구성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0151] 본 발명에서 이형 필름을 구성하는 도포층에 대해서 도포층 중에 차지하는 도포제 성분(A)의 중량은 통상 0.5 mg/m^2 이상, 바람직하게는 1 mg/m^2 이상이다. 도포제 성분(A)의 양이 0.5 mg/m^2 미만인 경우 종종 대전 방지성이 불충분 해지는 경향이 있다.

[0152] 또한, 본 발명에 있어서, 이형 필름을 구성하는 도포층 중에 차지하는 도포제 성분(A)의 비율은 한정되지 않지만, 상한치에 대해서 바람직하게는 중량 비율 90%, 더욱 바람직하게는 80%, 가장 바람직하게는 60% 이다. 도포제 성분(A)의 비율이 중량 비율 90%를 초과하는 경우에는 도막의 투명성이 불충분해지거나 또는 대전 방지성능이 불충분해지는 경우가 있다.

[0153] 한편, 하한치에 대해서 바람직하게는 1%, 더욱 바람직하게는 2%이다. 도포제 성분(A)의 중량 비율이 1% 미만인 경우에는 대전 방지성능이 불충분해지는 경우가 있다.

[0154] 본 발명에서 이형 필름을 구성하는 도포층 중에서, 도포제 성분(A)와 도포제 성분(B)의 비율은 중량비로 90/10~1/99의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70/30~1/99, 가장 바람직하게는 50/50~2/98의 범위이다. 상기 범위를 벗어나면, 대전 방지성능 또는 도막의 외관이 악화되기 쉬운 경향이 있다.

[0155] 본 발명에서 사용하는 도포액 중에는, 폴리에스테르 필름의 도포성을 향상시키기 위해 계면활성제를 포함할 수 있다. 이 계면활성제로서는 특히 그 구조 중에 (폴리)알킬렌옥사이드나 (폴리)글리세린, 이들의 유도체를 포함하는 것을 사용하면 얻어지는 도포층의 대전 방지성을 저해하지 않아 더 바람직하다.

[0156] 본 발명에서 사용하는 도포액은 소포제, 도포성 개량제, 증점제, 유기계 윤활제, 이형제, 유기 입자, 무기 입자, 산화방지제, 자외선 흡수제, 발포제, 염료, 안료 등의 첨가제를 함유하고 있어도 좋다. 이러한 첨가제는 단독으로 사용해도 좋지만, 필요에 따라 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 이러한 첨가제로서는 그 구조 중에 (폴리)알킬렌옥사이드나 (폴리)글리세린, 이들의 유도체를 포함하는 것을 사용하면 얻어지는 도포층의 대전 방지성을 저해하지 않아 더 바람직하다.

[0157] 본 발명에서 도포액은 취급상, 작업환경상, 또한, 도포액 조성물의 안정성 측면에서 수용액 또는 수분산액인 것이 바람직하지만, 물을 주된 매체로 하고, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위라면, 유기 용제를 함유해도 좋다.

[0158] 본 발명에서 도포층은 특정 화합물을 함유하는 도포액을 필름에 도포함으로써 형성되고, 특히 본 발명에서는 도포를 필름 제막 중에 실시하는 인라인코팅에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0159] 다음으로, 본 발명에 있어서 이형층의 형성에 대해서 설명한다.

[0160] 본 발명의 제1 이형 필름 및 제2 이형 필름을 구성하는 이형층은 이형성을 갖는 층을 의미하며, 구체적으로는 점착층과 이형층의 박리력을 일정 범위로 함으로써 본 발명을 완성시킬 수 있다.

[0161] 제1 이형 필름(31)의 0.3m/분의 저속 박리력이 10~20 mN/cm일 필요가 있다. 제1 이형 필름의 박리력이 10 mN/cm 미만에서는 본래 박리할 필요가 없는 상황에서 이형 필름이 쉽게 박리하게 된다. 한편, 제1 이형 필름의 박리력이 20 mN/cm를 초과하는 경우에는 제1 이형 필름을 박리하는 공정에서 원활하게 박리하는 것이 곤란해진다.

[0162] 또한, 본 발명에서는 60m/분 고속 박리력을 90 mN/cm 이하로 억제할 필요가 있다. 바람직하게는 85 mN/cm 이하이다. 상기 고속 박리력이 90 mN/cm를 초과하는 경우 원활하게 박리하는 것이 곤란해진다.

[0163] 본 발명자는 예를 들면, 전자 부품에 접합시키기 직전의 상태에서 무기재 양면 점착 시트로부터 제1 이형 필름을 박리시키는 경우 미리 전자 부품의 크기에 가까운 작은 조각의 시트 모양으로 재단한 후 작업자가 손으로 박리하는 것이 일반적이다. 이러한 박리 작업공정에서는 재단된 소편을 사용하여 약간 제1 이형 필름을 박리하는 계기를 부여한 후, 소편의 대각선 방향으로 180도 박리시킨다.

[0164] 이 경우 일반 점착 테이프에서 이형 필름을 180도 박리시키는 경우와는 달리, 박리 방향에서는 대각선 방향으로 이형 필름을 박리시키기 위해서 박리의 진행에 따라 박리 면적이 점차 증가하는 경향이 있다. 본 발명자는 이러한 박리 방식에 착안하여 일정한 박리 속도에서 박리 면적이 증가하는 현상을, 같은 시간 내에 더 큰 면적을 박리시키는 현상으로서, 소위 박리 전파 속도가 더 빠른 박리 방식으로 파악하였다. 본 발명과 같이 특히 단차 흡수성을 배려한 유연한 점착층을 사용하는 경우에는, 60 m/분의 고속 박리력을 일정한 박리력 수준으로 억제하는 데 효과적이라는 사실을 알아내고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0165] 한편, 제2 이형 필름의 0.3 m/분에서의 박리력은 20~100 mN/cm가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 40~80 mN/cm이다. 제2 이형 필름의 박리력이 20 mN/cm 미만에서는 무기재 양면 점착 시트에서 제1 이형 필름을 박리할 때 제2 이형 필름의 일부가 박리되는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 또한, 제2 이형 필름의 박리력이 100 mN/cm을 초과하는 경우에는 제2 이형 필름에 점착제층 유래의 성분이 잔류하는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0166] 본 발명의 무기재 양면 점착 시트는 상술한 박리력 조정 이외에 제1 이형 필름과 제2 이형 필름의 박리력 차를 제공한다.

[0167] 제2 이형 필름의 박리력은 제1 이형 필름의 박리력의 통상 2.0배 이상, 바람직하게는 3.0배 이상으로 하는 것이 바람직하다. 제2 이형 필름의 박리력이 제1 이형 필름의 박리력의 2.0배 미만에서는 경박리측의 제1 이형 필름을 박리했을 때, 제2 이형 필름이 점착제층에서 들뜨는 현상이 발생하거나, 또는 제2 이형 필름으로의 점착제층 성분의 잔류 또는 디핑 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0168] 본 발명에서 이형 필름을 구성하는 이형층은 이형성을 양호하게 하기 위해서 경화형 실리콘 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 경화형 실리콘 수지를 주성분으로 하는 유형도 좋고, 본 발명의 취지를 훼손하지 않는 범위 내에서, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 알키드 수지 등의 유기 수지와의 그라프트 중합 등에 의한 변성 실리콘 유형 등을 사용해도 좋다.

[0169] 본 발명에서 박리력이 작은 쪽의 이형 필름은 폴리에스테르 필름 상에 알케닐기 및 알킬기를 관능기로 갖는 반

응성 실리콘 수지와 질량 평균 분자량 400,000 이상의 미반응성 실리콘 수지와 백금계 촉매를 함유하는 이형층을 가질 필요가 있다.

[0170] 본 발명에서 사용하는, 알케닐기 및 알킬기를 관능기로 갖는 실리콘 수지의 예로는 다음과 같은 것들이 있다. 우선, 알케닐기를 포함하는 경화형 실리콘 수지는 디유기 폴리실록산으로서 분자 사슬 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체(디메틸실록산 단위 96 몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 4 몰%), 분자 사슬 양 말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체(디메틸실록산 단위 97 몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 3 몰%) 분자 사슬 양 말단 디메틸헥세닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸헥세닐실록산 공중합체(디메틸실록산 단위 95 몰%, 메틸헥세닐실록산 단위 5 몰%)가 있다. 그 다음, 알킬기를 포함하는 경화형 실리콘 수지는 유기 하이드로젠 폴리실록산으로 분자사슬 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자사슬 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 분자사슬 양 말단 디메틸하이드로젠 실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자사슬 양 말단 디메틸하이드로젠 실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체가 있다.

[0171] 본 발명에 있어서, 이행성을 악화시키지 않고, 경박리성을 부여하기 위해서, 질량 평균분자량 400,000 이상의 미반응성 실리콘 수지를 첨가하는 것을 필수로 하는 것이다.

[0172] 상기 미반응성 실리콘 수지로서는 하기 일반식(I)로 표시되는 유기 폴리실록산이 바람직하다:

[0173] $R^3SiO(R^2SiO)_mSiR^3$ ... (I)

[0174] 상기 식에서,

[0175] R은 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 동일 또는 이종의 일가 탄화수소 기이고,

[0176] m은 양의 정수를 나타낸다.

