

明 細 書

発明の名称： 離型フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、離型フィルム に関する。更に詳しくは、製造コストを抑え作製することが可能で、離型層上に成型されるシートをさらに薄膜化させた場合においても良好なスラリー及び樹脂溶解液の濡れ性、並びに適度なシート剥離力をすべて具備させることができる離型フィルムに関する。例えば、セラミック積層コンデンサの製造工程における中間製造物であるセラミックグリーンシートを製造する用途に、特に好ましく使用されるものである。

背景技術

[0002] 離型フィルムは、剥離したいシートを均一に、更に、ダメージを発生させることなく成型、剥離するために使用される部材である。シートとしては、セラミックグリーンシート、他の粒子及び樹脂を含有するシート、又は樹脂シートなどが挙げられる。

[0003] 離型フィルムは、製膜工程で得た基材フィルムに、別工程で溶剤系離型処方を塗工するオフラインコーティングが主に使用され製造されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、かかる従来技術ではフィルム基材の製膜工程と離型層加工工程が別工程であり、コストアップの要因となっていた。

[0004] そこで製膜工程中にインラインコーティングにて水系離型処方を塗工することで、離型フィルムを作製する技術が開示されている（例えば、特許文献 2、3 参照）。しかし、かかる従来技術によれば、水系離型処方のメイン樹脂がシリコーン樹脂であることから表面自由エネルギーが低くなりすぎ、シートをさらに薄膜化させた場合、スラリー又は樹脂溶解液の濡れ不良により、ピンホールの発生が生じるという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2010-155459 号公報

特許文献2：特開2010-017932号公報

特許文献3：特開2013-208810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、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、製造コストを抑え作製することが可能で、離型層上に成型されるシートをさらに薄膜化させた場合においても良好なシート用スラリー及び樹脂溶解液の濡れ性、並びに適度なシート剥離力をすべて具備させることができる離型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、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明の完成に至った。即ち、本発明は以下の構成を有する。

1. ポリエステルフィルムと離型層とを含む離型フィルムであって、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に直接又は他の層を介して離型層を有し、離型層は、長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂、及びオキサゾリン系架橋剤またはカルボジイミド系架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤を含有する組成物が硬化されてなる、離型フィルム。

2. アクリル樹脂は、長鎖アルキル基含有アクリレートモノマーを含み、アクリル樹脂における、長鎖アルキル基含有アクリレートモノマーの共重合比率が、5 mol %以上60 mol %以下である上記第1に記載の離型フィルム。

3. 架橋剤がオキサゾリン系架橋剤であり、オキサゾリン系架橋剤がオキサゾリン基を3.0～9.0 mmol/g含む上記第1または第2に記載の離型フィルム。

4. 長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂の酸価が40 mg KOH/g以上400 mg KOH/g以下である上記第1～第3のいずれかに記載の離型フィルム。

5. 離型層の厚みが0.001 μ m以上2 μ m以下である上記第1～第4

のいずれかに記載の離型フィルム。

6. 離型フィルムがセラミックグリーンシート製造用の離型フィルムである上記第1～第5に記載の離型フィルム。

7. ポリエステルフィルムと離型層とを含む離型フィルムの製造方法であって、

離型フィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に直接又は他の層を介して離型層を有し、

離型層は、長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂、及びオキサゾリン系架橋剤またはカルボジイミド系架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤を含有する組成物が硬化されてなる離型フィルムであり、

離型塗工液を未延伸フィルムまたは一軸延伸フィルムに塗工後、延伸されていない少なくとも一軸方向に延伸し、熱処理する、離型フィルムの製造方法。

8. 離型フィルムの製造方法がセラミックグリーンシート製造用離型フィルムの製造方法である上記第7に記載の離型フィルムの製造方法。

9. 上記第6に記載のセラミックグリーンシート製造用の離型フィルム、または、上記第8に記載のセラミックグリーンシート製造用の離型フィルムの製造方法を用いてセラミックグリーンシートを成型する、セラミックグリーンシートの製造方法。

10. 製造するセラミックグリーンシートの厚みが、0.2 μm 以上2.0 μm 以下である上記第9に記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

11. 上記第9または第10に記載のセラミックグリーンシートの製造方法を採用するセラミックコンデンサの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、製造コストを抑え作製することが可能で、成型されるシートをさらに薄膜化させた場合においても良好なシート用スラリー及び樹脂溶解液の濡れ性、並びに適度なシート剥離力をすべて具備させることができる離型フィルムを提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の離型フィルムは、基材フィルムであるポリエステルフィルムの少なくとも片面に離型層を有する離型フィルムであることが好ましい。前記ポリエステルフィルムは二軸配向ポリエステルフィルムであることが好ましい。

[0010] 本発明においては、離型層として、長鎖アルキル基を有する樹脂及び、オキサゾリン系架橋剤またはカルボジイミド系架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤を含有する組成物が硬化されてなる。

本発明に係る離型層であれば、離型層の硬度が適度に高くなり、かつ離型層の表面自由エネルギーが所定の範囲にあるため、良好な剥離力を得ることができる。

[0011] (ポリエステルフィルム)

本発明における基材として用いるポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、特に限定されず、離型フィルム用基材として通常一般に使用されているポリエステルであり、好ましくは、芳香族二塩基酸成分とジオール成分からなる結晶性の線状飽和ポリエステルであるのが良く、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートが更に好ましく、又はこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体であっても構わない。とりわけポリエチレンテレフタレートが特に好適である。ポリエチレンテレフタレートは、エチレンテレフタレートの繰返し単位が好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上であり、他のジカルボン酸成分、ジオール成分が少量共重合されていてもよいが、コストの点から、テレフタル酸とエチレングリコールのみから製造されたものが好ましい。また、本発明のフィルムの効果を阻害しない範囲内で、公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶化剤などを添加してもよい。ポリエステルフィルムは双方向の弾性率の高さ等の理由から二軸配向ポリエステルフィル

ムであることが好ましい。

- [0012] 上記ポリエステルフィルムの固有粘度は $0.50 \sim 0.70 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $0.52 \sim 0.62 \text{ dl/g}$ がより好ましい。固有粘度が 0.50 dl/g 以上の場合、延伸工程で破断が多く発生することがなく好ましい。逆に、 0.70 dl/g 以下の場合、所定の製品幅に裁断するときの裁断性が良く、寸法不良が発生しないので好ましい。また、原料ペレットは十分に真空乾燥することが好ましい。
- [0013] 本発明におけるポリエステルフィルムの製造方法としては、例えば、前記ポリエステルを押出機にて熔融して、フィルム状に押出し、回転冷却ドラムにて冷却することにより未延伸フィルムを得て、該未延伸フィルムを一軸又は二軸延伸することにより得ることが出来る。二軸延伸フィルムは、縦方向あるいは横方向の一軸延伸フィルムを横方向または縦方向に逐次二軸延伸する方法、或いは未延伸フィルムを縦方向と横方向に同時二軸延伸する方法で得ることが出来る。本発明においては、ポリエステルフィルムの製造工程内で、離型層を塗布する。所謂、インラインコート法を用いることが好ましい。
- [0014] 本発明において、ポリエステルフィルム延伸時の延伸温度はポリエステルの二次転移点（ T_g ）以上とすることが好ましい。縦、横おのこの方向に1～8倍、特に2～6倍の延伸をすることが好ましい。
- [0015] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが $12 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $15 \sim 38 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $19 \mu\text{m} \sim 33 \mu\text{m}$ である。フィルムの厚みが $12 \mu\text{m}$ 以上であれば、フィルム生産時、離型層の加工工程、シート成型工程等において、熱により変形するおそれがなく好ましい。一方、フィルムの厚みが $50 \mu\text{m}$ 以下であれば、使用後に廃棄するフィルムの量が極度に多くなり、環境負荷を小さくする上で好ましい。
- [0016] 上記ポリエステルフィルム基材は、単層であっても2層以上の多層であってもよい。例えば、ポリエステルフィルム基材は、少なくとも片面には実質

的に無機粒子を含まない表面層Aを有することが好ましい。2層以上の多層構成からなる積層ポリエステルフィルムの場合は、実質的に無機粒子を含有しない表面層Aの反対面には、粒子などを含有することができる表面層Bを有することが好ましい。積層構成としては、離型層を塗布する側（積層する側）の層を表面層A、その反対面の層を表面層B、これら以外の芯層を層Cとすると、厚み方向の層構成は離型層／A／B、あるいは離型層／A／C／B等の積層構造が挙げられる。当然ながら層Cは複数の層構成であっても構わない。また、表面層Bには粒子を含まないこともできる。その場合、フィルムをロール状に巻き取るための滑り性付与するため、表面層B上には粒子とバインダーを含んだコート層を設けることが好ましい。

[0017] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、表面層Aの領域表面平均粗さ（Sa）は、10nm以下が好ましく、7nm以下がより好ましい。Saが10nm以下であると、積層する超薄層シートの成型時にピンホールなどの発生が起こりにくく好ましい。Saが7nm以下であると、積層する超薄層シートの成型時にピンホールなどの発生が更に起こりにくく好ましい。表面層Aの領域表面平均粗さ（Sa）は小さいほど好ましい。例えば、表面層Aの領域表面平均粗さ（Sa）は0.1nm以上である。

一実施態様において、表面層Aの領域表面平均粗さ（Sa）は、0.1nm以上10nm以下であり、例えば、0.1nm以上7nm以下であり、0.1nm以上5nm以下であってよく、0.5nm以上3nm以下であってよい。

ここで、表面層A上に後述のアンカーコート層などを設ける場合は、コート層に実質的に無機粒子を含まないことが好ましく、コート層積層後の領域表面平均粗さ（Sa）が前記範囲に入ることが好ましい。本発明において、「無機粒子を実質的に含有しない」とは、ケイ光X線分析で無機元素を定量した場合に50ppm以下、好ましくは10ppm以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。これは積極的に無機粒子をフィルム中に添加させなくても、外来異物由来のコンタミ成分や、原料樹脂あるいはフ

