

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6519267号
(P6519267)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl.	F 1	
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	L
B 0 5 D 3/02 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	1 0 1
B 0 5 D 5/08 (2006.01)	B 0 5 D 3/02	Z
B 0 5 D 7/04 (2006.01)	B 0 5 D 5/08	Z

請求項の数 2 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-66626 (P2015-66626)	(73) 特許権者	000222462
(22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)		東レフィルム加工株式会社
(65) 公開番号	特開2016-185674 (P2016-185674A)		東京都中央区日本橋本石町3丁目3番16号
(43) 公開日	平成28年10月27日 (2016.10.27)	(74) 代理人	100182785
審査請求日	平成30年2月19日 (2018.2.19)		弁理士 一條 力
		(72) 発明者	道満 光生
			静岡県三島市長伏33番地の1 東レフィルム加工株式会社三島事業所内
		(72) 発明者	日下 和洋
			静岡県三島市長伏33番地の1 東レフィルム加工株式会社三島事業所内
		(72) 発明者	宅萬 修
			静岡県三島市長伏33番地の1 東レフィルム加工株式会社三島事業所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面に離型層が積層された離型フィルムであって、離型層がメチル水素化ポリシロキサンとメチルアルケニルポリシロキサンからなる付加重合型シリコーン樹脂及びMQレジンとからなり、離型層に粘着テープを貼り合わせ後の粘着テープ剥離力が100mN/50mm以上であり、下記(1)式で示される加熱重剥離化率が30%未満であり、下記(2)式で示されるヘイズ減少が1%以下であり、離型層の厚さが0.02~0.3μmであることを特徴とする粘着シート用離型フィルム

$$\text{加熱重剥離化率(\%)} = \{ (Hb - Ha) / Ha \} \times 100 \quad (1)$$

Ha: 粘着テープ貼り合わせ後、室温で24時間放置後の粘着テープ剥離力(mN/50mm)。

Hb: 粘着テープ貼り合わせ後、70℃24時間加熱し、室温にまで放熱した状態における粘着テープ剥離力(mN/50mm)。

$$\text{ヘイズ減少(\%)} = Hzb - Hza \quad (2)$$

Hza: エタノールを浸み込ませた綿布で拭き取った後の離型フィルムのヘイズ(%)。

Hzb: 拭き取り前の離型フィルムのヘイズ(%)。

【請求項2】

二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面にメチル水素化ポリシロキサンとメチルアルケニルポリシロキサンからなる付加重合型シリコーン樹脂及びMQレジンからなる離

型層を形成し、70 以上100 未満の温度で24時間以上のエージング処理を施すことを特徴とする粘着シート用離型フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は離型フィルムに関する。さらに詳しくは、安定した剥離力を有するシリコーン系離型フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ（以下、LCDと呼ぶことがある）の製造プロセスにおいて、位相差フィルムや偏光板などの光学用フィルム部材に粘着剤層を付与するための透明粘着シートの重要性が高まっている。

10

【0003】

これらの用途に使用される透明粘着シートは光の透過性や透明性が重要であり、粘着層が2枚の離型フィルムに挟まれた構造により提供されている。すなわち基材としてのポリエステルフィルム上に離型層としてシリコーン樹脂を塗工した離型フィルムの離型層側へ、有機溶剤で希釈した粘着剤を塗工および乾燥させた後、もう一枚の離型フィルムを貼り合わせた構造であり、一方の離型フィルムを剥がしながら偏光板や位相差板とラミネートすることにより、これら光学用フィルムに粘着剤層を付与している。

【0004】

20

この際に2枚の離型フィルムの剥離力に差を持たせて、まず軽い剥離力側の離型フィルムを確実に剥離し、光学用フィルム部材に貼合する。次に、比較的重い剥離力側の離型フィルムを剥すが、このとき剥離力が重すぎて粘着層を変形させるようなことがあってはならない。これら両側の2枚の離型フィルムの剥離力を適正な値とし、かつ経時や熱負荷により変化させないことが工程上重要であり、特に重い剥離力側の離型フィルムは、重すぎても軽すぎても実害に繋がる。