[0177] 본 발명에서 사용하는 실리콘 수지에 포함되는 미반응성 실리콘 수지는 1~10 중량%의 범위이며, 바람직하게는 1~5 중량%이다. 미반응성 실리콘 수지의 함유량이 1% 보다 낮으면 속도 의존성이 높아지고, 5 중량%를 초과하면 경화성이 현저히 저하되어 밀착성도 악화되는 경우가 있다.

[0178] 본 발명에서 고속 영역의 박리력을 작게 하기 위해 실리콘 오일을 첨가해도 좋다. 실리콘 오일은 스트레이트 실리콘 오일, 변성 실리콘 오일이라 불리는 실리콘 오일로 다음과 같은 것들이 있다. 스트레이트 실리콘으로서는 디메틸실리콘 오일, 메틸페닐실리콘 오일, 메틸하이드로젠실리콘 오일 등이 있다. 또한, 변성 실리콘 오일로서는 측쇄형 타입의 폴리에테르 변성, 아르알킬 변성, 플루오로알킬 변성, 장쇄 알킬 변성, 고급 지방산 에스테르 변성, 고급 지방산 아미드 변성, 폴리에테르 장쇄·알킬 변성, 아르알킬 변성, 페닐 변성, 양 말단형 폴리에테르 변성, 폴리에테르·메톡시 변성 등이 있다.

[0179] 본 발명에서 사용하는 실리콘 수지에 포함되는 실리콘 오일 성분은 통상 1~10 중량%의 범위이며, 바람직하게는 1~5 중량%이다. 실리콘 오일 성분의 함유량이 1% 보다 낮으면 속도 의존성이 높아지고, 5 중량%를 초과하면 이행성이 높고, 점착제 가공시에 롤 오염과 점착제 표면으로 이행하여 점착 박리력 저하 등이 발생된다.

[0180] 본 발명에서 니토덴코주식회사 No. 31B 테이프에 의한 잔류 접착율이 85% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90% 이상이다. 잔류 접착율이 80%보다 낮으면 이행성이 높고, 점착제 가공시에 롤 오염이나 점착제면으로 이행하여 점착 박리력 저하 등이 발생된다.

[0181] 경화형 실리콘 수지의 종류로서는 부가형·축합형· 자외선 경화형·전자선 경화형·무용제형 등 어떠한 경화반응 유형도 이용할 수 있다. 구체적인 예를 들면, 신에츠화학공업(주) 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, 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 제 YSR-3022, TPR-6700, TPR-6720, TPR-6721, TPR6500, TPR6501, UV9300, UV9425, XS56-A2775, XS56-A2982, XS56-C6010, XS56-C4880, UV9430, TPR6600, TPR6604, TPR6605, 도레이·다우코닝(주) 제 SRX357, SRX211, SD7220, SD7292, LTC750A, LTC760A, LTC303E, LTC300B, LTC856, SP7259, BY24-468C, SP7248S, BY24-452, DKQ3-202, DKQ3-203, DKQ3-204, DKQ3-205, DKQ3-210 등이 예시된다. 또한, 이형층의 박리성 등을 조정하기 위해 박리 조절제를 병용해도 좋다.

[0182] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름에 이형층을 형성할 때의 경화 조건에 관해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 오프라인코팅에 의해 이형층을 형성하는 경우 통상 120~200 ℃에서 3~40 초 동안 바람직하게는 100~

180 ℃에서 3~40 초를 기준으로 열처리를 실시하는 것이 좋다. 또한, 필요에 따라 열처리와 자외선 조사 등의 활성 에너지선 조사를 병용해도 좋다. 또한, 활성 에너지선 조사에 의한 경화를 위한 에너지원으로서는 종래부터 공지된 장치, 에너지원을 이용할 수 있다.

[0183] 이형층의 도공량(건조 후)은 도공성 면에서 통상 0.005~1g/m^2, 바람직하게는 0.005~0.5g/m^2, 더욱 바람직하게는 0.01~0.2 g/m^2 범위이다. 도공량(건조 후)이 0.005g/m^2 미만인 경우 도공성 측면보다 안정성이 결여되어 균일한 도막을 얻기가 곤란한 경우가 있다. 한편, 1 g/m^2 를 초과하여 두껍게 도막을 형성하는 경우에는 이형층 자체의 도막 밀착성, 경화성 등이 저하되는 경우가 있다.

[0184] 본 발명에서 무기재 양면 점착 시트의 구성으로서는 점착층의 양측에 이형 필름을 접합시킬 필요가 있다. 각 이형 필름의 두께 비율에 관해서는 취급성을 고려하여 제2 이형 필름의 두께가 제1 이형 필름의 두께의 2배 이상, 바람직하게는 3배 이상이 바람직하다. 예를 들면, 제1 이형 필름의 필름 두께를 얇게 함으로써, 제1 이형 필름을 박리할 때 제2 이형 필름과 점착 계면에서 발생하는 들뜸을 방지할 수 있는 장점이 있다. 또한, 점착층을 제2 이형 필름의 이형 표면에 도포한 경우, 공정상의 이물질이나 요철의 영향을 없애기 위해, 제조 비용을 고려할 경우에는 요철이나 이물질의 영향을 더 받기 쉬운 제2 이형 필름의 필름 두께를 더 두껍게 하는 편이 바람직하다. 제2 이형 필름의 두께가 제1 이형 필름 두께의 2배 미만인 경우, 필름 기재의 견고성(コシ)의 차가 없어지고, 무기재 양면 점착 시트에서 제1 이형 필름을 박리할 때 제2 이형 필름의 일부가 박리하는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0185] 본 발명에서 제1 이형 필름 및 제2 이형 필름에 대해서, 이형층이 형성되어 있지 않은 필름면에는 본 발명의 취지를 훼손하지 않는 범위 내에서 접착층, 대전 방지층, 올리고머 석출 방지층 등의 도포층을 형성해도 좋다.

[0186] 본 발명의 폴리에스테르 필름에서는, 경박리력의 이형 필름의 이형층을 깨끗하고 단단하게 하기 위해 부가형의 반응을 촉진하는 백금계 촉매를 사용한다. 본 성분으로서는 염화 백금산, 염화 백금산의 알코올 용액, 염화 백금산과 올레핀과의 착체, 염화 백금산과 알케닐실록산과의 착체 등의 백금계 화합물, 백금 블랙, 백금 담지 실리카, 백금 담지 활성탄이 예시된다. 이형층 중의 백금계 촉매 함유량은 통상 0.3~3.0 중량%, 바람직하게는 0.5~2.0 중량%의 범위가 좋다. 이형층 중의 백금계 촉매 함유량이 0.3 중량%보다 낮은 경우 박리력의 결함이나 도포층에서의 경화 반응이 불충분해지므로 면상 악화 등의 문제가 발생하는 경우가 있고, 한편, 이형층 중의 백금계 촉매 함유량이 3.0 중량%를 초과하는 경우에는 비용이 들고, 또한 반응성이 높아져 겔 이물질이 발생하는 등의 공정 불량을 발생시킨다.

[0187] 또한, 부가형의 반응은 매우 반응성이 높기 때문에 경우에 따라서는 반응 억제제로서 아세틸렌알코올을 첨가할 수 있다. 그 성분은 탄소-탄소 삼중 결합과 수산기를 갖는 유기 화합물이지만, 바람직하게는 3-메틸-1-부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 및 페닐부틴올로 이루어진 군에서 선택되는 화합물이다.

[0188] 또한, 제1 이형 필름 및 제2 이형 필름을 구성하는 폴리에스테르 필름에는 미리 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 좋다.

[0189] 본 발명에서 이형 필름을 제조하는 경우, 폴리에스테르 필름 상에 도포층을 형성한 후, 일단 필름을 권취한 후 추가로 도포층 상에 이형층을 형성하여도 좋고, 폴리에스테르 필름 상에 도포층을 도포, 건조 후 연속해서 도포층 상에 이형층을 형성하여도 좋고, 본 발명에서는 어떤 방법을 이용해도 좋다.

[0190] 다음에 본 발명에서 무기재 양면 점착 시트를 구성하는 점착층에 대해서 설명한다. 본 발명에서 점착층이란 점착성을 갖는 재료로 구성된 층을 의미하며, 본 발명의 취지를 훼손하지 않는 범위에서 종래부터 공지된 재료를 사용할 수 있다. 구체적인 예의 하나로서 아크릴계 점착제를 사용하는 경우에 대해서 다음에 설명한다.

[0191] 본 발명에 있어서, 아크릴계 점착제란 아크릴계 단량체를 필수 단량체(모노머) 성분으로 형성되는 아크릴계 중합체를 기본 중합체로 함유하는 점착제층의 것을 의미한다. 상기 아크릴계 중합체는 직쇄 또는 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산알킬에스테르 및/또는 (메타)아크릴산알콕시알킬에스테르를 필수 단량체 성분으로서(더욱 바람직하게는 주된 단량체 성분으로서) 형성되는 아크릴계 중합체인 것이 바람직하다. 또한, 아크릴계 중합체는 직쇄 또는 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산알킬에스테르 및 아크릴산알콕시알킬에스테르를 필수 단량체 성분으로서 형성된 아크릴계 중합체인 것이 바람직하다.