フィルムの製造工程におけるラインや装置に付着した汚れが剥離して、フィルム中に混入する場合があるためである。

[0018] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を塗布する面の反対面を形成する表面層Bは、フィルムの滑り性や空気の抜けやすさの観点から、粒子を含有することが好ましく、特にシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることが好ましい。含有される粒子含有量は、表面層B中に粒子の合計で5000～15000ppm含有することが好ましい。シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が5000ppm以上の場合には、フィルムをロール状に巻き上げるときに、空気を均一に逃がすことができ、巻き姿が良好で平面性良好により、超薄層シートの製造に好適なものとなる。また、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が15000ppm以下の場合には、滑剤の凝集が生じにくく、粗大突起ができないため、超薄層のシート製造時に品質が安定し好ましい。

[0019] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を塗布する面の反対面を形成する表面層Bは、フィルムの滑り性や空気の抜けやすさの観点から、粒子を含有することが好ましく、特にシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることが好ましい。このとき、表面層Bのフィルムの領域表面平均粗さ(Sa)は、1～40nmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、5～35nmの範囲である。Saが1nm以上の場合には、フィルムをロール状に巻き上げるときに、空気を均一に逃がすことができ、巻き姿が良好で平面性良好により、超薄層シートの製造に好適なものとなる。また、Saが40nm以下の場合には、滑剤の凝集が生じにくく、粗大突起ができないため、超薄層のシート製造時に品質が安定し好ましい。

[0020] 上記表面層Bに含有する粒子としては、シリカ及び／又は炭酸カルシウム以外に不活性な無機粒子及び／又は耐熱性有機粒子などを用いることができる。透明性やコストの観点からシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることがより好ましいが、他に使用できる無機粒子としては、アルミナーシリカ複合酸化物粒子、ヒドロキシアパタイト粒子などが挙げられる。ま

た、耐熱性有機粒子としては、架橋ポリアクリル系粒子、架橋ポリスチレン粒子、ベンゾグアナミン系粒子などが挙げられる。またシリカ粒子を用いる場合、多孔質のコロイダルシリカが好ましく、炭酸カルシウム粒子を用いる場合は、ポリアクリル酸系の高分子化合物で表面処理を施した軽質炭酸カルシウムが、滑剤の脱落防止の観点から好ましい。

[0021] 上記表面層Bに添加する粒子の平均粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。粒子の平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、離型フィルムの滑り性が良好であり好ましい。また、平均粒子径が $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、離型層表面の粗大粒子によるシートのピンホールが発生するおそれがなく好ましい。

[0022] 上記表面層Bには素材の異なる粒子を2種類以上含有させてもよい。また、同種の粒子で平均粒径の異なるものを含有させてもよい。

[0023] 表面層Bに粒子を含まない場合は、表面層B上に粒子を含んだコート層で易滑性を持たせることが好ましい。本コート層は、特に限定されないが、ポリエステルフィルムの製膜中に塗工するインラインコートで設けることが好ましい。表面層Bに粒子を含まず、表面層B上に粒子を含むコート層を有する場合、コート層の表面は、上述の表面層Bの領域表面平均粗さ（ S_a ）と同様の理由により、領域表面平均粗さ（ S_a ）が $1\sim40\ \text{nm}$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは、 $5\sim35\ \text{nm}$ の範囲である。

[0024] 上記離型層を設ける側の層である表面層Aには、ピンホール低減の観点から、滑剤などの粒子の混入を防ぐため、再生原料などを使用しないことが好ましい。

[0025] 上記離型層を設ける側の層である表面層Aの厚み比率は、基材フィルムの全層厚みの 20% 以上 50% 以下であることが好ましい。 20% 以上であれば、表面層Bなどに含まれる粒子の影響をフィルム内部から受けづらく、領域表面平均粗さ S_a が上記の範囲を満足することが容易であり好ましい。基材フィルムの全層の厚みの 50% 以下であると、表面層Bにおける再生原料の使用比率を増やすことができ、環境負荷が小さくなり好ましい。

[0026] また、経済性の観点から上記表面層 A 以外の層（表面層 B もしくは前述の中間層 C）には、50～90質量%のフィルム屑やペットボトルの再生原料を使用することができる。この場合でも、表面層 B に含まれる滑剤の種類や量、粒径ならびに領域表面平均粗さ（S_a）は、上記の範囲を満足することが好ましい。

[0027] また、塗布する離型層などの密着性を向上させたり、帯電を防止するなどのために表面層 A 及び／または表面層 B の表面に製膜工程内の延伸前または一軸延伸後のフィルムにコート層を設けてもよく、コロナ処理などを施すこともできる。

[0028] （離型層）

本発明の離型フィルムは、上記のようなポリエステル製の基材フィルムの一方の表面上に離型層を有するものであることが好ましい。

離型層は、長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂と、オキサゾリン系架橋剤及びカルボジイミド系架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤とを含有する組成物が硬化されてなる層である。

このような離型層を有する本発明の離型フィルムは、製造コストを抑え作製することが可能である。更に、本発明の離型フィルムは、シートをさらに薄膜化させた場合においても、良好なシート用スラリー及び樹脂溶解液の濡れ性、並びに適度なシート剥離力をすべて具備させることができる。

例えば、離型層中には、少なくともバインダー樹脂、架橋剤及び添加剤が含まれていることが好ましい。

なお、離型層は、本発明に係る樹脂と架橋剤を含む組成物を塗布して形成した層であり、離型塗布層と称することもできる。

[0029] （離型層中のバインダー樹脂）

[0030] 本発明における離型層を構成するバインダー樹脂としてはアクリル樹脂が含まれていることが好ましい。アクリル樹脂は、分子中に水酸基、カルボキシル基、及び長鎖アルキル基からなる群から選択される少なくとも1種を有するアクリル樹脂であることが好ましい。一実施態様において、アクリル樹

脂は、長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂である。

なお、本明細書においては、これらのアクリル樹脂を、単にアクリル樹脂と記載する場合がある。

水酸基を有する構成ユニットは、全構成ユニット100モル%中、5～90モル%含まれていることが更に好ましい。水酸基を有する構成ユニットが5モル%以上であると、アクリル樹脂の水溶性を適度に保つことができ好ましい。一方、90モル%以下であると、離型層中に含まれる粒子がアクリル樹脂の水酸基と極端に相互作用を引き起こさず粒子が均一に分散され好ましい。

一実施態様において、水酸基を有する構成ユニットは、全構成ユニット100モル%中、5～50モル%であり、例えば、5～45モル%である。

[0031] 水酸基をアクリル樹脂に導入するには、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）アクリレート等のヒドロキシ基を有するモノマーや、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートへの γ -ブチロラクトンや ϵ -カプロラクトンの開環付加物等を共重合成分として用いるとよい。中でも、水溶性を阻害しない点で、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。なお、これらは2種以上併用してもよい。

[0032] アクリル樹脂の水酸基価は2 mg KOH/g以上であることが好ましく、より好ましくは5 mg KOH/g以上、更に好ましくは10 mg KOH/g以上である。アクリル樹脂の水酸基価が2 mg KOH/g以上であれば、アクリル樹脂の水溶性が良好となり好ましい。

[0033] アクリル樹脂の水酸基価は250 mg KOH/g以下であることが好ましく、より好ましくは230 mg KOH/g以下、更に好ましくは200 mg KOH/g以下である。アクリル樹脂の水酸基価が250 mg KOH/g以下であれば、アクリル樹脂の水酸基と離型層中に含まれる粒子が極端に相互作用を引き起こさず粒子が均一に分散され好ましい。

[0034] 本発明で用いるアクリル樹脂は、水酸基を有する樹脂を含んでもよい。ま

た、カルボキシル基を有する樹脂を含んでもよい。別の態様において、アクリル樹脂は、水酸基を有する樹脂と、カルボキシル基を有する樹脂を共に含んでもよい。カルボキシル基を有することで、架橋剤との架橋構造を形成することと、水溶性を容易に付与することが可能となる。例として（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基を含有するモノマーが挙げられる。

[0035] カルボキシル基を有するモノマーは、アクリル樹脂の全構成ユニット 100 モル%中、4 モル%以上が好ましく、100 モル%以上がより好ましい。4 モル%以上であると、離型層に架橋構造を形成すること、及び水溶性を付与することが容易となり好ましい。カルボキシル基を有するモノマーは、65 モル%以下が好ましく、50 モル%以下がより好ましい。65 モル%以下であると、得られる塗膜の T_g が後述する好適範囲に対して高くなりすぎず、造膜性や、インラインコーティングにおける延伸適正が良好であり好ましい。

[0036] 良好な水溶性を発現させるためには、アクリル酸やメタクリル酸の共重合によってアクリル樹脂中に導入されたカルボキシル基を中和することが好ましい。塩基性の中和剤としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン化合物や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機系塩基性物質等があり、このうち、中和剤の揮発のしやすさ、架橋構造の形成のしやすさのためには、中和剤としてアミン化合物を使用することが好ましい。なかでも、離型層中に粒子を含有させる場合に粒子の凝集が発生しない点からアンモニアが最も好ましい。また中和率としては、30 モル%～95 モル%であることが好ましく、より好ましくは 40 モル%～90 モル%である。中和率が 30 モル%以上の場合、アクリル樹脂の水溶性が十分であり、塗布液調製の際にアクリル樹脂の溶解が容易であり、乾燥後の塗膜面が白化したりするおそれがなく好ましい。一方、中和率が 95 モル%以下であると、水溶性が高すぎず、塗布液調製においてア

ルコール等の混合が容易となり好ましい。

[0037] アクリル樹脂の酸価は、例えば 40 mg KOH/g 以上であることが好ましく、より好ましくは 50 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 60 mg KOH/g 以上である。アクリル樹脂の酸価が、例えば 40 mg KOH/g 以上であれば、オキサゾリン架橋剤もしくはカルボジイミド架橋剤との架橋点が増加するので、より架橋密度の高い強固な塗膜が得られるため好ましい。

