

明 細 書

発明の名称： 離型フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、離型フィルム及びその製造方法に関する。

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。

剥離されるシートとしては、セラミックグリーンシート、粒子と樹脂を含有するシート、樹脂シートなどが挙げられる。

[0003] 例えば、特許文献1には、最外層上に、シリコーンを塗布して得られる層を有する離型ポリエステルフィルム。離型ポリエステルフィルムが開示されている。

また、特許文献2には、支持基材と、中間層と、離型層を有する離型フィルムであって、離型層がシリコーン系樹脂とセルロース誘導体を含む離型層用塗料組成物の硬化物からなる離型フィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-30343号公報

特許文献2：特開2019-147274号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1および2に示す離型フィルムでは、離型層の主成分にシリコーン系樹脂等を含むため、離型層の表面自由エネルギーが低くなる傾向がある。

また、近年、セラミックグリーンシートの更なる薄膜化が要求されている。例えば、セラミックグリーンシートの製造に、このような離型フィルムを用いると、スラリー、樹脂溶解液等の「ハジキ」が生じるおそれがあり、得

られるセラミックグリーンシート等にピンホールの発生が生じるおそれがあった。、

- [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、例えばセラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して優れた濡れ性を示すことができ、その上、得られるセラミックグリーンシート等に対するピンホールの発生を抑制することである。また、本発明は、良好な離型性を有し、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等に対する更なる薄膜化を可能とする離型フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] ここで、従来技術において示される離型フィルムは、離型層の主成分にシリコン系化合物を用いるため、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等をはじく傾向がある。このため、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等の「ハジキ」が生じると、形成されるセラミックグリーンシートなどの膜厚が均一とならず、ピンホールを生じるおそれがあった。特に、これらシートの薄膜化が要求されている技術分野においては、シートの薄膜化だけでなく、高い要求特性を満たさなければならない。このため、「ハジキ」により生じ得る種々の課題の解決が求められている。

- [0008] 一方、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対する「ハジキ」を抑制するために濡れ性の向上を試みると、得られたセラミックグリーンシートの剥離力が大きくなり、剥離時にセラミックグリーンシートが破損するおそれもあった。

特に、シートの薄膜化が要求されている技術分野においては、得られたシートなどの剥離時に、シートが破損する可能性が高く、このような問題を解決することが求められている。

- [0009] このように、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対する濡れ性の向上と、形成されたシートの剥離性と間では、トレードオフの関係が生じており、特に、セラミックグリーンシート等の薄膜化を目指す技

術分野においては、これらの課題を共に解決することが要求されている。

本願発明者らは、このような課題を解決すべく、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等に対するピンホールの抑制と、剥離時のシート及び樹脂薄膜等の破損を大きく低減するだけでなく、得られるセラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の更なる薄膜化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。

[0010] 上記課題を解決するために、本発明の一態様では、

[1] 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する離型フィルムであって、

離型層は、離型層形成用組成物が硬化されてなる層であり、

離型層形成用組成物は、アクリル樹脂を含有し、

アクリル樹脂の水酸基価は、 150 mg KOH/g 以上 450 mg KOH/g 以下であり、

アクリル樹脂は、

第1のアクリルモノマーとして、水酸基を有するアクリルモノマー、

第2のアクリルモノマーとして、カルボキシル基を有するアクリルモノマー、

第3のアクリルモノマーとして、長鎖アルキル基を有するアクリルモノマー、及び

第4のアクリルモノマーとして、第1～第3のアクリルモノマー以外のラジカル重合性ア

クリルモノマーからなる群から選択される2種以上のアクリルモノマーを共重合されてな

る樹脂である、離型フィルムが提供される。

[2] 一態様において、離型層形成用組成物は、更に、オキサゾリン系架橋剤を含み、アクリル樹脂の水酸基価が 190 mg KOH/g 以上 450 mg KOH/g 以下である。

[3] 一態様において、離型層における、ポリエステルフィルムとは反対側

の面における表面自由エネルギーが、 30 mJ/m^2 以上である。

[4] 一態様において、アクリル樹脂の酸価が 20 mg KOH/g 以上 300 mg KOH/g 以下である。

[5] 一態様において、アクリル樹脂のガラス転移温度 (T_g) が、 40°C 以上 110°C 以下である。

[6] 一態様において、アクリル樹脂は、共重合成分として、第2のアクリルモノマーであるカルボキシル基を有するアクリルモノマーを含み、アクリル樹脂中における前記共重合成分の全量 $100 \text{ mol}\%$ に対し、第2のアクリルモノマーの組成比率が $0.1 \text{ mol}\%$ 以上 $35 \text{ mol}\%$ 以下である。