[0192] 본 발명의 점착층은 직쇄 또는 분기쇄상 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산알킬 에스테르 및 아크릴산알콕시알킬에스테르를 필수 단량체 성분으로서 형성된 아크릴계 점착층인 것이 바람직하다.

[0193] 또한, 본 발명의 점착층에서 기본 중합체인 아크릴계 중합체를 형성하는 단량체 성분에는, 또한 극성기 함유 단량체, 다관능성 단량체 및 기타 공중합성 단량체가 공중합 단량체 성분으로 포함되어도 좋다. 또한, 상기의 "(메타)아크릴"이란 "아크릴" 및/또는 "메타크릴"을 나타내며 다른 것도 마찬가지이다. 또한, 특별히 한정되지 않지만, 기본 중합체인 아크릴계 중합체의 본 발명의 점착층 중의 함유량은 점착층의 총중량(100 중량%)에 대해서 60 중량% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상이다.

[0194] 상기 아크릴계 중합체를 형성하는 단량체 성분으로서, 직쇄 또는 분기쇄상의 알킬기를 갖는 (메타)아크릴산알킬에스테르(이하 "(메타)아크릴산알킬에스테르"로 약칭하는 경우가 있음)을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 (메타)아크릴산알킬에스테르의 구체적인 예로서, (메타)아크릴산메틸, (메타)아크릴산에틸, (메타)아크릴산프로필, (메타)아크릴산이소프로필, (메타)아크릴산부틸, (메타)아크릴산이소부틸, (메타)아크릴산 s-부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산펜틸, (메타)아크릴산이소펜틸, (메타)아크릴산헥실, (메타)아크릴산헵틸, (메타)아크릴산옥틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산이소옥틸, (메타)아크릴산노닐, (메타)아크릴산이소노닐, (메타)아크릴산데실, (메타)아크릴산이소데실, (메타)아크릴산운데실, (메타)아크릴산도데실, (메타)아크릴산트리데실, (메타)아크릴산테트라데실, (메타)아크릴산펜타데실, (메타)아크릴산헥사데실, (메타)아크릴산헵타데실, (메타)아크릴산옥타데실, (메타)아크릴산노나데실, (메타)아크릴산에이코실 등의 알킬기의 탄소수가 1~20인 (메타)아크릴산알킬에스테르 등이 예시된다. 또한, (메타)아크릴산 알킬에스테르는 단독 또는 2종 이상을 병용해도 좋다. 그 중에서도, 알킬기의 탄소수가 2~14인 (메타)아크릴산 알킬에스테르가 바람직하고, 보다 바람직하게는 알킬기의 탄소수가 2~10인 (메타)아크릴산 알킬에스테르이다.

[0195] 상기 극성기 함유 단량체로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이소크로톤산 등의 카르복시기 함유 단량체 또는 그 무수물(말레산 무수물 등); (메타)아크릴산 2-히드록시에틸, (메타)아크릴산 3-히드록시프로필, (메타)아크릴산 4-히드록시부틸, (메타)아크릴산 6-히드록시헥실 등의 (메타)아크릴산 히드록시알킬, 비닐알코올, 알릴알코올 등의 히드록시기 (수산기) 함유 단량체; (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N-메틸올(메타)아크릴아미드, N-메톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-히드록시에틸아크릴아미드 등의 아미드기 함유 단량체; (메타)아크릴산아미노에틸, (메타)아크릴산디메틸아미노에틸, (메타)아크릴산 t-부틸아미노에틸 등의 아미노기 함유 단량체; (메타)아크릴산글리시딜, (메타)아크릴산메틸글리시딜 등의 글리시딜기 함유 단량체; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 등의 시아노기 함유 단량체; N-비닐-2-피롤리돈, (메타)아크릴로일모르폴린 외, N-비닐피리딘, N-비닐피페리돈, N-비닐피리미딘, N-비닐피페라진, N-비닐피롤, N-비닐이미다졸, N-비닐옥사졸 등의 헤테로 고리 함유 비닐계 단량체; 비닐 설폰산 나트륨 등의 설폰산기 함유 단량체; 2-히드록시에틸아크릴로일 포스페이트 등의 인산기 함유 단량체; 시클로헥실말레이미드, 이소프로필 말레이미드 등의 이미드기 함유 단량체; 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트 등의 이소시아네이트기 함유 단량체 등이 있다. 상기 극성기 함유 단량체는 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0196] 상기 다관능성 단량체로서는, 예를 들면 헥산디올디(메타)아크릴레이트, 부탄디올디(메타)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트, 비닐(메타)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에폭시아크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트 등이 있다. 상기 다관능성 단량체는 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0197] 상기 다관능성 단량체의 함유량은 아크릴계 중합체를 형성하는 단량체 성분 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 이하가 바람직하다. 그 함유량이 0.5 중량%를 초과하면 예를 들면, 점착제층의 응집력이 너무 높아지면 응력 완화성이 저하되는 경우가 있다.

[0198] 또한, 상기 극성기 함유 단량체와 다관능성 단량체 이외의 공중합성 단량체(기타 공중합성 단량체)로서는, 예를 들면, 시클로펜틸(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트 등의 지환식 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 및 페닐(메타)아크릴레이트 등의 방향족 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 등의 상술한 (메타)아크릴산알킬에스테르, (메타)아크릴산알콕시알킬에스테르 및 극성기 함유 단량체와 다관능성 단량체 이외의 (메타)아크릴산에스테르; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르류; 스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 비닐 화합물; 에틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 이소부틸렌 등의 올레핀 또는 디엔류; 비닐알킬에테르 등의 에테르류; 염화비닐 등이 있다.

[0199] 상기 아크릴계 중합체는 상기 단량체 성분을 종래부터 공지 또는 관용의 중합방법으로 중합하여 제조할 수

있다. 아크릴계 중합체의 중합방법으로서는 예를 들면, 용액중합 방법, 유화중합 방법, 괴상중합 방법과 활성 에너지선 조사에 의한 중합방법(활성 에너지선 중합방법)등이 있다. 상기 중에서도 투명성, 내수성, 제조 비용 등의 측면에서 용액중합 방법, 활성 에너지선 중합 방법이 바람직하다.

[0200] 상기 활성 에너지선 중합(광중합)시 조사되는 활성 에너지선으로, 예를 들면, α선, β선, γ선, 중성자선, 전자선 등의 전리성 방사선이나 자외선 등이 있으며, 그 중에서도 자외선이 본 발명의 목적상 적합하다. 또한, 활성 에너지선의 조사 에너지, 조사 시간, 조사 방법 등은 본 발명의 취지를 훼손하지 않는 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0201] 또한, 상기 용액 중합시에는 각종 일반적인 용제를 사용할 수 있다. 구체적인 예로서, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸 등의 에스테르류; 톨루엔, 벤젠 등의 방향족 탄화수소류; n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소류; 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환식 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등의 유기 용제가 예시된다. 용제는 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0202] 상기 아크릴계 중합체의 제조시에는 중합 반응의 종류에 따라 열중합 개시제 및 광중합 개시제(광개시제) 등의 중합 개시제를 사용할 수 있다. 중합 개시제는 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0203] 상기 광중합 개시제에 관해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 벤조이소에테르계 광중합 개시제, 아세토페논계 광중합 개시제, α-케톨계 광중합 개시제, 방향족 설포닐클로라이드계 광중합 개시제, 광활성 옥심계 광중합 개시제, 벤조인계 광중합 개시제, 벤질계 광중합 개시제, 벤조페논계 광중합 개시제, 케탈계 광중합 개시제, 티옥산톤계 광중합 개시제 등을 사용할 수 있다. 광중합 개시제의 사용량에 관해서는 본 발명의 취지를 훼손하지 않는 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 아크릴계 중합체를 형성하는 단량체 성분 전량 100 중량부에 대하여 0.01~0.2 중량부의 범위가 바람직하다.

[0204] 벤조인에테르계 광중합 개시제의 구체적인 예로서, 예를 들면, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 아니솔메틸에테르 등이 있다. 아세토페논계 광개시제로서는, 예를 들면, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 4-페녹시디클로로아세토페논, 4-(t-부틸)디클로로아세토페논 등이 있다. α-케톨계 광중합 개시제로서는 예를 들면, 2-메틸-2-히드록시프로피오페논, 1-[4-(2-히드록시에틸)페닐]-2-메틸프로판-1-온 등이 있다. 방향족 설포닐클로라이드계 광중합 개시제의 구체적인 예로는, 2-나프탈렌설포닐클로라이드 등이 있다. 광활성 옥심계 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 1-페닐-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카르보닐)-옥심 등이 있다. 벤조인계 광개시제로서는, 예를 들면, 벤조인 등이 포함된다. 벤질계 광중합 개시제는 예를 들면, 벤질 등이 포함된다.