[0038] アクリル樹脂の酸価は例えば 400 mg KOH/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 350 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 300 mg KOH/g 以下である。

一実施態様において、アクリル樹脂の酸価は 200 mg KOH/g 以下であり、例えば、 150 mg KOH/g 以下である。

アクリル樹脂の酸価が 400 mg KOH/g 以下であれば、オキサゾリン架橋剤もしくはカルボジイミド架橋剤との架橋密度が高くなりすぎず、延伸した際にクラックが入らず好ましい。

なお、オキサゾリン架橋剤とカルボジイミド架橋剤を併用する態様においても、このような傾向が得られるものと考えられる。

またアクリル樹脂の酸価が 400 mg KOH/g 以下であれば、アクリル樹脂のカルボキシル基と離型層中に含まれる粒子が極端に相互作用を引き起こさず粒子が均一に分散され好ましい。粒子の分散性が良好であると離型塗布面に粗大な突起が発生せず、シートのピンホールが発生しないため好ましい。

一実施態様において、長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂の酸化は、 40 mg KOH/g 以上 400 mg KOH/g 以下であり、例えば、 40 mg KOH/g 以上 300 mg KOH/g 以下である。

[0039] 本発明で用いるアクリル樹脂は水酸基、カルボキシル基及び長鎖アルキル基からなる群から選択される少なくとも1種を有する樹脂であることが好ましい。長鎖アルキル基を有することで、シート剥離力をより軽剥離にすることができるため好ましい。長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂としては、

アクリル樹脂の側鎖に炭素数が8～25であるアルキル基を有するものが好ましく、より好ましくはアクリル樹脂の側鎖に炭素数が12～22のアルキル基を有するもの、さらに好ましくはアクリル樹脂の側鎖に炭素数が16～20のアルキル基を有するものである。

また、(メタ)アクリル酸エステルを主な繰返し単位とする重合体であり、エステル交換された部分に炭素数8～20の長鎖アルキル基を含む共重合体も好適に使用することができる。例としてラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。中でも入手しやすさやコスト、良好な剥離力が得られる点で、ステアリルメタクリレートが好適に使用される。

例えば、本発明で用いるアクリル樹脂は、ステアリルメタクリレート(SMA)に加えて、メチルメタクリレート(MMA)、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)及びメタクリル酸(MAA)からなる群から選択される少なくとも1種を更に用いて形成された樹脂である。

このようなアクリル樹脂を含むことで、本発明の離型フィルムは、離型層における上記アクリル樹脂とオキサゾリン架橋剤もしくはカルボジイミド架橋剤との架橋密度が高くなりすぎないので、延伸した際にクワックが入ることを抑制できる。

更に、このようなアクリル樹脂を含むことにより、製造コストを抑え作製することが可能である。更に、本発明の離型フィルムは、シートをさらに薄膜化させた場合においても、良好なシート用スラリー及び樹脂溶解液の濡れ性、並びに適度なシート剥離力をすべて具備させることができる。

[0040] アクリル樹脂のガラス転移温度(T_g)は50℃以上であることが好ましく、より好ましくは55℃以上、更に好ましくは60℃以上である。アクリル樹脂のガラス転移温度が50℃以上であると、離型層の硬度が適度に高くなり好ましい。

[0041] アクリル樹脂のガラス転移温度(T_g)は110℃以下であることが好ましく、より好ましくは105℃以下、更に好ましくは100℃以下である。

アクリル樹脂のガラス転移温度が110℃以下であると、離型層を塗工した後の延伸工程で、塗膜にクラックが発生せず均一に延伸されるため好ましい。

[0042] T_gを上記範囲にするために共重合されるT_g調整用モノマーとしては、(メタ)アクリル系モノマーや、非アクリル系ビニルモノマーが利用できる。(メタ)アクリル系モノマーの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-アミル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；(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、(メタ)アクリロニトリル等の窒素含有アクリル系モノマー；メタクリル酸ビニル等が挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0043] また、非アクリル系ビニルモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン(*m*-メチルスチレンと*p*-メチルスチレンの混合物)、クロロスチレン等のスチレン系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、安息香酸ビニル、ケイ皮酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルモノマー；が挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。

[0044] 長鎖アルキル基を有するモノマーは、アクリル樹脂の全構成ユニット100モル%中、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましい。

60モル%以下であると、得られる塗膜のT_gが好適範囲に対して低くなりすぎず、塗膜の硬度が高く維持できるため好ましい。長鎖アルキル基を有するモノマーは、アクリル樹脂の全構成ユニット100モル%中、5モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましい。5モル%以上であれば、表面自由エネルギーが低下することで、剥離力が軽くなるため好ましい。

[0045] T_g調整用のモノマーは、水酸基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び長鎖アルキル基含有モノマーの適正量を決めてから、その残部とすることが好ましい。共重合体のT_gは、下記のFoxの式で求められる。

[0046] [数1]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}} + \cdots + \frac{W_n}{T_{g_n}}$$

W_n: 各モノマーの質量分率 (質量%)

T_{g_n}: 各モノマーのホモポリマーのT_g (K)

[0047] 本発明で使用するアクリル樹脂は、公知のラジカル重合によって得ることができる。乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等、いずれも採用可能である。取り扱い性の点からは、溶液重合が好ましい。溶液重合に用いることのできる水溶性有機溶媒としては、エチレングリコールn-ブチルエーテル、イソプロパノール、エタノール、n-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-オキソラン、メチルソロソルブ、エチルソロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらは水と混合して用いてもよい。

[0048] 重合開始剤としてはラジカルを発生する公知の化合物であればよいが、例えば、2,2-アゾビス-2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド等の水溶性アゾ系重合開始剤が好ましい。重合の温度や時間等は適宜選択される。

[0049] アクリル樹脂の質量平均分子量(M_w)は、10,000~200,000

0程度が好ましい。より好ましい範囲は、20,000～150,000である。Mwが10,000以上の場合、テンター内での熱分解のおそれなく好ましい。Mwが200,000以下であると、塗布液の粘度の著しい上昇がなく、塗工性が良好であり好ましい。

[0050] 本発明における離型層のバインダーとして、アクリル樹脂以外に他のバインダー樹脂を併用してもよい。他のバインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル系樹脂（ポリビニルアルコール等）、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。

[0051] アクリル樹脂の離型層中の含有量としては、全固形分中、20質量%以上95質量%以下が好ましい。より好ましくは30質量%以上90質量%以下である。20質量%以上であれば、架橋成分であるカルボキシル基が少なくなりすぎず、架橋密度が低くならないため好ましい。95質量%以下であれば、架橋する対象である架橋剤の量が少なくなりすぎず、架橋密度が低くならないため好ましい。

[0052] （架橋剤）

本発明において、離型層中に架橋構造を形成させるために、離型層はオキサゾリン系架橋剤またはカルボジイミド系架橋剤から選ばれる少なくとも1種の架橋剤を含有していることが好ましい。オキサゾリン系架橋剤またはカルボジイミド系架橋剤を含有させることにより、PET基材との密着性を向上させること、及びアクリル樹脂のカルボキシル基との架橋を促進させることにより離型層の塗膜強度を向上させることができ、結果として剥離力を軽くすることができる。また他の架橋剤を併用してもよく、併用できる具体的な架橋剤としては、尿素系、エポキシ系、メラミン系、イソシアネート系、シラノール系等が挙げられる。また、架橋反応を促進させるため、触媒等を必要に応じて適宜使用することができる。

[0053] オキサゾリン基を有する架橋剤としては、例えば、オキサゾリン基を有する重合性不飽和単量体を、必要に応じその他の重合性不飽和単量体とともに

従来公知の方法（例えば溶液重合、乳化重合等）で共重合させることにより得られるオキサゾリン基を有する重合体等を挙げることができる。

[0054] オキサゾリン基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、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-オキサゾリンなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

[0055] その他の重合性不飽和単量体としては、例えば、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、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数1～24個のアルキルまたはシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸の炭素数2～8個のヒドロキシアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物；（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

[0056] その他の重合性不飽和単量体は、得られるオキサゾリン基を有する架橋剤を水溶性架橋剤として、他樹脂との相溶性、濡れ性、架橋反応効率等を向上させる観点から、親水性単量体であることが好ましい。親水性単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸とポリエチレングリコ

ールのモノエステル化合物等のポリエチレングリコール鎖を有する単量体、2-アミノエチル（メタ）アクリレートおよびその塩、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの中でも、水への溶解性の高いメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸とポリエチレングリコールのモノエステル化合物等のポリエチレングリコール鎖を有する単量体が好ましい。

[0057] オキサゾリン基を有する架橋剤は、そのオキサゾリン基含有量が3.0～9.0 mmol/gであることが好ましい。より好ましくは4.0～8.0 mmol/gの範囲内である。3.0～9.0 mmol/gの範囲内であれば、適度な架橋構造を形成でき、剥離力が軽くなるため好ましい。また、オキサゾリン架橋剤の含有量が上記範囲内であることにより、アクリル樹脂との適度な架橋構造を形成でき、延伸した際にクラックが入らず好ましい。

[0058] カルボジイミド系架橋剤としては、モノカルボジイミド化合物やポリカルボジイミド化合物が挙げられる。モノカルボジイミド化合物としては、例えばジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-t-ブチルカルボジイミド、ジ-β-ナフチルカルボジイミド等を挙げることができる。ポリカルボジイミド化合物としては、従来公知の方法で製造したものを使用することができる。例えば、ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応によりイソシアネート末端ポリカルボジイミドを合成することにより製造することができる。

[0059] ポリカルボジイミド化合物の合成原料であるジ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の異性体類、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート等の芳香族脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート及

び4, 4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、および2, 2, 4-トリメチル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類が挙げられる。黄変の問題から、芳香族脂肪族ジイソシアネート類、脂環式ジイソシアネート類、脂肪族ジイソシアネート類が好ましい。