[7] 一態様において、アクリル樹脂は、共重合成分として、第1のアクリルモノマーである水酸基を有するアクリルモノマーを含み、アクリル樹脂中における共重合成分の全量 $100 \text{ mol}\%$ に対し、第1のアクリルモノマーの組成比率が、 $25 \text{ mol}\%$ 以上 $95 \text{ mol}\%$ 以下である。

[8] 一態様において、アクリル樹脂は、共重合成分として、第1のアクリルモノマーである水酸基を有するアクリルモノマーを含み、更にアクリル樹脂は、共重合成分として、第2のアクリルモノマーであるカルボキシル基を有するアクリルモノマーを含み、

第1のアクリルモノマーの組成比率と第2のアクリルモノマーの組成比率との関係が、

$$\left(\frac{\text{第1のアクリルモノマーの組成比率}}{\text{第2のアクリルモノマーの組成比率}} \right) \geq 1.5$$

で示される。

[9] 一態様において、オキサゾリン系架橋剤がオキサゾリン基を $3.0 \sim 9.0 \text{ mmol/g}$ 含む。

[10] 一態様において、離型層の厚みが $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下である。

[11] 一態様において、離型フィルムは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。

〔12〕別の態様において、本発明は、本明細書に記載の離型フィルムの製造方法を提供する。一態様において、本発明の製造方法は、離型層形成用組成物を未延伸フィルムまたは一軸延伸フィルムに塗工すること、

離型層形成用組成物の塗工後に、未延伸の状態で、又は少なくとも一軸方向に延伸後、 $80^{\circ}\text{C}\sim 270^{\circ}\text{C}$ で熱セットすることを含む。

〔13〕一態様において、離型フィルムの製造方法は、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。

〔14〕一態様において、本発明は、本明細書に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム、または、本明細書に記載の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を提供する。

〔15〕一態様において、製造するセラミックグリーンシートの厚みが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下である。

〔16〕一態様において、本発明は、本明細書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を提供する。

発明の効果

〔0011〕 本発明に係る離型フィルムは、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対する濡れ性を向上でき、その上、剥離時のシート及び樹脂薄膜等の破損を大きく低減できる。また、本発明に係る離型フィルムは、得られるセラミックグリーンシート、樹脂薄膜等のピンホールの発生を抑制でき、均一な膜厚を提供でき、更なる薄膜化を達成できる。

発明を実施するための形態

〔0012〕 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係る離型フィルムは、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する離型フィルムであって、

離型層は、離型層形成用組成物が硬化されてなる層であり、

離型層形成用組成物は、アクリル樹脂を含有し、

アクリル樹脂の水酸基価は、 150 mg KOH/g 以上 450 mg KOH/g 以下であり、

アクリル樹脂は、

第1のアクリルモノマーとして、水酸基を有するアクリルモノマー、

第2のアクリルモノマーとして、カルボキシル基を有するアクリルモノマー

、

第3のアクリルモノマーとして、長鎖アルキル基を有するアクリルモノマー

、及び

第4のアクリルモノマーとして、前記第1～第3のアクリルモノマー以外のラジカル重合性アクリルモノマーからなる群から選択される2種以上のアクリルモノマーを共重合されてなる樹脂である、離型フィルムである。

[0013] 本発明の離型フィルムであれば、例えば、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して良好な濡れ性を示すことができ、ハジキを抑制できる。

その上、得られるセラミックグリーンシート等に対するピンホールの発生を抑制できる。

更に、本発明に係る離型フィルムであれば、ハジキを抑制しながらも適度な剥離性を有することができる。このため、得られたセラミックグリーンシート、樹脂薄膜等を離型フィルムから剥離する際に、破損することを抑制できる。

また、本発明の離型フィルムであれば、要求されるセラミックグリーンシート、樹脂薄膜を均一な膜厚で形成でき、薄膜化も達成できる。

その上、本発明に係る離型フィルムであれば、インラインコーティング法により製造することも可能であり、製造コストを抑えることが可能である。

また、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の廃棄ロスを低減でき、環境への負荷を低減に寄与できる。

本発明の離型フィルムは、特に、セラミックグリーンシート製造用の離型フィルムに使用できる。アクリル樹脂の水酸基価が上記範囲内であり、アク

リル樹脂が特定のアクリルモノマーを共重合されてなる樹脂であることにより、セラミックグリーンシート用のスラリーに対して、優れた濡れ性を示すことができ、要求されるセラミックグリーンシートを均一な膜厚で形成でき、かつ、薄膜化も達成できる。