[0205] 벤조페논계 광중합 개시제의 구체적인 예로서 벤조페논, 벤조일벤조산, 3,3'-디메틸-4-메톡시 벤조페논, 폴리비닐 벤조페논, α-히드록시시클로헥실페닐 케톤 등이 예시된다. 케탈계 광중합 개시제의 구체적인 예로서 벤질디메틸케탈 등이 포함된다. 티옥산톤계 광중합 개시제의 구체적인 예로서, 티옥산톤, 2-클로로티 옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 이소프로필 티옥산톤, 2,4-디이소프로필 티옥산톤, 도데실 티옥산톤 등이 포함된다.

[0206] 상기 열중합 개시제의 구체적인 예로서 아조계 중합 개시제 [예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산)디메틸, 4,4'-아조비스-4-시아노발레르산, 아조비스이소발레로니트릴, 2,2'-아조비스(2-아미노디프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판] 디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 2황산염, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부틸아미딘) 디히드로 클로라이드 등], 과산화물계 중합 개시제(예를 들면, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸 퍼말레에이트 등), 레독스계 중합 개시제 등이 있다. 열중합 개시제의 사용량으로서는 본 발명의 취지를 훼손하지 않는 범위라면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0207] 본 발명에서 점착층의 일 형태로서 사용하는 아크릴계 점착층에는 필요에 따라, 가교제, 가교 촉진제, 점착 부여제(예를 들면, 로진 유도체 수지, 폴리테르펜 수지, 석유 수지, 지용성 페놀 수지 등), 노화 방지제, 충전제, 착색제(안료나 염료 등), 자외선 흡수제, 산화방지제, 연쇄이동제, 가소제, 연화제, 계면활성제, 대전 방지제 등의 공지된 첨가제를, 본 발명의 특성을 훼손하지 않는 범위에서 사용할 수 있다. 또한, 점착층을 형성할 때 각종 일반적인 용제를 사용할 수도 있다. 용제의 종류로서는 특별히 한정되지 않고, 상술한 용액 중합에 사용되는 용제로 예시된 것 등을 사용할 수 있다.

[0208] 상기 가교제는 점착층의 기본 중합체를 가교함으로써 점착층의 겔 분율을 제어할 수 있다. 가교제로서는 이소시

아네이트계 가교제, 에폭시계 가교제, 멜라민계 가교제, 과산화물계 가교제 외에, 요소계 가교제, 금속 알콕시드계 가교제, 금속 킬레이트계 가교제, 금속염계 가교제, 카르보디이미드계 가교제, 옥사졸린계 가교제, 아지리딘계 가교제, 아민계 가교제 등이 있으며, 이소시아네이트계 가교제 및 에폭시계 가교제를 바람직하게 사용할 수 있다. 가교제는 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0209] 본 발명에서 무기재 양면 점착 시트에 있어서는 그 구성 단위인, 점착층 형성시 아크릴계 점착제 조성물을 사용하는 경우, 예를 들면, 광학 부재(예를 들면, 표면 보호층, 터치패널 및 화상 표시유닛의 표시면 등) 사이에 존재하는 공극을, 공기에 비해 굴절률이 광학 부재에 가까운 투명한 점착 시트로 대체함으로써 광투과성을 향상시키고, 화상 표시장치의 휘도와 콘트라스트의 저하를 억제하는 것을 고려하는 경우 점착층 자체를 유연하게 형성하는 것이 바람직하다.

[0210] 본 발명에서 무기재 양면 점착 시트를 구성하는 점착층 두께(건조 후)는 통상 25 ㎛~200 ㎛, 바람직하게는 50 ㎛~100 ㎛의 범위이다. 점착층 두께가 25 ㎛ 미만인 경우 예를 들면, 광학 부재 사이에 생기는 공극 쪽이 너무 커져 구석구석까지 점착층으로 충전시키는 것이 곤란한 경우가 있다. 한편, 점착층 두께가 200 ㎛를 초과하는 경우에는, 광학부재 사이에 생기는 공극보다도 점착층 두께 쪽이 더 두꺼워 져서, 잉여분의 점착층 성분이 광학부재 사이에서 새어나오는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0211] 실시예

[0212] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명에서 사용한 측정 방법 및 평가 방법은 다음과 같다.

[0213] (1) 평균입경(d50 : ㎛)의 측정 :

[0214] 원심침강식 입도분포 측정장치(주식회사 시마즈제작소 사제 SA-CP3 형)를 사용하여 측정한 등가구형 분포에 있어서 적산(중량 기준) 50% 값을 평균입경으로 하였다.

[0215] (2) 이형 필름의 박리력(I) :

[0216] 시료 필름의 이형층 표면에 양면 점착 테이프(닛토덴코 제 'No.31B ")의 편면을 접합한 후 50mm × 300mm의 크기로 절단한 후 실온에서 1 시간 방치한 후 박리력을 측정한다. 박리력은 인장시험기((주) 인테스코 제 "인테스코 모델 2001형")를 사용하여 인장속도 300 mm/분과 30,000 mm/분의 조건하에서, 180° 박리를 실시하였다.

[0217] (3) 이형 필름의 이행성 대체평가(잔류 접착율) :

[0218] 시료 필름을 A4 크기로 잘라내고, 필름의 측정면에 점착 테이프(닛토덴코(주) "No.31B", 기재 두께 25 ㎛)를 고무 롤러를 사용하여 접합시킨 후 1 시간 경과 후, 점착 테이프를 떼어내고 그 점착 테이프를, 표면을 세척한 스테인레스 판에 고무 롤러를 사용하여 접합시킨다. 상부 척에 점착 테이프, 하부 척에 스테인레스 판을 고정하고 300 mm/분의 속도로 180° 방향으로 박리하여 접착력(1)을 측정한다.

[0219] 시료와 접합시키지 않은 점착 테이프(닛토덴코(주) "No.31B")를 이용하여 상기와 같은 순서로 접착력(2)을 측정한다. 잔류 접착율은 다음 식에 의해 구한다.

[0220] 잔류 접착율(%) = 접착력(1) ÷ 접착력(2) × 100

[0221] (4) 이형 특성 (실용 대체평가) :

[0222] 이형 필름에 하기 성분의 아크릴계 점착제 조성물을 도공 후, 100 ℃에서 5 분간 가열 처리하여 두께(건조 후)가 20 ㎛인 점착층을 얻었다. 그 후, 이형 필름과 점착층 접합품을 150 ℃에서 90 분간 가열 처리한 후, 이형 필름을 박리하여 점착층에서 이형 필름을 박리하였을 때의 상황으로 이형 특성을 평가하였다.

[0223] A : 이형 필름이 깨끗하게 박리되고 점착제가 이형층에 부착하는 현상이 보이지 않음.

[0224] B : 이형 필름은 박리되지만 빠른 속도로 박리한 경우에 점착제가 이형층에 부착됨.

[0225] C : 이형 필름에 점착제가 부착되고 잘 박리되지 않음.

[0226] (5) 이형 필름의 이형층 표면에서 추출되는 폴리에스테르의 올리고머량(OL) :

[0227] 미리 열처리되지 않은 이형 필름을 공기 중의 180 ℃에서 10 분간 가열한다. 그 후, 열처리한 상기 필름을 상부가 열려있는 가로세로 10 cm, 높이 3 cm의 상자 내면에 최대한 밀착시켜 상자형의 형상으로 한다. 도포층을 형성하고 있는 경우에는 도포층면이 내측이 되도록 한다. 이어서, 상기의 방법으로 제조한 상자 안에 DMF(디메틸

포름 아미드) 4 ml를 넣고 3 분간 방치한 후, DMF를 회수한다. 회수한 DMF를 액체 크로마토그래피(시마즈제작소 제 : LC-7A)에 공급하여 DMF 중의 올리고머량을 구하고, 이값을, DMF를 접촉시킨 필름 면적으로 나누어 필름 표면 올리고머의 양(mg/m^2)으로 한다.

[0228] DMF 중의 올리고머량은 표준시료 피크면적과 측정 시료 피크면적의 피크면적비로 구하였다(절대 검량선법). 표준시료의 제조는 미리 분취한 올리고머(환상 삼량체)를 정확하게 칭량하고, 정확하게 칭량한 DMF에 용해하여 제조하였다. 표준시료의 농도는 0.001~0.01 mg/ml의 범위가 바람직하다.

[0229] 또한, 액체 크로마토그래프의 조건은 다음과 같이 하였다.

[0230] 이동상 A : 아세토니트릴

[0231] 이동상 B : 2% 아세트산 수용액

[0232] 컬럼 : 미쓰비시화학(주) 제 "MCI GEL ODS 1HU"

[0233] 칼럼 온도 : 40 ℃

[0234] 유속 : 1 ml/분

[0235] 검출 파장 : 254 nm

[0236] 그런 다음, 하기 판정기준에 따라 박리 상황에 대해서 판정을 하였다.