【0005】

離型フィルムの剥離力は、被着体である粘着剤の種類、厚さ、粘着剤の乾燥条件や粘着剤塗工後のエージング条件（一般的に、40～60にて1～2週間程度）などにより変化する。すなわち、同じ粘着剤を使用しても、粘着剤層が厚い場合や粘着剤の乾燥温度が高温になった場合、粘着剤塗工後のエージング時間が長くなると剥離は重くなる。

30

【0006】

離型フィルムに使用されるシリコーン樹脂は一般に付加重合型のシリコーン樹脂であり、SiH基とアルケニル基の付加重合反応により架橋された離型層が形成される。アルケニル基が残存すると硬化が不十分となるため、通常SiH基/アルケニル基の比が1～3の範囲で配合されており、SiHが多い状態となっている（特許文献1参照）。このため残存するSiHが、粘着剤中の主成分（アクリル樹脂やウレタン樹脂等）や添加剤（シランカップリング剤や硬化剤）と反応するために重剥離化するものと考えられている。

【0007】

この重剥離化を防ぐために、アルケニル基に対するSiH基の当量比をなるべく小さくして、残存するSiH基の量をできるだけ少なくすることが行われているが、その効果は十分ではなく、かえってアルケニル基が残存して硬化が不十分となるという問題があった。

40

【0008】

すなわち、比較的重い剥離力を有し、かつ、剥離力が安定な離型フィルムが望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2004-186168号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、比較的強く、安定した剥離力を有する離型フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、課題を解決するために以下の手段を用いる。

【0012】

第1の発明は、二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面に離型層が積層された離型フィルムであって、離型層がメチル水素化ポリシロキサンとメチルアルケニルポリシロキサンからなる付加重合型シリコーン樹脂及び重剥離化剤とからなり、離型層に粘着テープを貼り合わせ後の粘着テープ剥離力が100mN/50mm以上であり、下記(1)式で示される加熱重剥離化率が30%未満であり、下記(2)式で示されるヘイズ減少が1%以下であることを特徴とする離型フィルムである。

$$\text{加熱重剥離化率(\%)} = \{ (Hb - Ha) / Ha \} \times 100 \quad (1)$$

Ha：粘着テープ貼り合わせ後、室温で24時間放置後の粘着テープ剥離力(mN/50mm)。

【0013】

Hb：粘着テープ貼り合わせ後、70～24時間加熱し、室温にまで放熱した状態における粘着テープ剥離力(mN/50mm)。

【0014】

$$\text{ヘイズ減少(\%)} = Hzb - Hza \quad (2)$$

Hza：エタノールを浸み込ませた綿布で拭き取った後の離型フィルムのヘイズ(%)

Hzb：上記拭き取り前の離型フィルムのヘイズ(%)

第2の発明は、二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面にメチル水素化ポリシロキサンとメチルアルケニルポリシロキサンからなる付加重合型シリコーン樹脂及び重剥離化剤とからなる離型層を形成した後、70～100℃未満の温度で24時間以上のエージング処理を施すことを特徴とする離型フィルムの製造方法である。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、比較的強く、安定した剥離力を有する離型フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に具体例を挙げつつ、本発明について詳細に説明する。

【0017】

本発明は、二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面に離型層が積層された離型フィルムであって、離型層がメチル水素化ポリシロキサンとメチルアルケニルポリシロキサンからなる付加重合型シリコーン樹脂及び重剥離化剤とからなり、離型層に粘着テープを貼り合わせ後の粘着テープ剥離力が100mN/50mm以上であり、下記(1)式で示される加熱重剥離化率が30%未満であり、下記(2)式で示されるヘイズ減少が1%以下であることを特徴とする離型フィルムである。

【0018】

$$\text{加熱重剥離化率(\%)} = \{ (Hb - Ha) / Ha \} \times 100 \quad (1)$$

Ha：粘着テープ貼り合わせ後、室温で24時間放置後の粘着テープ剥離力(mN/50mm)。

【0019】

Hb：粘着テープ貼り合わせ後、70～24時間加熱し、室温にまで放熱した状態における粘着テープ剥離力(mN/50mm)。

【0020】

$$\text{ヘイズ減少}(\%) = Hzb - Hza \quad (2)$$

Hza：エタノールを浸み込ませた綿布で拭き取った後の離型フィルムのヘイズ(%)