[0014] (ポリエステルフィルム)

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直接又は他の層を介して離型層を有する離型フィルムであり、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望ましい。ポリエステルフィルムを有することで、離型層の硬度が適度に高くなり、良好な剥離力を得ることができる。

[0015] 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使用されているポリエステルであってよく、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。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90mol%以上、より好ましくは95mol%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。例えば、離型層の硬度を高くでき、高い平滑性に寄与でき、その上、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。

[0016] 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。

[0017] 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、フィルム状に押し出し、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。

本発明においてポリエステルフィルムの製造工程内で、離型層形成用組成物を塗布することができ、所謂、インラインコート法を用いることが好ましい。もちろん、ポリエステルフィルムを製造後、離型層を形成するオフラインコート法を用いて離型フィルムを製造してもよい。

[0018] 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、横おのおのの方向に1～8倍、特に2～6倍の延伸をすることが好ましい。例えば、 80°C 以上 200°C 以下の温度で延伸できる。

[0019] 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、フィルム生産時や離型層の加工工程、シート成型の時に、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。

[0020] 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

ても構わない。例えば、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、離型層形成用組成物を塗布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。

[0021] 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（S_a）は、10nm以下が好ましい。表面層AのS_a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。

表面層Aの領域表面平均粗さ（S_a）は小さいほど好ましいと言える。例えば、0.1nm以上であって構わない。

一態様において、表面層Aの領域表面平均粗さ（S_a）は、0.1nm以上7nm以下であってよく、例えば、0.1nm以上5nm以下であってよい。このような範囲内であることにより、超薄層シートの成型時にピンホールなどの発生をより効果的に抑制できる。

[0022] 離型層を含まない表面層Aの最大突起高さ（P）は、例えば、1nm以上130nm以下であり、3nm以上80nm以下であってよく、5nm以上40nm以下であってよい。表面層Aの最大突起高さ（P）がこのような範囲内であることで、本発明に係る離型フィルムは、より高い平滑性を有する離型層を有することができる。

また、例えば、表面層Aの最大突起高さ（P）は、7nm以上25nm以下であってよい。表面層Aの最大突起高さ（P）がこのような範囲であるこ

とにより、本発明に係る離型層も好ましい領域表面平均粗さ（S_a）及び最大突起高さ（P）を有することができ、高い平滑性を有する離型フィルムを得ることができる。更に、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜などの薄膜化にも寄与し得る。

[0023] 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、アンカーコート層は、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（S_a）が前記範囲に入ることが好ましい。また、最大突起高さ（P）についても、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、原料樹脂、フィルムの製造工程におけるライン及び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。

[0024] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層形成用組成物を塗布する面の反対面を形成する表面層Bは、フィルムの滑り性を良好に保つこと、空気の抜けやすさを向上させる等の観点から、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。

[0025] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層形成用組成物を塗布する面の反対面を形成する表面層Bは、フィルムの滑り性の向上、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（S a）は、1～40 nmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、5～35 nmの範囲である。S aが1 nm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、S aが40 nm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。

[0026] 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。

[0027] 上記表面層Bに添加する粒子の平均粒子径は、0.1 μ m以上2.0 μ m以下が好ましく、0.5 μ m以上1.0 μ m以下が特に好ましい。粒子の平均粒子径が0.1 μ 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 μ 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。

[0028] 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。

[0029] 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1～40nm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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] また、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、ペットボトルの再生原料を使用することができる。本発明においては、このようなフィルム屑、ペットボトルの再生原料を使用することができるため、環境負荷を大きく低減できる。その上、フィルム屑、ペットボトルの再生原料を含む態様においても、フィルムの滑り性の向上、空気の抜けやすさを保つことができ、領域表面平均粗さ（ S_a ）を所望の範囲に設定することができる。

例えば、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、様々な用途において使用されたポリエステルフィルムを、適切に回収、処理し、再利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。

[0033] また、塗布する離型層形成用組成物などの密着性を向上させるため、及び、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。

[0034] (離型層形成用組成物)

本発明の離型フィルムは、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する。離型層は、離型層形成用組成物が硬化されてなる層であり、本発明に係る離型層形成用組成物は、アクリル樹脂を含み、一態様において、更にオキサゾリン系架橋剤を含む。

[0035] (離型層形成用組成物中のバインダー樹脂)