[0237] 《판정기준》

[0238] A : 표면 올리고머량(OL)이 2.0 mg/m^2 이하 (실용상 문제없는 수준)

[0239] B : 표면 올리고머량(OL)이 2.0 mg/m^2를 초과 (실용상 문제 있는 수준)

[0240] (6) 이형 필름의 이형면 측에서 원소량 :

[0241] 미리 시료 샘플의 이형층이 형성된 면에서 X선 형광 측정 장치[(주)시마즈제작소(제) 형식 "XRF-1500"]를 사용하여 FP법(Fundamental Parameter Method)에 의해 하기 표 1에 나타내는 측정조건 하에서 원소량을 측정하였다.

[0242] [표 1]

[0243]

설정 항목	Al
X선관 타켓	Rh4. 0kW
분광결정	PET
2θ	144. 58
검출기	FPC
관전류	95mA
관전압	40kv

[0244] (7) 이형 필름의 도막 밀착성 초기 평가 (실용 특성 대용평가) :

[0245] 도공 직후의 시료 필름의 이형면을 촉수에 의해 5회 문지르고 이형층의 탈락 정도를 다음 판정기준에 따라 판정하였다.

[0246] 《판정기준》

[0247] A : 도막의 탈락이 보이지 않음 (실용 가능한 수준)

[0248] B : 도막이 희게 되지만 탈락은 되지 않음 (실용 가능한 수준)

[0249] C : 도막의 탈락이 확인됨 (실용이 곤란한 수준)

[0250] (8) 이형 필름의 도막 밀착성 촉진시험 후 평가 (실용 특성 대용평가) :

[0251] 시료 필름을 항온항습조 중, 80 ℃ 및 90% RH 분위기 하에 1 주간 방치한 후 시료 필름을 꺼냈다. 그 후, 시료

필름의 이형면을 MEK(메틸에틸케톤)을 적신 탈지면으로 100 회 문지른 후 촉수에 의해 5회 문지르고 이형층의 탈락 정도를 다음 판정기준에 따라 판정을 실시하였다.

[0252] 《판정기준》

[0253] A : 도막이 완전히 탈락되지 않고 문지른 부분과 문지르지 않은 부분의 박리력에 차이가 없음(실용 가능한 수준)

[0254] B : 도막이 완전히 탈락되지 않고 문지른 부분은 문지르지 않은 부분보다도 박리력이 조금 무거워짐(실용 가능한 수준)

[0255] C : 도막이 하얗게 되지만 탈락하지 않고 문지른 부분은 문지르지 않은 부분보다 박리력이 무거워짐(실용 가능한 수준)

[0256] D : 도막의 탈락이 확인됨 (실용이 곤란한 수준)

[0257] (9) 이물질 검사성 :

[0258] 양면에 이형 필름을 제공한 광학용 무기재 양면 점착 시트를 관찰하고, 이물질의 검사성을 다음과 같이 평가하였다.

[0259] A : 표면 올리고머가 없고, 검사성 양호.

[0260] B : 표면 올리고머가 검출되지만, 검사성에 지장이 없는 수준.

[0261] C : 표면 올리고머가 다수 검출되고 잘 검사할 수 없음.

[0262] (10) 폴리에스테르의 고유 점도(dl/g) :

[0263] 폴리에스테르에 비상용성인 다른 중합체 성분 및 안료를 제거한 폴리에스테르 1g을 정확하게 칭량하고, 페놀/테트라클로로에탄 = 50/50(중량비)의 혼합 용매 100ml를 가하여 용해시켜 30 ℃에서 측정하였다.

[0264] (11) 폴리에스테르 수지의 유리 전이온도(Tg) :

[0265] 퍼킨엘머사 제 DSC-II형 측정 장치를 이용하여 샘플 중량 10mg, 질소 기류 하에서 승온 속도 10 ℃/분으로 승온하고, 기준선의 편기개시 온도를 Tg로 하였다.

[0266] (12) 이형 필름의 박리력(II) :

[0267] 시료 필름의 이형층 표면에 점착 테이프(닛토덴코 제 'No.31B ")를 접합시킨 후 50mm × 300mm의 크기로 잘라내고, 실온에서 1 시간 방치한 후 박리력을 측정한다. 박리력은 고속 박리 시험기[테스터산업 제, 고속 박리 시험기 「TE-702 형」]를 사용하여 시료 필름의 이형면이 윗면이 되도록 고정하고, 접합되어 있는 상대방 No. 31B 점착 테이프를 박리하는 요령으로 박리 속도 0.3m/분, 60m/분의 각 측정 조건 하에서 180° 박리를 실시하였다.

[0268] (13) 이형 필름의 도막 밀착성 (실용특성 대용평가) :

[0269] 시료 필름을 항온항습조의 60 ℃ 및 80% RH 분위기 하에서 4 주간 방치한 후 시료 필름을 꺼냈다. 그 후, 시료 필름의 이형면을 촉수에 의해 5회 문지르고 이형층의 탈락 정도를 다음 판정기준에 따라 판정을 실시하였다.

[0270] 《판정기준》

[0271] A : 도막의 탈락이 보이지 않음 (실용 가능한 수준)

[0272] B : 도막이 희어지지만 탈락은 되지않음 (실용 가능한 수준)

[0273] C : 도막의 탈락이 확인됨 (실용이 곤란한 수준)

[0274] (14) 제1 이형 필름, 제2 이형 필름의 박리성 평가 :

[0275] (실용특성 대용평가)

[0276] 제1 이형 필름 박리시, 제2 이형층과 점착제층 계면의 상황에 대해서 다음 판정기준으로 관능 평가를 실시하였다.

[0277] 《판정기준》

[0278] A : 제2 이형층과 점착제층 계면에 이상이 보이지 않음 (실용상 문제없는 수준).

[0279] B : 제2 이형층과 점착제층 계면에서 약간 들뜸이 보임 (실용상 문제가 되는 경우가 있는 수준)

[0280] C : 제2 이형층과 점착제층 계면에서 명확한 들뜸이 보임 (실용상 문제 있는 수준).

[0281] (15) 이행성 평가 :

[0282] 무기재 양면 점착 시트의 제조에 있어서, 롤 오염의 유무를 확인하고 다음 판정기준에 따라 관능 평가를 실시하였다.

[0283] 《판정기준》

[0284] A : 롤은 오염되지 않음 (실용상 문제없는 수준).

[0285] B : 롤이 이행 성분으로 약간 오염되어 있음 (실용상 문제가 되는 경우가 있는 수준).

[0286] C : 롤이 이행 성분으로 오염되고, 전사 오염을 발생함 (실용상 문제 있는 수준).

[0287] (16) 이형 필름의 표면 고유저항(R) :

[0288] 하기 (6-1)의 방법에 따라 시료 필름의 이형층 표면에서 표면 고유저항을 측정하였다. (6-1)의 방법에서는 1×10^8Ω보다 높은 표면 고유저항은 측정할 수 없기 때문에 (6-1)에서 측정할 수 없었던 샘플에 대해서는 (6-2)의 방법을 이용하였다.

[0289] 《측정 방법》

[0290] (6-1) 미쓰비시가가쿠사 제, 저저항률계 : 로레스타 GP MCP-T600을 사용하여 23 ℃ 및 50% RH의 측정 분위기에서 샘플을 30 분간 조습한 후, 표면 고유저항 값을 측정하였다.

[0291] (6-2) 일본 휴렛팩커드사의 고저항 측정기: HP4339B 및 측정 전극: HP16008B를 사용하여 23 ℃ 및 50% RH의 측정 분위기에서 샘플을 30 분간 조습한 후, 표면 고유저항 값을 측정하였다.

[0292] 《판정기준》

[0293] A : R(Ω)가 1×10^8 이하 (실용 가능한 수준, 특히 양호)

[0294] B : R(Ω)가 1×10^9 이하 (실용 가능한 수준)

[0295] C : R(Ω)이 1×10^{10} 이하 (실용상 문제가 되는 경우가 있는 수준)

[0296] D : R(Ω)가 1×10^{10} 초과 (실용이 곤란한 수준)

[0297] 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리에스테르는 다음과 같이 준비한 것이다.

[0298] <폴리에스테르의 제조>

[0299] · 폴리에스테르(1)

[0300] 테레프탈산디메틸 100 중량부 및 에틸렌글리콜 60 중량부를 출발원료로 하여 촉매로서 아세트산마그네슘·4수염 0.09 중량부를 반응기에 넣고 반응 개시온도를 150 ℃로 하여 메탄올의 증류 제거와 함께 서서히 반응 온도를 상승시켜, 3 시간 후에 230 ℃로 하였다. 4 시간 후 실질적으로 에스테르 교환 반응을 종료시켰다. 이 반응 혼합물에 에틸애시드 포스페이트 0.04부를 첨가한 후, 평균 입자 직경 1.6 ㎛의 에틸렌글리콜에 분산시킨 실리카 입자를 0.06부, 삼산화안티몬 0.04부를 가하여 4 시간 동안 중축합 반응을 실시하였다. 즉, 온도를 230 ℃에서 서서히 승온하여 280 ℃로 하였다. 한편, 압력은 상압에서 서서히 줄이고 최종적으로 0.3 mmHg로 하였다. 반응 시작 후 4 시간이 지난 시점에서 반응을 중지하고 질소 가압하에 중합체를 토출시켰다. 얻어진 폴리에스테르(1)의 극한 점도는 0.53이었다.