[0060] また、上記ジイソシアネートは、モノイソシアネート等の末端イソシアネートと反応する化合物を用いて分子を適当な重合度に制御して使用しても差し支えない。このようにポリカルボジイミドの末端を封止してその重合度を制御するためのモノイソシアネートとしては、例えばフェニルイソシアネート、トリレンイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等が挙げられる。また、この他にも末端封止剤としてOH基、 -NH_2 基、 COOH 基、 SO_3H 基を有する化合物を使用することができる。

[0061] ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応は、カルボジイミド化触媒の存在下に進行する。触媒としては、例えば1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、3-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-エチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシドや、これらの3-フォスフォレン異性体等のホスホレンオキシドなどが挙げられ、反応性の面から3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシドが好ましい。なお、上記触媒の使用量は触媒量とすることができる。

[0062] 上記したモノ又はポリカルボジイミド化合物は、水性塗料への配合時に均一な分散状態に保たれることが望ましく、このために適切な乳化剤を用いて乳化加工して乳濁液として使用したり、ポリカルボジイミド化合物の分子構造内に親水性のセグメントを付加して自己乳化物の形態で、あるいは自己溶解物の形態で塗料に配合することが好ましい。

[0063] 本発明で用いられるカルボジイミド系架橋剤は、水分散性、水溶性が挙げ

られる。他の水溶性樹脂との相溶性がよく、離型層の架橋反応効率を向上させることから、水溶性が好ましい。カルボジイミド化合物を水溶性にするためには、イソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応によりイソシアネート末端ポリカルボジイミドを合成した後、更にイソシアネート基との反応性を有する官能基を持つ親水性部位を付加することにより製造することができる。

[0064] 親水性部位としては、(1) ジアルキルアミノアルコールの四級アンモニウム塩やジアルキルアミノアルキルアミンの四級アンモニウム塩など、(2) 反応性ヒドロキシル基を少なくとも1個有するアルキルスルホン酸塩など、(3) アルコキシ基で末端封鎖されたポリ(エチレンオキサイド)、ポリ(エチレンオキサイド)とポリ(プロピレンオキサイド)との混合物などが挙げられる。カルボジイミド化合物は上記親水性部位を導入した場合は(1) カチオン性、(2) アニオン性、(3) ノニオン性となる。なかでも、他の水溶性樹脂のイオン性に関係なく、相溶できるノニオン性が好ましい。

[0065] 架橋剤の離型層中の含有量としては、全固形分中、5質量%以上80質量%以下が好ましい。より好ましくは10質量%以上70質量%以下である。5質量%以上であれば、塗布層の樹脂の架橋密度が低下しないことから好ましい。80質量%以下であれば、架橋する対象であるアクリル樹脂のカルボキシル基の量が少なくなりすぎず、架橋密度が低くならないため好ましい。

[0066] (離型層中の粒子)

離型層は、シート剥離切っ掛け部の剥離力及び、定常剥離時の剥離力のコントロール及び、表面にすべり性を付与するために、滑剤粒子を含んでいてもよい。粒子は、無機粒子であっても、有機粒子であってもよく、特に限定されるものではないが、(1) シリカ、カオリナイト、タルク、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、カーボンブラック、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、加水ハロイサイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネ

シウム、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム等の無機粒子、(2) アクリルあるいはメタアクリル系、塩化ビニル系、酢酸ビニル系、ナイロン、スチレン／アクリル系、スチレン／ブタジエン系、ポリスチレン／アクリル系、ポリスチレン／イソプレン系、ポリスチレン／イソプレン系、メチルメタアクリレート／ブチルメタアクリレート系、メラミン系、ポリカーボネート系、尿素系、エポキシ系、ウレタン系、フェノール系、ジアリルフタレート系、ポリエステル系等の有機粒子が挙げられる。

[0067] 粒子の平均粒径は10 nm以上であることが好ましく、より好ましくは20 nm以上であり、さらに好ましくは30 nm以上である。粒子の平均粒径は10 nm以上であると、凝集しにくく、滑り性が確保できて好ましい。

[0068] 粒子の平均粒径は500 nm以下であることが好ましく、より好ましくは400 nm以下であり、さらに好ましくは300 nm以下である。粒子の平均粒径が500 nm以下であると、シート加工時にピンホールが発生しにくく、また、粒子が脱落することがなく好ましい。

[0069] 粒子の平均粒径の測定方法は、加工後のフィルムの断面の粒子を透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡で観察を行い、凝集していない粒子100個を観察し、その平均値をもって平均粒径とする方法で行った。

[0070] 本発明の目的を満たすものであれば、粒子の形状は特に限定されるものでなく、球状粒子、不定形の球状でない粒子を使用できる。不定形の粒子の粒子径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された粒子の面積を π で除し、平方根を算出し2倍した値である。

[0071] 粒子の離型層の全固形分に対する比率は、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは30質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下である。粒子の離型層の全固形分に対する比率が50質量%以下であれば、シート加工時にピンホールが発生しにくく、離型層からの粒子の脱落が顕著に発生せず、好ましい。また、0質量%であっても構わない。

[0072] 離型層に含まれる粒子の含有率を測定する方法としては、例えば、離型層に有機成分の樹脂と無機粒子が含まれる場合、次の方法を用いることができ

る。まず加工フィルムに設けられた離型層を、溶剤などを用いて加工フィルムより抽出し乾固することで離型層取り出す。次に得られた離型層に熱をかけ、離型層に含まれる有機成分を熱により燃焼留去させることで無機成分のみを得ることができる。得られた無機成分と燃焼留去前の離型層の重量を測定することで、離型層に含まれる粒子の質量％を測定することができる。このとき、市販の示差熱・熱重量同時測定装置を用いることで精度良く測定することができる。なお、上記の粒子の離型層の全固形分中の比率は、粒子が複数種類存在する場合は、その複数種の合計量の比率を意味する。

[0073] (添加剤)

本発明において、長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂を使用することで離型性を発現することができるが、さらに離型性を向上させるために、添加剤を加えてもよい。離型層に用いる添加剤としては、シリコン系添加剤や、オレフィン系、長鎖アルキル系、フッ素系などの非シリコン系添加剤などを用いることができるが、剥離性の観点からシリコン系添加剤を用いることが好ましい。本発明で用いるシリコン系添加剤は離型性の向上以外にも、塗布時のレベリング性の向上、塗布液の脱泡にも効果がある。

[0074] (離型層中のシリコン系添加剤)

本発明において、離型層に用いるシリコン系添加剤としては、分子内にシリコン構造を有する化合物のことであり、本発明の効果をえられる範囲であれば特に限定されないが、ポリオルガノシロキサンなどを好適に使用することができる。ポリオルガノシロキサンの中でもポリジメチルシロキサン（略称、PDMS）が好適に使用することができ、ポリジメチルシロキサンの一部に官能基を有するものも好ましい。官能基を有することでバインダー樹脂と水素結合などの分子間相互作用が発現しやすくなりシートへの移行がしにくくなるため好ましい。

[0075] ポリジメチルシロキサンに導入する官能基としては特に限定されないが、反応性官能基でも非反応性官能基でも構わない。また、官能基はポリジメチルシロキサンの片末端に導入されていてもよいし、両末端でも側鎖でも構わ

ない。また、導入される位置は1つでもよいし、複数でも構わない。

[0076] ポリジメチルシロキサンに導入する反応性官能基としては、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、メタクリル基、アクリル基などを使用することができる。非反応性官能基としては、ポリエーテル基、アラルキル基、フロロアルキル基、長鎖アルキル基、エステル基、アミド基、フェニル基などを使用することができる。特に理論で拘束されるわけではないが、上記のうちエポキシ基、カルボキシル基、ポリエーテル基、メタクリル基、アクリル基、エステル基を有するものが好ましい。

[0077] ポリジメチルシロキサンに導入する官能基としては、バインダー樹脂と反応せず、離型層表面に配向しやすく、グリーンシートへの移行性も少ない、ポリエーテル基、エステル基が好ましい。

[0078] 本発明に用いるシリコーン系添加剤は、分子量が4000以下であることが好ましい。より好ましくは、3000以下である。分子量が4000以下であるとシリコーン系添加剤が離型層表面に偏析しやすく剥離性が良く好ましい。

[0079] (離型層中の長鎖アルキル系添加剤)

長鎖アルキル系添加剤としては、長鎖アルキル変性された樹脂を使用することができ、ポリビニルアルコールやアクリル樹脂などの側鎖に炭素数が8～20程度のアルキル基を有するものが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステルを主な繰り返し単位とする重合体であり、エステル交換された部分に炭素数8～20の長鎖アルキル基を含む共重合体も好適に使用することができる。主剤である長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂とは異なる長鎖アルキル系添加剤を用いることで、離型性が向上する場合がある。市販されているものの例としては、ピーロイル(登録商標)406(以上、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社)が挙げられる。

[0080] (離型層中のその他添加剤)

離型層に他の機能性を付与するために、塗布外観を損なわない程度の範囲で、シリコーン添加剤以外の各種の添加剤を含有させても構わない。前記添

加剤としては、例えば、蛍光染料、蛍光増白剤、可塑剤、紫外線吸収剤、顔料分散剤、抑泡剤、消泡剤、防腐剤等が挙げられる。

[0081] 離型層には、塗布時のレベリング性の向上、塗布液の脱泡を目的にシリコン添加剤以外の添加剤を含有させることもできる。添加剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系などいずれのものでも構わないが、アセチレングリコール系又はフッ素系添加剤が好ましい。これらの添加剤は、過剰に添加することで塗布外観の異常が発生しない程度の範囲で離型層に含有させることが好ましい。

[0082] 本発明に用いる添加剤は20質量%以下であることが好ましい。20質量%以下であれば、シートへの添加剤の移行が過剰に発生せず、好ましい。また添加剤は0質量%であっても構わない。

[0083] 塗布方法としては、ポリエステル基材フィルム製膜時に同時に塗布する所謂インラインコーティング法、及び、ポリエステル基材フィルムを製膜後、別途コーターで塗布する所謂オフラインコーティング法のいずれも適用できるが、インラインコーティング法が効率的でより好ましい。