【0021】

Hzb：拭き取り前の離型フィルムのヘイズ(%)。

【0022】

本発明の離型フィルムは、エージング工程にて長時間の高温処理を行うため、耐熱性に優れた基材を使用する必要があるとあり、耐熱性に優れた二軸延伸ポリエステルフィルムを用いることが重要であり、なかでも二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが機械強度、耐熱性、寸法安定性などのバランスから好ましい。

10

【0023】

これらの二軸延伸ポリエステルフィルムは、常法によって製造されたものでよく、厚さは12～188μmの範囲が好ましく、表面粗さは特に限定されるものではないが、中心線平均表面粗さRaが5～50nm程度のものを使用する。

【0024】

本発明における離型層に使用される樹脂は、メチル水素化ポリシロキサンとメチルアルケニルポリシロキサンからなる付加重合型シリコン樹脂である。これらポリシロキサンはジメチルポリシロキサンを基本構造とし、一部、メチル基の代わりに水素またはアルケニル基が導入されたものである。

20

【0025】

メチル水素化ポリシロキサンのSiHが、メチルアルケニルポリシロキサンのアルケニル基と白金触媒の存在下で付加重合反応により架橋し、強固な離型層を形成する。上記アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基などを例示することができるが、合成の容易性からビニル基によるメチルビニルポリシロキサンを使用することが好ましい。

【0026】

使用される重剥離化剤としては、アルキド樹脂やアクリル樹脂、オルガノシランなどが挙げられる。オルガノシランとしては、シリコンレジン、シランカップリング剤などがあり、いずれを用いても良いが、本発明においては、M単位($R_3SiO_{1/2}$)およびQ単位($SiO_{4/2}$)からなるMQレジンが好ましく、その構造中に付加重合型のシリコン樹脂の中のアルケニル基、またはSiH基との架橋が得られる反応基を有していることが好ましい。

30

【0027】

離型層の乾燥後塗工厚さは、好ましくは0.02～0.3μm、より好ましくは0.03～0.1μmである。塗工厚さを0.02～0.3μmとすることで、経済性良く離型性能を発現することができる。

【0028】

離型層を塗工、乾燥後、70℃以上にて数日間以上、好ましくは90℃にて数日間以上エージングすることにより、剥離力を安定化することができる。

40

【0029】

すなわち、本発明の離型フィルムは、離型層に粘着テープ(日東電工社製31B)貼り合わせ後の粘着テープ剥離力が100mN/50mm以上であり、下記(1)式で示される加熱重剥離化率が30%未満であることを特徴とする。

【0030】

$$\text{加熱重剥離化率}(\%) = \{ (Hb - Ha) / Ha \} \times 100 \quad (1)$$

Ha：粘着テープ貼り合わせ後、室温で24時間放置後の粘着テープ剥離力(mN/50mm)。

【0031】

Hb：粘着テープ貼り合わせ後、70℃24時間加熱し、室温にまで放熱した状態にお

50

ける粘着テープ剥離力 (mN / 50 mm)。

【0032】

加熱重剥離率が30%を超えると、光学フィルム部材に粘着層とともに貼合されたあと、光学フィルム部材が熱処理を受けた場合に剥離が重くなり、剥離が困難になるか、剥離ができて粘着層にダメージを与えることになり好ましくない。

【0033】

高温でエージングを行うと、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにはエチレンテレフタレートの基本ユニットが3つ環状に結合した環状三量体であるオリゴマー析出による白化が生じる場合がある。離型フィルムにオリゴマーが析出すると、位相差フィルムや偏光板などの光学用フィルム部材に粘着剤層を付与するための透明粘着シートにおいて重要である光の透過性や透明性を損ねることとなり、実用上の問題が発生するため、エージングは100未満で実施することが重要である。

10

【0034】

本発明の離型フィルムは、二軸延伸ポリエステルフィルムより析出するオリゴマー成分での汚染がない離型フィルムであって、離型フィルムの離型層表面、および背面に発生したオリゴマーを、エタノールを浸み込ませた綿布にて拭き取りをした後のヘイズ減少、すなわち(2)式が、1%以下であることを特徴とする。