[0301] 실시예 1-1 :

[0302] <폴리에스테르 필름의 제조>

[0303] 상기 폴리에스테르(1)를 원료로 하고, 환기구가 구비된 압출기에 공급하여 290 ℃에서 용융 압출한 후, 정전인

가밀착법을 이용하여 표면온도를 40 ℃로 설정한 냉각 롤 상에서 냉각 고화하여 두께 약 550 ㎛의 무정형 필름을 얻었다.

[0304] 이 필름을 85 ℃에서 종방향으로 3.7배 연신하고, 100 ℃에서 횡방향으로 3.9배 연신하고, 210 ℃에서 열처리하여 두께 38 ㎛의 2축연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0305] 얻어진 폴리에스테르 필름에 아래에 표시된 이형제 조성-A로 이루어진 이형제를 도포량(건조 후)이 0.12g/m^2 이 되도록 리버스그라비아 코트방식으로 도포하고, 건조기 온도 150 ℃ 및 라인 속도 30m/분의 조건에서 롤 모양의 이형 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0306] <이형제 화합물>

[0307] · a1 : 메틸기, 헥세닐기 및 페닐기의 비가 100 : 1 : 0.1인 상기 일반식(I)의 경화형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0308] · a2 : 메틸기와 비닐기의 비가 100 : 0.2인 상기 일반식(II)의 경화형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0309] · a3 : 메틸기와 히드록시기의 비가 100 : 1.5인 상기 일반식(III)의 경화형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0310] · a4 : 메틸기와 히드록시기의 비가 100 : 0.4인 상기 일반식(III)의 경화형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0311] · b1 : 상기 일반식(IV)의 미반응성 실리콘 수지(분자량 80,000)

[0312] · c1 : 부가형 백금촉매(PL-50T : 신에츠화학공업 제)

[0313] <이형제 조성물-A>

[0314] 경화형 실리콘 수지 a1 20부

[0315] 미반응성 실리콘 수지 b1 0.2부

[0316] 부가형 백금 촉매 c1 0.2부

[0317] MEK/톨루엔 혼합용매 (혼합비는 1 : 1)

[0318] 실시예 1-2 내지 1-5 및 비교예 1-1 내지 1-7 :

[0319] 실시예 1-1에서 이형제 조성을 하기 표 2에 나타낸 도포제 조성으로 변경하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하여 이형 필름을 얻었다. 얻어진 결과를 정리하여 하기 표 3에 나타냈다.

[0320] [표 2]

[0321]

	이형제조성(중량부)					
	a1	a2	a3	a4	b1	c1
이형층1	16	33	16	33	1	1
이형층2	8	33	24	33	1	1
이형층3	24	33	8	33	1	1
이형층4	17	8	15	58	1	1
이형층5	15	60	17	6	1	1
이형층6	0	41	16	41	1	1
이형층7	32	0	33	33	1	1
이형층8	15	31	15	31	7	1
이형층9	16	34	16	33	0	1
이형층10	16	34	16	33	1	0
이형층11	32	66	0	0	1	1

[0322] [표 3]

	이형층의 종류	박리력 (I)(F)(mN/cm)		잔류접착율 (%)	이형특성
		300mm/분	30000mm/분		
실시예1-1	1	14	60	85	A
실시예1-2	2	14	85	86	B
실시예1-3	3	25	55	88	B
실시예1-4	4	16	90	85	B
실시예1-5	5	27	50	86	B
비교예1-1	6	14	110	86	C
비교예1-2	7	14	105	85	C
비교예1-3	8	14	60	70	C
비교예1-4	9	14	100	95	C
비교예1-5	10	40	박리없음	30	C
비교예1-6	11	50	박리없음	35	C
비교예1-7	이형층없음	박리없음	박리없음	100	C

[0323]

[0324] 실시예 2-1 :

[0325] 실시예 1-1과 동일하게 실시하여 두께 38 ㎛의 2축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0326] 그 다음, 하기 도포제를 도포량(건조 후)이 0.05g/m^2 이 되도록 리버스그라비아 코트방식으로 도포한 후 120 ℃에서 30 초간 열처리하였다.

[0327] 도포층을 구성하는 화합물예는 다음과 같다.

[0328] (화합물예)

[0329] · 알루미늄 원소를 갖는 유기 화합물 : (A1)

[0330] 알루미늄 트리스(에틸아세토아세테이트)

[0331] · 주석 원소를 갖는 유기 화합물 : (A2)

[0332] 디옥틸디아세톡시틴

[0333] · 유기 규소 화합물 : (B1)

[0334] 2-(3,4-에폭시시클로헥실) 에틸트리메톡시실란

[0335] <도포제 조성>

[0336] 알루미늄 원소를 갖는 유기 화합물(A1) : 33 중량%

[0337] 유기 규소 화합물(B1) : 67 중량%

[0338] 상기 도포제를 톨루엔/MEK 혼합 용매(혼합비는 1 : 4)로 희석하고, 4 중량%로 하였다.

[0339] 그 후, 도포층 상에 아래 표시된 이형제 성분으로 이루어진 이형제를 도포량(건조 후)이 0.12g/m^2 이 되도록 리버스그라비아 코트방식으로 도포하고, 건조기 온도 150 ℃ 및 라인 속도 30m/분의 조건에서 롤 모양의 이형 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0340] <이형제 화합물>

[0341] a1 : 메틸기, 헥세닐기 및 페닐기의 비가 100 : 1 : 0.1인 상기 일반식(I)의 경화형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0342] a2 : 메틸기와 비닐기의 비가 100 : 0.2인 상기 일반식(II)의 경화형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0343] a3 : 메틸기와 히드록시기의 비가 100 : 1.5인 상기 일반식(III)의 경화 형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0344] a4 : 메틸기와 히드록시기의 비가 100 : 0.4인 상기 일반식(III)의 경화형 실리콘 수지(분자량 200,000)

[0345] b1 : 상기 화학식(IV)의 미반응성 실리콘 수지(분자량 80,000)

[0346] c1 : 부가형 백금 촉매(PL-50T : 신에츠화학공업 제)

[0347] 실시예 2-2 내지 2-8 및 비교예 2-1 내지 2-9 :

[0348] 실시예 2-1에서 도포제 조성을 하기 표 4에 나타낸 도포제 조성으로 변경하고 이형제 조성을 하기 표 5에 나타낸 이형제 조성으로 변경한 이외에는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 제조하여 이형 필름을 얻었다. 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 이형 필름의 특성을 하기 표 6에 나타냈다.

[0349] [표 4]

[0350]

	도포제조성(중량%)		
	A1	A2	B1
도포층1	33	–	67
도포층2	33	0.03	67
도포층3	75	–	25
도포층4	–	–	100
도포층5	100	–	–

[0351] [표 5]

[0352]

	이형제조성(중량부)					
	a1	a2	a3	a4	b1	c1
이형층1	16	33	16	33	1	1
이형층2	8	33	24	33	1	1
이형층3	24	33	8	33	1	1
이형층4	17	8	15	58	1	1
이형층5	15	60	17	6	1	1
이형층6	0	41	16	41	1	1
이형층7	32	0	33	33	1	1
이형층8	15	31	15	31	7	1
이형층9	16	34	16	33	0	1
이형층10	16	34	16	33	1	0
이형층11	32	66	0	0	1	1

[0353] [표 6]

	도포층의 종류	이형층의 종류	OL	윤소량 (kcps)	박리력 (D(F)(mN/cm)		잔류 접착율 (%)	도막밀착성 초기평가	도막밀착성 촉진시험후평가	이물질 검사성	이형특성
			mg/m²	Al	300mm/분	30000mm/분					
실시예2-1	1	1	0.9(A)	0.8	14	60	85	A	B	A	A
실시예2-2	1	2	0.9(A)	0.8	14	85	86	A	B	A	B
실시예2-3	1	3	0.9(A)	0.8	25	55	88	A	B	A	B
실시예2-4	1	4	0.9(A)	0.8	16	90	85	A	B	A	B
실시예2-5	1	5	0.9(A)	0.8	27	50	86	A	B	A	B
실시예2-6	2	1	0.4(A)	0.8	14	60	85	A	A	A	A
실시예2-7	3	1	0.4(A)	1.8	14	60	85	A	C	A	A
실시예2-8	4	1	1.8(A)	0	14	60	85	A	C	B	A
비교예2-1	1	6	0.9(A)	0.8	14	110	86	A	B	A	C
비교예2-2	1	7	0.9(A)	0.8	14	105	85	A	B	A	C
비교예2-3	1	8	0.9(A)	0.8	14	60	70	A	B	A	C
비교예2-4	1	9	0.9(A)	0.8	14	100	95	A	B	A	C
비교예2-5	1	10	0.9(A)	0.8	40	박리없음	30	A	B	A	C
비교예2-6	1	11	0.9(A)	0.8	50	박리없음	35	A	B	A	C
비교예2-7	5	1	2.8(B)	2.4	14	60	85	A	D	C	A
비교예2-8	도포층없음	1	3.5(B)	0	14	60	85	A	D	C	A
비교예2-9	1	이형층없음	0.9(B)	0.8	박리없음	박리없음	100	A	B	A	C