[0084] 塗布方法として塗布液をポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略記する場合がある）フィルムに塗布するための方法は、公知の任意の方法を用いることができる。例えば、リバースロールコート法、グラビアコート法、キスコート法、ダイコーター法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、ワイヤーバーコート法、パイプドクター法、含浸コート法、カーテンコート法、などが挙げられる。これらの方法を単独で、あるいは組み合わせて塗布する。

[0085] 本発明において、ポリエステルフィルム上に離型層を設ける方法としては、溶媒、粒子、樹脂を含有する塗布液をポリエステルフィルムに塗布、乾燥する方法が挙げられる。溶媒として、トルエン等の有機溶剤、水、あるいは水と水溶性の有機溶剤の混合系が挙げられるが、好ましくは、環境問題の点から水単独あるいは水に水溶性の有機溶剤を混合した所謂水系の溶媒が好ましい。

- [0086] 離型塗工液の固形分濃度はバインダー樹脂の種類や溶媒の種類などにもよるが、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。塗布液の固形分濃度は35質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以下である。なお、離型塗工液を離型塗布液と記載する場合がある。
- [0087] 塗布後の乾燥温度についても、バインダー樹脂の種類、溶媒の種類、架橋剤の有無、固形分濃度などにもよるが、70℃以上であることが好ましく、250℃以下であることが好ましい。
- [0088] インラインコートの場合は縦方向の延伸前の未延伸フィルムに塗工しても、縦方向の延伸後で横方向の延伸前の一軸延伸フィルムに塗工しても良い。縦方向の延伸前に塗工する場合にはロール延伸前に乾燥工程を設けることが好ましい。横方向の延伸前の一軸延伸フィルムに塗工する場合はテンター内でのフィルム加熱工程で乾燥工程を兼ねることが出来るので、必ずしも別途乾燥工程を設ける必要はない。なお、同時二軸延伸する場合も同様である。
- [0089] 離型層の膜厚は0.001 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは0.01 μm 以上であり、さらに好ましくは0.02 μm 以上であり、特に好ましくは0.03 μm 以上である。離型層の膜厚が0.001 μm 以上であると、塗布膜の造膜性が維持され、均一な塗布膜が得られるため好ましい。
- [0090] 離型層の膜厚は2 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは1 μm 以下であり、さらに好ましくは0.8 μm 以下であり、特に好ましくは0.5 μm 以下である。塗布層の膜厚が2 μm 以下であると、ブロッキングが生じるおそれがなく好ましい。
- [0091] 基材ポリエステルフィルムの両面の表面粗さが異なる場合はいずれの面に離型層を積層しても構わないが、得られる離型面の表面粗さがより平滑になることから基材の平滑な面に離型層を積層することが好ましい。
- [0092] 離型層を形成させたフィルム外表面（ポリエステルフィルムと接していない塗布フィルム全体の離型層表面）は、その上で塗布、成型するシートに欠

陥を発生させないために、平坦であることが望ましく、領域表面平均粗さ（ S_a ）が5 nm以下かつ最大突起高さ（ P ）が50 nm以下であることが好ましい。さらには領域表面平均粗さ5 nm以下かつ最大突起高さ40 nm以下がより好ましい。領域表面粗さが5 nm以下、且つ、最大突起高さが50 nm以下であれば、シート形成時に、ピンホールなどの欠点の発生がなく、歩留まりが良好で好ましい。領域表面平均粗さ（ S_a ）は小さいほど好ましいと言えるが、0.1 nm以上であっても構わず、0.3 nm以上であっても構わない。最大突起高さ（ P ）も小さいほど好ましいと言えるが、1 nm以上でも構わず、3 nm以上であっても構わない。

一実施態様において、領域表面平均粗さ4.4 nm未満かつ最大突起高さ40 nm以下であり、例えば、4 nm以下かつ最大突起高さ40 nm以下である。

[0093] 離型層の表面自由エネルギーは、 45 mJ/m^2 以下であることが好ましく、 35 mJ/m^2 以下であることがより好ましい。離型層の表面自由エネルギーが、 45 mJ/m^2 以下となることで、シートの剥離力が軽くなるため好ましい。離型層の表面自由エネルギーは、 20 mJ/m^2 以上であることが好ましく、 25 mJ/m^2 以上であることがより好ましい。離型層の表面自由エネルギーが、 20 mJ/m^2 以上となることで、シートの剥離力が軽くなりすぎず、スラリーや樹脂溶解液のハジキが発生しにくく好ましい。

[0094] （セラミックグリーンシートとセラミックコンデンサ）

一般に、積層セラミックコンデンサは、直方体状のセラミック素体を有する。セラミック素体の内部には、第1の内部電極と第2の内部電極とが厚み方向に沿って交互に設けられている。第1の内部電極は、セラミック素体の第1の端面に露出している。第1の端面の上には第1の外部電極が設けられている。第1の内部電極は、第1の端面において第1の外部電極と電氣的に接続されている。第2の内部電極は、セラミック素体の第2の端面に露出している。第2の端面の上には第2の外部電極が設けられている。第2の内部電極は、第2の端面において第2の外部電極と電氣的に接続されている。

[0095] 本発明の離型フィルムは、このような積層セラミックコンデンサを製造するために特に好適に用いられる。例えば、以下のようにして製造される。まず、本発明の離型フィルムをキャリアフィルムとして用い、セラミック素体を構成するためのセラミックスラリーを塗布、乾燥させる。塗布、乾燥したセラミックグリーンシートの上に、第1又は第2の内部電極を構成するための導電層を印刷する。セラミックグリーンシート、第1の内部電極を構成するための導電層が印刷されたセラミックグリーンシート及び第2の内部電極を構成するための導電層が印刷されたセラミックグリーンシートを適宜積層し、プレスすることにより、マザー積層体を得る。マザー積層体を複数に分断し、生のセラミック素体を作製する。生のセラミック素体を焼成することによりセラミック素体を得る。その後、第1及び第2の外部電極を形成することにより積層セラミックコンデンサを完成させることができる。

実施例

[0096] 次に、実施例、比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は当然以下の実施例に限定されるものではない。また、本発明で用いた評価方法は以下の通りである。

[0097] (NMR測定)

アクリル樹脂（例えば、アクリルポリオール）中に導入された共重合成分の比率は、核磁気共鳴分光法（ ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR：Varian Unity 400、Agilent社製）を用いて確認した。測定は、合成したアクリル樹脂（アクリルポリオール）中の溶媒を真空乾燥機にて除去した後、乾固物を重クロロフォルムに溶解させて行った。得られたNMRスペクトルから、各基の部位に帰属される化学シフト δ (ppm)のピークを同定した。得られた各ピークの積分強度を求め、各基の部位の水素数と積分強度から、アクリル樹脂（アクリルポリオール）に導入された共重合成分の組成比率 (mol%)を確認した。

[0098] (T_gの確認)

上記NMR測定で求めた共重合成分の組成比率と、前記したFoxの式か

ら各アクリル樹脂（アクリルポリオール）のT_gを求めた。

[0099] （延伸適性）

アクリル樹脂（アクリルポリオール）自体の延伸適性を評価するため、合成したアクリル樹脂（アクリルポリオール）（１）～（５）を、固形分濃度が１２質量％となるように、イソプロパノール３０質量％と水７０質量％の混合溶媒（２５℃）中に投入して、アクリル樹脂（アクリルポリオール）単体の溶解液を調製した後、縦延伸のみを行ったポリエステルフィルムの表面に、溶解液をメイヤーバー＃５で塗布した。次いで、塗布層（厚み６．５μm）を形成したフィルムサンプルを、温度６０℃に設定した熱風循環オープン中に３０秒間静置した後、フィルムサンプルをオープンから取り出してプレ乾燥を行った。次いで、サンプルを手廻し延伸装置（東洋紡エンジニアリング社製）にセットして、１００℃の熱風循環オープン中に入れ、ゆっくりと延伸操作を行った。延伸前の長さの４倍の長さになるまで延伸操作を行い、延伸装置を熱風循環オープンから取り出した。その後、延伸後の塗膜を光学顕微鏡（倍率：２００倍）にて観察し、下記の基準に従って、延伸によるクラッキングの有無を判断した。

○：クラックが全く見られない。

△：クラックがやや見られる（１本～４本）。

×：５本以上のクラック、もしくは全面にクラックが見られる。

[0100] （酸価の測定）

サンプル約０．２gを枝付き三角フラスコ内に精秤し（A（g））、ベンジルアルコール１０m lを加え、窒素雰囲気下で２３０℃のヒーターにて１５分加熱し樹脂を溶解した。室温まで放冷後、ベンジルアルコール１０m l、クロロフォルム２０m l、フェノールフタレイン溶液数滴を加え、０．０２規定のKOH溶液にて滴定した（滴定量＝B（m l）、KOH溶液の力価＝p）。ブランク測定を同様に行い（滴定量＝C（m l））、以下の式に従って算出した。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = (B - C) \times 0.02 \times 56.11 \times p \div A$$

[0101] (オキサゾリン基を有する樹脂のオキサゾリン基の定量)

オキサゾリン基を有する樹脂を凍結乾燥し、核磁気共鳴分析計 (NMR) (ヴァリアン社製「ジェミニー 200」) を用いた ^1H -NMR 分析から、オキサゾリン基に由来する吸収ピーク強度と、その他のモノマーに由来する吸収ピーク強度とを求め、そのピーク強度からオキサゾリン基量 (mmol/g) を算出した。

[0102] (塗布フィルム及び未塗布の基材フィルムの表面特性)

非接触表面形状計測システム (VertScan R550H-M100) を用いて、下記の条件で測定した値である。領域表面平均粗さ (S_a) は 5 回測定の平均値を採用し、最大突起高さ (P) は 5 回測定の最大値を採用した。

(測定条件)

- ・測定モード: WAVE モード
- ・対物レンズ: 50 倍
- ・0.5×Tube レンズ
- ・測定面積 $187 \times 139 \mu\text{m}$ (S_a , P 測定)