【0035】

$$\text{ヘイズ減少(\%)} = Hzb - Hza \quad (2)$$

Hza: エタノールを浸み込ませた綿布で拭き取った後の離型フィルムのヘイズ値(%)

20

Hzb: 拭き取り前の離型フィルムのヘイズ値(%)

ヘイズ減少が1%を超える場合は、拭き取り前の離型フィルムに多量のオリゴマーが析出した状態であることを示しており、光学用フィルム部材に係わる離型フィルムに使用できない。ヘイズ減少は好ましくは0.5%未満である。

【0036】

本発明の離型フィルムは、二軸延伸ポリエステルフィルムの少なくとも片面にメチル水素化ポリシロキサンとメチルアルケニルポリシロキサンからなる付加重合型シリコーン樹脂及び重剥離化剤からなる離型層を形成し、70以上100未満の温度で24時間以上のエージング処理を施すことにより製造することができる。エージング処理時間の上限は特には設けられないが、経済性の観点からは1ヶ月程度と推測される。

30

【実施例】

【0037】

以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0038】

(1) 加熱重剥離化率(%)

離型層に粘着テープ(日東電工社製31B)を5kgゴムローラーで押さえながら一往復させて貼り合わせ、室温(23±2)で24時間放置後、引張り試験機にて、300mm/minの速度で180°に引き剥した時の粘着テープ剥離力(mN/50mm)をHaとした。粘着テープ貼り合わせ後、熱風オーブンで70-24時間加熱し、室温(23±2)にまで放熱した状態における粘着テープ剥離力(mN/50mm)をHbとした。加熱重剥離化率を下記(1)式で計算した。

40

【0039】

$$\text{加熱重剥離化率(\%)} = \{ (Hb - Ha) / Ha \} \times 100 \quad (1)$$

(2) ヘイズ減少(%)

離型フィルムの離型層表面、および背面を、エタノールを浸み込ませた綿布で拭き取った後のヘイズ減少を下記(2)式で計算した。ヘイズの測定は、日本電色工業製ヘイズメーターNDH2000(JIS K-7136に準拠、NDH-2000測定方法3)にて行った。

50

【0040】

ヘイズ減少(%) = $H_z b - H_z a$ (2)

$H_z a$: エタノールを浸み込ませた綿布で拭き取った後の離型フィルムのヘイズ値(%)

$H_z b$: 拭き取り前の離型フィルムのヘイズ値(%)

[実施例1]

付加重合型シリコーン樹脂であるメチルビニルポリシロキサンおよびメチル水素化ポリシロキサンの溶剤溶液(KS3703、信越化学工業(株)製)3.5重量部、重剥離化剤として、ビニル基を有するM単位($R_3SiO_{1/2}$)およびQ単位($SiO_{4/2}$)からなるMQレジン(PS3800、信越化学工業(株)製)1.5重量部、硬化剤として白金の錯体溶液(PL-50T、信越化学工業(株)製)0.09重量部、トルエン/ヘプタン(50/45)混合液9.5重量部を混合した離型層塗工液Aを作成した。

10

【0041】

厚さ38 μ mの東レ(株)社製ポリエチレンテレフタレートフィルム、“ルミラー”(登録商標)R75Xの片面に、離型層塗工液Aを1500mm幅の通常のグラビアコーターで塗布し、150 $^{\circ}$ Cオープンで20秒間脱溶剤および硬化反応させ、巻き取ったフィルムロールを85 $^{\circ}$ C \times 7日間エージングし離型フィルムを得た。

【0042】

[実施例2]

実施例1において、エージングを70 $^{\circ}$ C \times 7日間とした以外は、実施例1と同様にして離型フィルムを得た。

20

【0043】

[実施例3]

実施例1において、エージングを100 $^{\circ}$ C \times 7日間とした以外は、実施例1と同様にして離型フィルムを得た。

【0044】

[実施例4]

実施例1において、付加重合型シリコーン樹脂であるメチルビニルポリシロキサンおよびメチル水素化ポリシロキサンのトルエン溶液(KS3703、信越化学工業(株)製)4.0重量部、重剥離化剤としてビニル基を有するM単位($R_3SiO_{1/2}$)およびQ単位($SiO_{4/2}$)からなるMQレジン(PS3800、信越化学工業(株)製)1.0重量部を混合し、硬化剤として白金の錯体溶液(PL-50T、信越化学工業(株)製)0.09重量部、トルエン/ヘプタン(50/45)混合液9.5重量部を混合した離型層塗工液Bを使用した以外は、実施例1と同様にして離型フィルムを得た。