[0354]

[0355] 실시예 3-1 :

[0356] (폴리에스테르 필름의 제조)

[0357] - 폴리에스테르 필름-1 (50 ㎛)

[0358] 상기 폴리에스테르(1)를 원료로 하고, 환기구가 구비된 압출기에 공급하여 290 ℃에서 용융 압출한 후 정전인가 밀착법을 이용하여 표면온도를 40 ℃로 설정한 냉각 롤에서 냉각 고화하여 두께 약 600 ㎛의 무정형 필름을 얻었다. 이 필름을 85 ℃에서 종방향으로 3.3배 연신하고, 100 ℃에서 횡방향으로 3.6배 연신하고, 210 ℃에서 열처리하여 두께 50 ㎛의 2축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0359] - 폴리에스테르 필름-2 (100 ㎛)

[0360] 상기 폴리에스테르(1)를 원료로 하고, 환기구가 구비된 압출기에 공급하여 290 ℃에서 용융 압출한 후 정전인가 밀착법을 이용하여 표면온도를 40 ℃로 설정한 냉각 롤에서 냉각 고화하여 두께 약 1,200 ㎛의 무정형 필름을 얻었다. 이 필름을 85 ℃에서 종방향으로 3.3배 연신하고, 100 ℃에서 횡방향으로 3.6배 연신하고, 210 ℃에서 열처리하여 두께 100 ㎛의 2축 연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0361] <제1 이형 필름의 제조>

[0362] 폴리에스테르 필름-1에 하기 이형제 조성물 A로 이루어진 이형제를 도포량(건조 후)이 0.1g/m^2 이 되도록 리버스그라비아 코트방식으로 도포하고 150 ℃에서 30 초간 열처리한 후 제1 이형 필름을 얻었다.

[0363] <이형제 화합물>

[0364] a1 : 경화형 실리콘 수지 (LTC310 : 도레이·다우코닝 제)

[0365] a2 : 경화형 실리콘 수지 (LTC303E : 도레이·다우코닝 제, 이행성분 함유율 15%)

[0366] a3 : 경화형 실리콘 수지 (KS-847H : 신에츠화학공업 제)

[0367] a4 : 경화형 실리콘 수지 (SD-7292 : 도레이·다우코닝 제)

[0368] b1 : 질량 평균 분자량 400,000 이상의 미반응성 실리콘 수지

[0369] c1 : 부가형 백금 촉매 (SRX212 : 도레이·다우코닝 제)

[0370] c2 : 부가형 백금 촉매 (PL-50T : 신에츠화학공업 제)

[0371] <이형제 조성-A>

[0372] 경화형 실리콘 수지 a1 20부

[0373] 미반응성 실리콘 수지 b1 0.2부

[0374] 부가형 백금 촉매 c1 0.2부

[0375] MEK/톨루엔 혼합 용매(혼합비는 1 : 1)

[0376] <제2 이형 필름의 제조>

[0377] 폴리에스테르 필름-2에 하기 이형제 조성 B로 이루어진 이형제를 도포량(건조 후)이 0.1 g/m^2 이 되도록 리버스 그라비아 코트방식으로 도포하고 150 ℃에서 30 초간 열처리한 후 제2 이형 필름을 얻었다.

[0378] <이형제 조성-B>

[0379] 경화형 실리콘 수지 a3 19부

[0380] 경화형 실리콘 수지 a4 1부

[0381] 부가형 백금 촉매 c1 0.2부

[0382] MEK/톨루엔 혼합 용매(혼합비는 1 : 1)

[0383] <무기재 양면 점착 시트의 제조>

[0384] 얻어진 제2 이형 필름의 이형층 상에 하기 아크릴계 점착제 조성물로 구성된 도포액을 도공한 후, 100 ℃에서 5 분간 열처리하고, 도포량(건조 후)이 50 ㎛인 점착제층을 얻었다.

[0385] <점착층 형성용 조성물>

[0386] 2-에틸헥실아크릴레이트 75 질량부 및 비닐아세테이트 20 질량부 및 아크릴산 5 질량부의 3성분을 랜덤공중합하여 이루어지는 아크릴산에스테르 공중합체(Mw = 540,000, Mn = 67,000, Mw/Mn = 8, 이론 Tg-50 ℃) 1kg에 대해서, 광중합성 개시제로서 4-페닐벤조페논을 20g 혼합하여 점착층을 형성하였다.

[0387] 그 다음, 노출하는 점착층 표면에 제1 이형 필름을 접합하여 무기재 양면 점착 시트를 얻었다.

[0388] 실시예 3-2 내지 3-4 및 비교예 3-1 내지 3-4 :

[0389] 실시예 3-1에서 이형제 조성, 폴리에스테르 필름 기재 두께를 하기 표 7 및 표 8에 나타낸 바와 같이 변경하는 것 이외는 실시예 3-1과 동일한 방법으로 제조하여 제1 이형 필름, 제2 이형 필름을 얻었다. 그 후, 양자를 이용하여 점착제층을 통해 접합하여 무기재 양면 점착 시트를 얻었다. 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 이형 필름의 특성은 표 8에 나타냈다.

[0390] [표 7]

	이형제조성(중량부)						
	a1	a2	a3	a4	b1	c1	c2
이형층1	20				0.2	0.2	
이형층2	20				1.2	0.2	
이형층3	20					0.2	
이형층4		20				0.2	
이형층5			20				0.2
이형층6			19	1		0.2	
이형층7			17	3		0.2	

[0391]

[0392] [표 8]

	제1이형필름					제2이형필름						제1이형필름과 제2이형필름의 박리성	이형성	제2이형필름과 제1이형필름의박리력비	필름 두께비
	이형층의 종류	필름두께 μm	박리력(Ⅱ)(F) (mN/cm) 0.3m/분	박리력(Ⅱ)(F) (mN/cm) 60m/분	전류결착율 (%)	도막 밀착성	이형층의 종류	필름두께 μm	박리력(F) (mN/cm) 0.3m/분	전류결착율 (%)	밀착성				
실시예3-1	1	50	15	83	95	A	6	100	60	98	A	A	A	4.0	2.0
실시예3-2	2	50	16	85	93	A	6	100	60	98	A	A	A	3.8	2.0
실시예3-3	1	50	15	83	95	A	7	100	120	97	A	B	A	8.0	2.0
실시예3-4	1	50	15	83	95	A	6	75	60	98	A	B	A	4.0	1.5
비교예3-1	3	50	13	95	98	A	6	100	60	98	A	C	A	4.6	2.0
비교예3-2	4	50	14	65	75	A	6	100	60	98	A	A	C	4.3	2.0
비교예3-3	5	50	15	134	99	A	6	100	60	98	A	C	A	4.0	2.0
비교예3-4	이형층없음	50	박리없음	박리없음	100	-	6	100	60	98	A	C	A	-	2.0

[0393]

[0394] 실시예 4-1

[0395] (폴리에스테르 필름의 제조)

[0396] - 폴리에스테르 필름-1(50 ㎛)

[0397] 상기 폴리에스테르(1)를 원료로 하고, 환기구가 구비된 압출기에 공급하여 290 ℃에서 용융 압출한 후, 정전인가밀착법을 이용하여 표면온도를 40 ℃로 설정한 냉각 롤 상에서 냉각 고화하여 두께 약 600 ㎛의 무정형 필름을 얻었다. 이 필름을 85 ℃에서 종방향으로 3.3배 연신하고, 하기 도포제 조성으로 구성된 도포층을 도포 두께(건조 후)가 0.03 g/m^2 가 되도록 도포한 후, 100 ℃ 에서 횡방향으로 3.6배 연신하고, 210 ℃에서 열처리하여 두께 50 ㎛의 2축연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0398] - 폴리에스테르 필름-2 (100 ㎛)

[0399] 상기 폴리에스테르(1)를 원료로 하고, 환기구가 구비된 압출기에 공급하여 290 ℃에서 용융 압출한 후, 정전인가밀착법을 이용하여 표면온도를 40 ℃로 설정한 냉각 롤에서 냉각 고화하여 두께 약 1,200 ㎛의 무정형 필름을 얻었다. 이 필름을 85 ℃에서 종방향으로 3.3배 연신하고, 하기 도포제 조성으로 구성된 도포층을 도포 두께(건조 후)가 0.03 g/m^2 가 되도록 도포한 후, 100 ℃ 에서 횡방향으로 3.6배 연신하고, 210 ℃에서 열처리하여 두께 100 ㎛의 2축연신 폴리에스테르 필름을 얻었다.

[0400] <도포제 조성>

[0401] (A) : 폴리에틸렌디옥시티오펜과 폴리스티렌설폰산으로 이루어진 스탈크주식회사 제, BaytronPAG

[0402] (B) : 폴리우레탄 수지

[0403] 테레프탈산 664부, 이소프탈산 631부, 1,4-부탄디올 472부, 네오펜틸글리콜 447부로 구성된 폴리에스테르폴리올을 얻었다. 이어서, 얻어진 폴리에스테르폴리올에 아디프산 321부, 디메틸올프로피온산 268부를 가하고, 펜던트 카르복시기 함유 폴리에스테르폴리올을 얻었다. 또한, 상기 폴리에스테르폴리올 1,880부에 헥사메틸렌디이소시아네이트 160부를 가하고 폴리우레탄 수지 수성 도료를 얻었다.