[0103] (表面自由エネルギー)

25℃、50%RH の条件下で接触角計 (協和界面科学株式会社製: 全自動接触角計 DM-701) を用いて離型フィルムの離型面に水 (液滴量 $1.8 \mu\text{L}$)、ジヨードメタン (液滴量 $0.9 \mu\text{L}$)、エチレングリコール (液滴量 $0.9 \mu\text{L}$) の液滴を作製しその接触角を測定した。接触角は、各液を離型フィルムに滴下後 10 秒後の接触角を採用した。前記方法で得られた、水、ジヨードメタン、エチレングリコールの接触角データを「北崎一畑」理論より計算し離型フィルムの表面自由エネルギーの分散成分 γ_{sd} 、極性成分 γ_{sp} 、水素結合成分 γ_{sh} を求め、各成分を合計したものを表面自由エネルギー γ_s とした。本計算には、本接触角計ソフトウェア (FAMAS) 内の計算ソフトを用いて行った。

[0104] (セラミックスラリーのピンホール評価)

下記、材料からなる組成物を攪拌混合し、ビーズミルを用いて直径0.5 mmのジルコニアビーズで60分間分散し、セラミックスラリーを得た。

トルエン 38.3質量部

エタノール 38.3質量部

チタン酸バリウム（富士チタン社製 HPBT-1） 64.8質量部

ポリビニルブチラル（積水化学社製 エスレックBM-S） 6.5質量部

DOP（フタル酸ジオクチル） 3.3質量部

次いで得られた離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のスラリーが1 μm になるように塗工し90℃で1分乾燥することで、セラミックグリーンシートを成型した。次いで、成型したセラミックグリーンシート付き離型フィルムから離型フィルムを剥離し、セラミックグリーンシートを得た。得られたセラミックグリーンシートのフィルム幅方向の中央領域において25 cm^2 の範囲でセラミックスラリーの塗布面の反対面から光を当て、光が透過して見えるピンホールの発生状況を観察し、下記基準で目視判定した。

○：ピンホールの発生なし

△：ピンホールの発生がほぼなし

×：ピンホールの発生が多数あり

[0105]（セラミックグリーンシートの剥離性評価）

前記セラミックスラリーの塗工性評価と同様にして乾燥後のセラミックシートが0.8 μm の厚みになるように塗布し60℃で1分乾燥しセラミックグリーンシートを離型フィルム上に成型した。得られたセラミックグリーンシート付き離型フィルムを、除電機（キーエンス社製、SJ-F020）を用いて除電した後に剥離試験機（協和界面科学社製、VPA-3）を用いて、剥離角度90度、剥離温度25℃、剥離速度10 m/min で剥離した。剥離する向きとしては、剥離試験機付属のSUS板上に両面接着テープ（日東電工社製、No. 535A）を貼りつけ、その上にセラミックグリーンシ

ート側を両面テープと接着する形で離型フィルムを固定し、離型フィルム側を引っ張る形で剥離した。得られた測定値のうち、剥離距離20mm～70mmの剥離力の平均値を算出し、その値を剥離力とした。測定は計5回実施し、その剥離力の平均値の値を採用し、評価を行った。得られた剥離力の数値から下記の基準で判定した。

○：3.5mN/mm以下

△：3.5mN/mmより大きく、6.0mN/mm以下

×：6.0mN/mmより大きい

[0106] (樹脂シートのピンホール評価)

以下の方法を用いて、樹脂シート成型用の樹脂溶液を3種類作成した。

(樹脂シート(1))

環状オレフィン樹脂 (ARTON (登録商標) G7810/JSR社製、固形分100質量%) 0.5質量部を、トルエン80質量部、テトラヒドロフラン20質量部に溶解させて樹脂溶液(1)を作成した。

離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のシートが0.5μmになるように塗工し100℃で1分乾燥することで、環状オレフィン樹脂シートを成型した。次いで、成型した環状オレフィン樹脂シート付き離型フィルムから離型フィルムを剥離し、環状オレフィン樹脂シート(1)を得た。

(樹脂シート(2))

イオン交換樹脂 (20% Nafion (登録商標) 20Dispersion Solution DE2021 CS type、和光純薬工業社製、固形分20質量%) を10質量部、水10質量部、イソプロピルアルコールを、20質量部を混ぜ、樹脂溶液(2)を作成した。離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のシートが0.5μmになるように塗工し100℃で1分乾燥することで、イオン交換樹脂シートを成型した。次いで、成型したイオン交換樹脂シート付き離型フィルムから離型フィルムを剥離し、イオン交換樹脂シート(2)を得た。

(樹脂シート(3))

紫外線硬化性樹脂（ウレタンアクリレート、製品名：8 U X - 0 1 5 A、大成ファインケミカル社製、固形分100質量%）20質量部、メチルエチルケトン40質量部、イソプロピルアルコール39質量部、光ラジカル開始剤（イルガキュア（登録商標）907、BASF社製）1質量部を混合し樹脂溶液(3)を作成した。離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のシートが1.0 μm になるように塗工し90℃で15秒乾燥後、高圧水銀ランプを用いて300 mJ/cm^2 となるように紫外線を照射することで紫外線硬化樹脂シートを成型した。次いで、成型した紫外線硬化樹脂シート付き離型フィルムから離型フィルムを剥離し、紫外線硬化樹脂シート(3)を得た。

得られた樹脂シート3種類全てにおいて以下の方法で評価した。

得られた樹脂シートのフィルム幅方向の中央領域において25 cm^2 の範囲で樹脂スラリーの塗布面の反対面から光を当て、光が透過して見えるピンホールの発生状況を観察し、下記基準で目視判定した。

○：ピンホールの発生なし

△：ピンホールの発生がほぼなし

×：ピンホールの発生が多数あり

[0107]（ポリエチレンテレフタレートベレット（PET（I））の調製）

エステル化反応装置として、攪拌装置、分縮器、原料仕込口及び生成物取出口を有する3段の完全混合槽よりなる連続エステル化反応装置を用いた。TPA（テレフタル酸）を2トン/時とし、EG（エチレングリコール）をTPA1モルに対して2モルとし、三酸化アンチモンを生成PETに対してSb原子が160 ppm となる量とし、これらのスラリーをエステル化反応装置の第1エステル化反応缶に連続供給し、常圧にて平均滞留時間4時間、255℃で反応させた。次いで、第1エステル化反応缶内の反応生成物を連続的に系外に取り出して第2エステル化反応缶に供給し、第2エステル化反応缶内に第1エステル化反応缶から留去されるEGを生成PETに対して8質量%供給し、さらに、生成PETに対してMg原子が65 ppm となる量

の酢酸マグネシウム四水塩を含むEG溶液と、生成PETに対してP原子が40ppmのとなる量のTMPA（リン酸トリメチル）を含むEG溶液を添加し、常圧にて平均滞留時間1時間、260℃で反応させた。次いで、第2エステル化反応缶の反応生成物を連続的に系外に取り出して第3エステル化反応缶に供給し、高圧分散機（日本精機社製）を用いて39MPa（400kg/cm²）の圧力で平均処理回数5パスの分散処理をした平均粒径が0.9μmの多孔質コロイダルシリカ0.2質量%と、ポリアクリル酸のアンモニウム塩を炭酸カルシウムあたり1質量%付着させた平均粒径が0.6μmの合成炭酸カルシウム0.4質量%とを、それぞれ10%のEGスラリーとして添加しながら、常圧にて平均滞留時間0.5時間、260℃で反応させた。第3エステル化反応缶内で生成したエステル化反応生成物を3段の連続重縮合反応装置に連続的に供給して重縮合を行い、95%カット径が20μmのステンレススチール繊維を焼結したフィルターで濾過を行ってから、限外濾過を行って水中に押出し、冷却後にチップ状にカットして、固有粘度0.60dl/gのPETチップを得た（以後、PET（I）と略す）。PETチップ中の滑剤含有量は0.6質量%であった。

[0108]（ポリエチレンテレフタレートペレット（PET（II））の調製）

一方、上記PET（I）チップの製造において、炭酸カルシウム、シリカ等の粒子を全く含有しない固有粘度0.62dl/gのPETチップを得た（以後、PET（II）と略す。）。

[0109]（ポリエチレンテレフタレートペレット（PET（III））の調製）

一方、上記PET（I）チップの製造において、炭酸カルシウム、シリカ等の粒子を平均粒径が0.2μmの多孔質コロイダルシリカと平均粒径が0.1μmの合成炭酸カルシウムに変更した以外は同様にして、固有粘度0.62dl/gのPETチップを得た（以後、PET（III）と略す。）。

[0110]（アクリル樹脂（アクリルポリオール）A-1の製造）

攪拌機、還流式冷却器、温度計および窒素吹き込み管を備えた4つ口フラスコに、メチルメタクリレート（MMA）103質量部、ステアリルメタク

リレート (SMA) 173質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 100質量部、メタクリル酸 (MAA) 22質量部およびイソプロピルアルコール (IPA) 929質量部を仕込み、攪拌を行いながら80℃までフラスコ内を昇温した。フラスコ内を80℃に維持したまま3時間の攪拌を行い、その後、2, 2-アゾビス-2-メチル-N-2-ヒドロキシエチルプロピオンアミドを0.5質量部フラスコに添加した。フラスコ内を120℃に昇温しながら窒素置換を行った後、120℃で混合物を2時間攪拌した。

次いで、120℃で1.5 kPaの減圧操作を行い、未反応の原材料と溶媒を除去し、アクリル樹脂 (アクリルポリオール) を得た。フラスコ内を大気圧に戻して室温まで冷却し、IPA水溶液 (水含量50質量%) 1592質量部を添加混合した。その後、攪拌しながら滴下ロートを用いて、アンモニアを加え、溶液のpHが5.5~7.5の範囲になるまでアクリル樹脂 (アクリルポリオール) の中和処理を行い、固形分濃度が20質量%のアクリル樹脂 (アクリルポリオール) (A-1) を得た。アクリル樹脂 (アクリルポリオール) (A-1) のNMR測定による組成比率、Tg、延伸適性、酸価を表1に併記した。