30

【0045】

[実施例5]

実施例4において、エージングを70 $^{\circ}$ C \times 7日間とした以外は、実施例4と同様にして離型フィルムを得た。

【0046】

[実施例6]

実施例4において、エージングを100 $^{\circ}$ C \times 7日間とした以外は、実施例4と同様にして離型フィルムを得た。

40

【0047】

[比較例1]

実施例1において、エージングを55 $^{\circ}$ C \times 7日間とした以外は、実施例1と同様にして離型フィルムを得た。

【0048】

[比較例2]

実施例1において、エージングを140 $^{\circ}$ C \times 7日間とした以外は、実施例1と同様にし

50

て離型フィルムを得た。

【0049】

[比較例3]

実施例1において、エージングを施さなかったこと以外は、実施例1と同様にして離型フィルムを得た。

【0050】

[比較例4]

実施例4において、エージングを55 × 7日間とした以外は、実施例4と同様にして離型フィルムを得た。

【0051】

[比較例5]

実施例4において、エージングを140 × 7日間とした以外は、実施例4と同様にして離型フィルムを得た。

[比較例6]

実施例4において、エージングを施さなかったこと以外は、実施例4と同様にして離型フィルムを得た。

【0052】

実施例1～6、比較例1～6を、加熱重剥離化率、およびヘイズ減少で評価した結果は、表1に示す。

【0053】

10

20

【表 1】

	サンプル明細		物性結果					
	離型層 塗工液	エージング条件	常温剥離力 (Ha)	70°C加熱剥離力 (Hb)	加熱重剥離化率 [(Hb-Ha)/Ha] × 100	拭き取り前の ヘイズHzb	拭き取り後の ヘイズHza	ヘイズ減少 Hzb-Hza
単位	—	—	mN/50mm	mN/50mm	%	%	%	%
実施例1	A	85°C×7日間	221	240	9	3.3	3.2	0.1
実施例2	A	70°C×7日間	219	264	21	3.0	3.1	-0.1
実施例3	A	100°C×7日間	205	219	7	3.5	3.2	0.3
実施例4	B	85°C×7日間	116	128	10	3.2	3.2	0.0
実施例5	B	70°C×7日間	124	151	22	3.5	3.4	0.1
実施例6	B	100°C×7日間	101	107	6	3.6	3.2	0.4
比較例1	A	55°C×7日間	233	343	47	3.2	3.1	0.1
比較例2	A	140°C×7日間	255	258	1	7.9	3.2	4.7
比較例3	A	なし	249	452	82	3.2	3.2	0.0
比較例4	B	55°C×7日間	133	193	45	3.3	3.2	0.1
比較例5	B	140°C×7日間	157	156	-1	7.3	3.2	4.1
比較例6	B	なし	188	334	78	3.1	3.2	-0.1

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

本発明の離型フィルムは、剥離が比較的重いにもかかわらず、安定した剥離力を有し、高温加熱後にも重剥離化が起きにくく、優れた離型特性を有するので、LCDの製造プロセスにおいて、位相差フィルムや偏光板などの光学用フィルム部材に粘着剤層を付与するための透明粘着シート離型に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 0 5 D 7/24 (2006.01) B 0 5 D 7/04
C 0 9 J 7/40 (2018.01) B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y
C 0 9 J 7/40

(72)発明者 笠原 康宏
静岡県三島市長伏33番地の1 東レフィルム加工株式会社三島事業所内

(72)発明者 田中 宏典
静岡県三島市長伏33番地の1 東レフィルム加工株式会社三島事業所内

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特開2009-220496(JP,A)
特開2012-207126(JP,A)
再公表特許第2011/087146(JP,A1)
特開2010-195014(JP,A)
特開2000-062122(JP,A)
特開2000-141568(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0119518(US,A1)
特開2013-245274(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
C 0 9 J 7 / 0 0 - 7 / 5 0