[0404] (C) : 상기 화학식(3)에서 n = 1인 글리세린

[0405] A/B/C = 40/40/20 (중량%)

[0406] <제1 이형 필름의 제조>

[0407] 폴리에스테르 필름-1에 하기 이형제 조성 A로 이루어진 이형제를 도포량(건조 후)이 0.1 g/m^2 이 되도록 리버스 그라비아 코트방식으로 도포하고 150 ℃에서 30 초간 열처리한 후 제1 이형 필름을 얻었다.

[0408] <이형제 화합물>

[0409] a1 : 경화형 실리콘 수지(LTC310 : 도레이·다우코닝 제)

[0410] a2 : 경화형 실리콘 수지(LTC303E : 도레이·다우코닝 제 이행성분 함유율 15%)

[0411] a3 : 경화형 실리콘 수지(KS-847H : 신에츠화학공업 제)

[0412] a4 : 경화형 실리콘 수지(SD-7292 : 도레이·다우코닝 제)

[0413] b1 : 질량 평균분자량 400,000 이상의 미반응성 실리콘 수지

[0414] c1 : 부가형 백금 촉매(SRX212 : 도레이·다우코닝 제)

[0415] c2 : 부가형 백금 촉매(PL-50T : 신에츠화학공업 제)

[0416] <이형제 조성물-A>

[0417] 경화형 실리콘 수지 a1 20부

[0418] 미반응성 실리콘 수지 b1 0.2부

[0419] 부가형 백금 촉매 c1 0.2부

[0420] MEK/톨루엔 혼합 용매(혼합비는 1 : 1)

[0421] <제2 이형 필름의 제조>

[0422] 폴리에스테르 필름-2에 하기 이형제 조성 B로 구성된 이형제를 도포량(건조 후)이 0.1 g/m^{2}이 되도록 리버스그라비아 코트방식으로 도포하고 150 ℃에서 30 초간 열처리한 후 제2 이형 필름을 얻었다.

[0423] <이형제 조성물-B>

[0424] 경화형 실리콘 수지 a3 19부

[0425] 경화형 실리콘 수지 a4 1부

[0426] 부가형 백금 촉매 c1 0.2부

[0427] MEK/톨루엔 혼합 용매(혼합비는 1 : 1)

[0428] <무기재 양면 점착 시트의 제조>

[0429] 얻어진 제2 이형 필름의 이형층 상에 하기 아크릴계 점착제 조성물로 구성된 도포액을 도공한 후, 100 ℃에서 5 분간 열처리하고 도포량(건조 후)이 50 ㎛인 점착제층을 얻었다.

[0430] <점착층 형성용 조성물>

[0431] 2-에틸헥실아크릴레이트 75 질량부 및 비닐아세테이트 20 질량부 및 아크릴산 5 질량부의 3성분을 랜덤공중합하여 이루어지는 아크릴산 에스테르 공중합체(Mw = 540,000, Mn = 67,000, Mw/Mn = 8, 이론 Tg-50 ℃) 1kg에 대해서 광중합성 개시제로서 4-페닐벤조페논을 20g 혼합하여 점착층을 형성하였다.

[0432] 그 다음, 노출하는 점착층 표면에 제1 이형 필름을 접합하여 무기재 양면 점착 시트를 얻었다.

[0433] 실시예 4-2 내지 4-5 및 비교예 4-1 내지 4-6 :

[0434] 실시예 4-1에서 도포제 조성, 이형제 성분, 폴리에스테르 필름 기재 두께를하기 표 9 및 표 10에 나타낸 바와 같이 변경하는 것 이외에는 실시예 4-1과 동일한 방법으로 제조하고, 제1 이형 필름 및 제2 이형 필름을 얻었다. 그후, 양자를 이용하여 점착제층을 통해 접합하여 무기재 양면 점착 시트를 얻었다. 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 이형 필름의 특성을 하기 표 11 및 표 12에 나타낸다.

[0435] [표 9]

	도포층조성(중량%)		
	A	B	C
도포층1	40	40	20
도포층2	5	60	35
도포층3	0	100	0
도포층4	100	0	0

[0436]

[0437] [표 10]

	이형제조성(중량부)						
	a1	a2	a3	a4	b1	c1	c2
이형층1	20				0.2	0.2	
이형층2	20				1.2	0.2	
이형층3	20					0.2	
이형층4		20				0.2	
이형층5			20				0.2
이형층6			19	1		0.2	
이형층7			17	3		0.2	

[0438]

[0439] [표 11]

[0440]

	제1이형필름								제2이형필름						
	도포층의 종류	이형층의 종류	필름두께 μm	박리력 (Ⅱ)(F) (mN/cm) 0.3m/분	박리력 (Ⅱ)(F) (mN/cm) 60m/분	전류접착율 (%)	표면고유저항 (Ω)	도막 밀착성	도포층의 종류	이형층의 종류	필름두께 μm	박리 (Ⅱ)(F) (mN/cm) 0.3m/분	전류접착율 (%)	표면고유저항 (Ω)	밀착성
실시예4-1	1	1	50	15	83	95	A	A	1	6	100	60	98	A	A
실시예4-2	1	2	50	16	85	93	A	A	1	6	100	60	98	A	A
실시예4-3	1	1	50	15	83	95	A	A	1	7	100	120	97	A	A
실시예4-4	1	1	50	15	83	95	A	A	1	6	75	60	98	A	A
실시예4-5	2	1	50	15	83	95	C	A	1	6	100	60	98	A	A
비교예4-1	3	1	50	15	83	95	D	A	1	6	100	60	98	A	A
비교예4-2	4	1	50	15	83	95	A	C	1	6	100	60	98	A	A
비교예4-3	1	3	50	13	95	98	A	A	1	6	100	60	98	A	A
비교예4-4	1	4	50	14	65	75	A	A	1	6	100	60	98	A	A
비교예4-5	1	5	50	15	134	99	A	A	1	6	100	60	98	A	A
비교예4-6	1	이형층없음	50	박리없음	박리없음	100	A	-	1	6	100	60	98	A	A

[0441] [표 12]

	이형필름의 박리성	이행성	박리력비	필름 두께비
실시예4-1	A	A	4.0	2.0
실시예4-2	A	A	3.8	2.0
실시예4-3	B	A	8.0	2.0
실시예4-4	B	A	4.0	1.5
실시예4-5	A	A	4.0	2.0
비교예4-1	A	A	4.0	2.0
비교예4-2	A	A	4.0	2.0
비교예4-3	C	A	4.6	2.0
비교예4-4	A	C	4.3	2.0
비교예4-5	C	A	4.0	2.0
비교예4-6	C	A	-	2.0

[0442]

[0443] 산업상 이용 가능성

[0444] 본 발명의 이형 필름은 점착제로부터 이형성이 양호하고, 이행성이 적으며, 예를 들면, 정전 용량 방식의 터치 패널 제조용 등, 액정 디스플레이(LCD)에 사용되는 편광판, 위상차판 등의 LCD 구성부재 제조용, 플라즈마 디스플레이 패널 구성부재 제조용, 유기 전기 루미네선스 구성부재 제조용 등, 각종 디스플레이 구성부재 제조용 외에도 각종 점착제층 보호 용도에 적합하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

[0445] 1 무기재 양면 점착 시트

2 점착제층

3 제1 이형 필름 기재

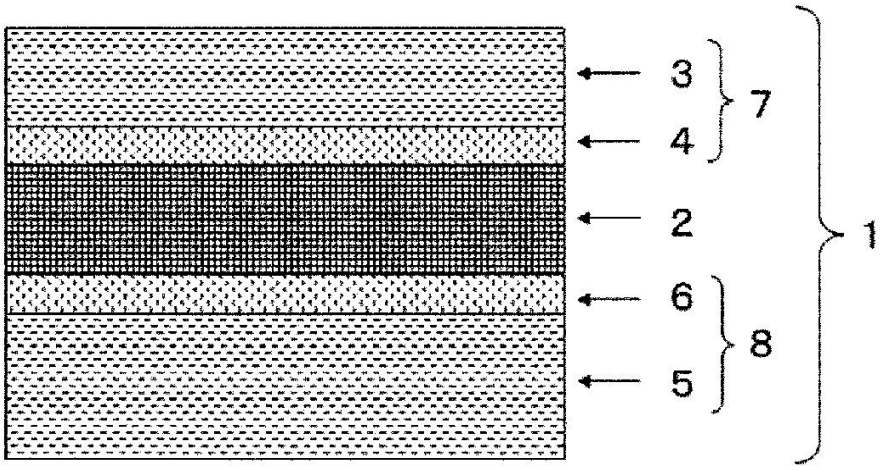
4 제1 이형제층

5 제2 이형 필름 기재

6 제2 이형제층

7 제1 이형 필름(경박리측)

8 제2 이형 필름(중박리측)

도면

도면1