[0111] (アクリル樹脂 (アクリルポリオール) (A-2) ~ (A-6) の製造)

表1に示したように、MMA、SMA、HEMA、MAA、仕込み時IPA、希釈時IPA水溶液の量を変更した以外はアクリル樹脂 (アクリルポリオール) 1の製造と同様にして、固形分濃度が20質量%のアクリルポリオール ((A-2) ~ (A-6)) を得た。

アクリル樹脂 (アクリルポリオール) (A-2) ~ (A-6) のNMR測定による組成比率、Tg、延伸適性、酸価を表1に併記した。なお、組成比率は、各々MMAをn1 (単位)、SMAをn2 (単位)、HEMAをn3 (単位)、MAAをn4 (単位) として表した。

[0112]

[0113] (オキサゾリン系架橋剤C-1の製造)

攪拌機、還流冷却器、窒素導入管および温度計を備えたフラスコに、イソプロピルアルコール460.6部を仕込み、緩やかに窒素ガスを流しながら80℃に加熱した。そこへ予め調製しておいたメタクリル酸メチル126部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン210部およびメトキシポリエチレングリコールアクリレート84部からなる単量体混合物と、重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(日本ヒドラジン工業株式会社製「ABN-E」)21部およびイソプロピルアルコール189部からなる開始剤溶液を、それぞれ滴下漏斗から2時間かけて滴下して反応させ、滴下終了後も引き続き5時間反応させた。反応中は窒素ガスを流し続け、フラスコ内の温度を80±1℃に保った。その後、反応液を冷却し、固形分濃度10%のオキサゾリン基を有する樹脂(C-1)を得た。得られたオキサゾリン基を有する樹脂(C-1)のオキサゾリン基量は7.7 mmol/gであり、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)により測定した数平均分子量は40000であった。

[0114] (オキサゾリン系架橋剤C-2の製造)

上記オキサゾリン基を有する樹脂(C-1)の合成と同様の方法で、組成(オキサゾリン基量および分子量)の異なる固形分濃度25%のオキサゾリン基を有する樹脂(C-2)を得た。得られたオキサゾリン基を有する樹脂(C-2)のオキサゾリン基量は4.3 mmol/gであり、GPCにより測定した数平均分子量は20000であった。

[0115] (カルボジイミド架橋剤D-1の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネート168質量部とポリエチレングリコールモノメチルエーテル(M400、平均分子量400)220質量部を仕込み、120℃で1時間、攪拌し、更に4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート26質量部とカルボジイミド化触媒として3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド3.8質量部(全イソシアネートに対し2質量%)を加

え、窒素気流下 185℃で更に5時間攪拌した。反応液の赤外スペクトルを測定し、波長 2200～2300 cm⁻¹の吸収が消失したことを確認した。60℃まで放冷し、イオン交換水を567質量部加え、固形分40質量%のカルボジイミド水溶性樹脂(D-1)を得た。

[0116] (イソシアネート架橋剤E-1の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコにヘキサメチレンジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネート化合物(旭化成ケミカルズ製、デュラネートTPA)100質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート55質量部、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(平均分子量750)30質量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃で4時間保持した。その後、反応液温度を50℃に下げ、メチルエチルケトオキシム47質量部を滴下した。反応液の赤外スペクトルを測定し、イソシアネート基の吸収が消失したことを確認し、固形分75質量%のブロックポリイソシアネート水分散液(E-1)を得た。

[0117] (シリカ粒子F-1)

コロイダルシリカ(日産化学製、商品名スノーテックスXL、平均粒径40nm、固形分濃度40質量%)

[0118] (実施例1)

(離型塗工液1の調整)

下記の組成の離型塗工液1を調整した。

(離型塗工液1)

水

48.01質量部

イソプロピルアルコール

25.95質量部

アクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-1(固形分濃度20質量%)

14.00質量部

オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)

12.00 質量部

添加剤 G-1

0.04 質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0119] (ポリエステルフィルムの製造)

PET チップを乾燥後、285℃で溶融し、別個の溶融押出し機押出機により290℃で溶融し、95%カット径が15 μmのステンレススチール繊維を焼結したフィルターと、95%カット径が15 μmのステンレススチール粒子を焼結したフィルターの2段の濾過を行って、フィードブロック内で合流して、PET (I) を表面層 B (反離型面側層)、PET (II) を表面層 A (離型面側層) となるように積層し、シート状に45 m/分のスピードで押出 (キャスト) し、静電密着法により30℃のキャストドラム上に静電密着・冷却させ、未延伸ポリエチレンテレフタレートシートを得た。層比率は各押出機の吐出量計算で PET (I) / (II) = 60 質量% / 40 質量% となるように調整した。

次いで、この未延伸シートを赤外線ヒーターで加熱した後、ロール温度 80℃でロール間のスピード差により縦方向に3.5倍延伸した。

[0120] 次いで、上記離型塗工液をバーコーターでPETフィルムの表面層 A に塗布した後、80℃で15秒間乾燥した。なお、最終延伸、乾燥後の塗布量が0.07 μm になるように調整した。引続いてテンターで、150℃で幅方向に4.0倍に延伸し、フィルムの幅方向の長さを固定した状態で、230℃で4秒間加熱し、さらに170℃で3%の幅方向の弛緩処理を行ない、厚さ31 μmのインライン離型コーティングポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの表面層 B (反離型面側) の Sa は 28 nm、P は 754 nm であった。ここで、離型層を含まないPET基材をZとする。得られたPET基材の固有粘度は0.59 dl/g であった。また離型層を含まないP

E T 基材の表面層 A の S a は 1 n m、P は 1 6 n m であった。

[0121] (実施例 2)

離型塗工液 1 を、下記の離型塗工液 2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液 2)

水

5 4 . 0 3 質量部

イソプロピルアルコール

2 3 . 9 3 質量部

アクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A - 1 (固形分濃度 2 0 質量%)

1 8 . 0 0 質量部

オキサゾリン系架橋剤 C - 1 (固形分濃度 1 0 質量%)

4 . 0 0 質量部

添加剤 G - 1

0 . 0 4 質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、6 7 A d d i t i v e、固形分濃度 1 0 0 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0122] (実施例 3)

離型塗工液 1 を、下記の離型塗工液 3 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液 3)

水

5 1 . 0 1 質量部

イソプロピルアルコール

2 4 . 9 5 質量部

アクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A - 1 (固形分濃度 2 0 質量%)

16.00質量部

オキサゾリン系架橋剤C-1（固形分濃度10質量%）

8.00質量部

添加剤G-1

0.04質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度100質量%、東レ・ダウコーニング社製）

[0123]（実施例4）

離型塗工液1を、下記の離型塗工液4に変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

（離型塗工液4）

水

41.99質量部

イソプロピルアルコール

27.97質量部

アクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-1（固形分濃度20質量%）

10.00質量部

オキサゾリン系架橋剤C-1（固形分濃度10質量%）

20.00質量部

添加剤G-1

0.04質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度100質量%、東レ・ダウコーニング社製）

[0124]（実施例5）

実施例1で使用した離型塗工液1中のアクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-1（固形分濃度20質量%）をアクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-2（固形分濃度20質量%）に変更した以外は、実施例1と同

様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0125] (実施例 6)

実施例 1 で使用した離型塗工液 1 中の架橋剤をオキサゾリン系架橋剤 C-2 (固形分濃度 25 質量%) に変更した離型塗工液 6 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液 6)

水

55.23 質量部 イソプロピルアルコール

25.93 質量部

アクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A-1 (固形分濃度 20 質量%)

14.00 質量部

オキサゾリン系架橋剤 C-2 (固形分濃度 25 質量%)

4.80 質量部

添加剤 G-1

0.04 質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0126] (実施例 7)

実施例 1 で使用した離型塗工液 1 中のアクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A-2 (固形分濃度 20 質量%) に変更し、かつ架橋剤をオキサゾリン系架橋剤 C-2 (固形分濃度 25 質量%) に変更した離型塗工液 7 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液 7)

水

55.23 質量部

イソプロピルアルコール

25.93質量部

アクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-2（固形分濃度20質量%）

14.00質量部

オキサゾリン系架橋剤C-2（固形分濃度25質量%）

4.80質量部

添加剤G-1

0.04質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度100質量%、東レ・ダウコーニング社製）

[0127]（実施例8）

実施例1で使用した離型塗工液1中の架橋剤をカルボジイミド系架橋剤D-1（固形分濃度40質量%）に変更した離型塗工液8を使用した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

（離型塗工液8）

水

56.63質量部

イソプロピルアルコール

26.97質量部

アクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-1（固形分濃度20質量%）

12.00質量部

カルボジイミド系架橋剤D-1（固形分濃度40質量%）

4.00質量部

添加剤G-1

0.04質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度100質量%、東レ・ダウコーニング社製）

[0128]（実施例9）

離型塗工液 1 を下記の離型塗工液 9 に変更した以外は、実施例 1 と同様に
して離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液 9)

水

47.51 質量部

イソプロピルアルコール

25.95 質量部

アクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A-1 (固形分濃度 20 質量%
)

14.00 質量部

オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)

12.00 質量部

シリカ粒子 F-1

0.50 質量部

(平均粒径 40 nm、固形分濃度 40 質量%)

添加剤 G-1

0.04 質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固
形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0129] (実施例 10)

離型塗工液 1 を下記の離型塗工液 10 に変更した以外は、実施例 1 と同様
にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液 10)

水

47.01 質量部

イソプロピルアルコール

25.95 質量部

アクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A-1 (固形分濃度 20 質量%)

)

14.00質量部

オキサゾリン系架橋剤C-1 (固形分濃度10質量%)

12.00質量部

シリカ粒子F-1

1.00質量部

(平均粒径40nm、固形分濃度40質量%)

添加剤G-1

0.04質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度100質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0130] (実施例11)

実施例1で使用した離型塗工液1中の添加剤をポリエステル変性ポリジメチルシロキサンG-2 (固形分濃度25質量%)に変更した離型塗工液11を使用した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液11)

水

47.90質量部

イソプロピルアルコール

25.93質量部

アクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A-1 (固形分濃度20質量%)

)

14.00質量部 オキサゾリン系架橋剤C-1 (固形分濃度10質量%)

12.00質量部

添加剤G-2

0.17質量部

(ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、BYK-315N、固形分濃度25質量%、ビックケミー・ジャパン社製)

[0131] (実施例12)

実施例1で使用した離型塗工液1中の添加剤を長鎖アルキル系添加剤G-1(固形分濃度15質量%)に変更した離型塗工液12を使用した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液12)

水

47.80質量部

イソプロピルアルコール

25.93質量部

アクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-1(固形分濃度20質量%) 14.00質量部

オキサゾリン系架橋剤C-1(固形分濃度10質量%)

12.00質量部

添加剤H-1

0.27質量部

(ピーロイル(登録商標)406、固形分濃度15質量%、ライオン・スペシャリティ・ケミカル社製)

[0132] (実施例13)

実施例1で使用した離型塗工液1中の添加剤を含まない下記の離型塗工液13を使用した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液13)

水

48.05質量部

イソプロピルアルコール

25.95質量部

アクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-1（固形分濃度20質量%）

14.00質量部

オキサゾリン系架橋剤C-1（固形分濃度10質量%）

12.00質量部

[0133]（実施例14）

離型層厚みが0.035 μ mとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0134]（実施例15）

離型層厚みが0.100 μ mとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0135]（実施例16）

離型層厚みが0.140 μ mとなるように変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0136]（実施例17）

実施例1で使用した離型塗工液1中のアクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-1（固形分濃度20質量%）をアクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-4（固形分濃度20質量%）に変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0137]（実施例18）

実施例1で使用した離型塗工液1中のアクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-1（固形分濃度20質量%）をアクリル樹脂（アクリルポリオール樹脂）A-5（固形分濃度20質量%）に変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0138]（実施例19）

PET基材の表面層AのPET（II）をPET（III）に変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

ここで、離型層を含まないPET基材をYとする。得られたPET基材の

固有粘度は0.59 dl/gであった。また離型層を積層する前のPET基材Yの表面層AのSaは10nm、Pは130nmであった。

[0139] (実施例20)

離型塗工液1を、下記の離型塗工液16に変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液16)

水

47.85質量部

イソプロピルアルコール

25.95質量部

アクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-1(固形分濃度20質量%)

14.00質量部

オキサゾリン系架橋剤C-1(固形分濃度10質量%)

12.00質量部

添加剤G-1

0.20質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度100質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0140] (実施例21)

実施例1で使用した離型塗工液1中のアクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-1(固形分濃度20質量%)をアクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-6(固形分濃度20質量%)に変更した(離型塗工液17)を用いた以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0141] (比較例1)

離型塗工液1を下記の離型塗工液18に変更した以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液18)

水

76.76質量部

イソプロピルアルコール

19.19質量部

硬化型シリコーン水系エマルジョンB-1

4.01質量部

(信越シリコーン社製、固形分濃度40%、KM3951)

白金系触媒B-2

0.04質量部

(信越シリコーン社製、CAT-PM-10A)

[0142] (比較例2)

実施例1で使用した離型塗工液1中のアクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-1(固形分濃度20質量%)をアクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-3(固形分濃度20質量%)に変更し離型塗工液19を用いた以外は、実施例1と同様にして離型ポリエステルフィルムを得た。

[0143] (比較例3)

離型塗工液1を、下記の離型塗工液20に変更した以外は、実施例1と同様にしてポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液20)

水

58.30質量部

イソプロピルアルコール

25.95質量部

アクリル樹脂(アクリルポリオール樹脂)A-1(固形分濃度20質量%)

14.00質量部

イソシアネート架橋剤E-1(固形分濃度75質量%)

1.72質量部

界面活性剤 G-1

0.04 質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0144] (比較例 4)

離型塗工液 1 を、下記の離型塗工液 2 1 に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステルフィルムを得た。

(離型塗工液 2 1)

水

57.04 質量部

イソプロピルアルコール

22.93 質量部

アクリル樹脂 (アクリルポリオール樹脂) A-1 (固形分濃度 20 質量%)

20.00 質量部

界面活性剤 G-1

0.04 質量部

(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0145] 各実施例及び比較例の評価結果を表 2 に示す。

[0146]

[表2]

PET 基材	(組成比率は、各々の固形分の質量部で表示)										離型層					セラミック グリーン シート	樹脂 シート
	塗布液	樹脂		架橋剤 または 触媒	樹脂/ 架橋剤 または 触媒 比率	粒子	粒子 比率 (質量 部)	添加剤	添加剤 比率 (質量部)	セラミック 剥離力 (mN/mm)	セラミック 剥離力 判定	領域表面 平均粗さ Sa (nm)	最大突 起高さ P (nm)	離型 層厚み (nm)	表面自 由 エネルギー γ_s (mJ/m ²)	ピン ホール	ピン ホール
		種	SMA比率 mol%														
実施例1	Z	1	A-1	20	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	1.9	0.9	35.4	70	34.5	○	○
実施例2	Z	2	A-1	20	C-1	90/10	-	-	G-1	1.0	5.4	0.9	35.6	70	32.3	○	○
実施例3	Z	3	A-1	20	C-1	80/20	-	-	G-1	1.0	2.5	0.9	35.9	70	33.5	○	○
実施例4	Z	4	A-1	20	C-1	50/50	-	-	G-1	1.0	2.0	0.9	34.7	70	33.7	○	○
実施例5	Z	5	A-2	10	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	3.2	0.9	34.2	70	39.6	○	○
実施例6	Z	6	A-1	20	C-2	70/30	-	-	G-1	1.0	2.5	0.9	34.5	70	32.9	○	○
実施例7	Z	7	A-2	10	C-2	70/30	-	-	G-1	1.0	4.3	0.9	34.6	70	38.5	○	○
実施例8	Z	8	A-1	20	D-1	60/40	-	-	G-1	1.0	3.5	0.9	37.8	70	35.8	○	○
実施例9	Z	9	A-1	20	C-1	70/30	F-1	5	G-1	1.0	1.7	0.9	46.0	70	36.8	○	○
実施例10	Z	10	A-1	20	C-1	70/30	F-1	10	G-1	1.0	1.7	0.9	48.2	70	34.8	○	○
実施例11	Z	11	A-1	20	C-1	70/30	-	-	G-2	1.0	2.0	0.9	35.4	70	34.7	○	○
実施例12	Z	12	A-1	20	C-1	70/30	-	-	H-1	1.0	1.9	0.9	38.6	70	33.2	○	○
実施例13	Z	13	A-1	20	C-1	70/30	-	-	-	-	2.1	0.9	36.3	70	35.7	○	○
実施例14	Z	14	A-1	20	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	2.0	0.8	30.1	35	35.5	○	○
実施例15	Z	15	A-1	20	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	2.0	0.9	38.2	100	34.1	○	○
実施例16	Z	16	A-1	20	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	2.0	0.9	39.4	140	35.1	○	○
実施例17	Z	17	A-4	20	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	1.9	0.9	70.0	70	34.6	△	△
実施例18	Z	18	A-5	50	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	5.1	0.9	34.7	70	31.2	○	○
実施例19	Y	19	A-1	20	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	1.9	0.9	152.0	70	34.5	△	△
実施例20	Z	20	A-1	20	C-1	70/30	-	-	G-1	5.0	2.1	0.9	35.5	70	34.5	○	○
実施例21	Z	21	A-6	30	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	1.7	0.9	36.7	70	34.5	○	○
比較例1	Z	18	B-1	0	B-2	98/2	-	-	-	-	1.7	0.9	48.2	70	18.0	x	x
比較例2	Z	19	A-3	0	C-1	70/30	-	-	G-1	1.0	10.5	x	32.8	70	63.2	x	x
比較例3	Z	20	A-1	20	E-1	70/30	-	-	G-1	1.0	8.5	x	37.2	70	34.3	x	x
比較例4	Z	21	A-1	20	-	100/0	-	-	G-1	1.0	測定不可	x	35.6	70	31.5	x	x

[0147] 上記表 2 において、離型塗工液中の樹脂、架橋剤、粒子、添加剤について、各々の組成を固形分の質量部として記載しており、離型塗工液中に存在する樹脂、架橋剤、粒子、添加剤の固形分の質量部の総和が離型層の全固形分の質量部となり、樹脂、架橋剤、粒子、添加剤について、各々の固形分の質量部を離型層の全固形分の質量部で除して、樹脂、架橋剤、粒子、添加剤の離型層中の全固形文中の質量百分率を求めることができる。

[0148] 実施例 1 ～ 2 1 においては、インラインコーティングにより製造コストを抑え作製することが可能で、成型されるシートをさらに薄膜化させた場合においても良好なシート用スラリーや樹脂溶解液の濡れ性、及び適度なシート剥離力を示した。一方、比較例 1 においては、シートをさらに薄膜化させた場合にシート用スラリーや樹脂溶解液の濡れ性が悪く、ピンホールが発生した。比較例 2 においては、アクリル樹脂に長鎖アルキル成分を含有しないため、表面自由エネルギーが大きくなり、シート剥離力が大きくなった。シート剥離力が重いため、剥離時にシートにピンホールが発生した。比較例 3, 4 においてはオキサゾリン系架橋剤またはカルボジイミド系架橋剤を使用していないため塗膜の硬化が不十分であり、シート剥離力が大きくなった。シート剥離力が重いため、剥離時にシートにピンホールが発生した。

産業上の利用可能性

[0149] 本発明によれば、製造コストを抑え作製することが可能で、シートをさらに薄膜化させた場合においても良好なシート用スラリー及び樹脂溶解液の濡れ性、並びに適度なシート剥離力をすべて具備させることができる離型フィルムを製造することができる。