本発明における離型層形成用組成物は、バインダー樹脂としてアクリル樹脂を含む。本発明に係るアクリル樹脂の水酸基価は、 150 mg KOH/g 以上 450 mg KOH/g 以下である。

離型層に含まれるアクリル樹脂の水酸基価がこのような範囲内であることにより、本発明の離型シートは、高硬度の離型層を有することができ、例えば、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等に対する良好な離型性を示すことができる。その上、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して良好な濡れ性を有することができる。また、ピンホールの発生を抑制できることに加え、得られるセラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の薄膜化に寄与できる。本発明は、このようなアクリル樹脂を含むことで、特に、セラミックグリーンシート用のスラリーに対する上記効果をより良好に発揮でき、セラミックグリーンシートを製造するための離型シートに適している。

アクリル樹脂の水酸基価はより好ましくは 190 mg KOH/g 以上、例えば 210 mg KOH/g 以上であってよい。

[0036] 一態様において、アクリル樹脂の水酸基価は 220 mg KOH/g 以上であり、例えば、 250 mg KOH/g を超え、更に好ましくは 255 mg KOH/g 以上である。

また、アクリル樹脂の水酸基価は 270 mg KOH/g 以上、例えば、 280 mg KOH/g 以上であってもよく、 280 mg KOH/g 以上が好まし

い。

アクリル樹脂の水酸基価が 220 mg KOH/g 以上であれば、本発明の離型シートは、より高硬度の離型層を有することができ、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等に対する更に良好な離型性を示すことができる。その上、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して更に良好な濡れ性を有することができる。

また、ピンホールの発生を抑制できることに加え、得られるセラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の薄膜化に寄与できる。

例えば、本発明に係る離型層形成用組成物は、一態様において、更にオキサゾリン系架橋剤を含むことができる。このような態様においても、アクリル樹脂の水酸基価は上記範囲内であることができる。離型層形成用組成物がオキサゾリン系架橋剤を含むことにより、本発明に係るアクリル樹脂と、オキサゾリン系架橋剤との反応性が向上され好ましい。一態様において、アクリル樹脂の水酸基価が 250 mg KOH/g を超えることで、反応性が向上し、より高硬度の離型層が得られる。また、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して良好な濡れ性を示すことができ、ハジキを抑制できる。その上、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の剥離時に軽剥離化も達成できる。その結果、例えば、厚さ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシートを良好に形成でき、更に、良好に剥離でき、好ましい。

[0037] アクリル樹脂の水酸基価は 450 mg KOH/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 400 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 350 mg KOH/g 以下である。アクリル樹脂の水酸基価が 450 mg KOH/g 以下であれば、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して良好な濡れ性を示すことができ、ハジキを抑制できる。その上、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の剥離時に軽剥離化も達成できる。

一態様において、離型層形成用組成物中に粒子が含まれる場合、含まれる粒子がアクリル樹脂の水酸基等と相互作用を引き起こしにくいと考えられ、粒子が均一に分散され好ましい。

例えば、本発明に係る離型層形成用組成物が、本発明の範囲内に含まれるアクリル樹脂を複数種有する場合、水酸基価はこれら複数種のアクリル樹脂の平均値である。

[0038] 本発明に係るアクリル樹脂は、

第1のアクリルモノマーとして、水酸基を有するアクリルモノマー、

第2のアクリルモノマーとして、カルボキシル基を有するアクリルモノマー

、

第3のアクリルモノマーとして、長鎖アルキル基を有するアクリルモノマー

、及び

第4のアクリルモノマーとして、前記第1～第3のアクリルモノマー以外の

、ラジカル重合性アクリルモノマーからなる群から選択される2種以上のアクリルモノマーを共重合されてなる樹脂である。

[0039] (第1のアクリルモノマー)

一態様において、アクリル樹脂は、共重合成分として、第1のアクリルモノマーとしての、水酸基を有するアクリルモノマーを含む。アクリル樹脂中における共重合成分の全量100mol%に対し、第1のアクリルモノマーの組成比率は、例えば、25mol%以上95mol%以下であり、40mol%以上、例えば40mol%超であり、95mol%以下であることが好ましい。

第1のアクリルモノマーの組成比率が25mol%以上であると、高硬度の離型層を得ることができ、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の剥離時における軽剥離化に寄与できる。また、例えば、本明細に記載の実質的に無機粒子を含まない表面層Aを有する離型フィルムにおいては、離型層はより高い平滑性を示すことができ、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の薄膜化に寄与できる。

一態様において、第1のアクリルモノマーの組成比率が上記範囲内であり、離型層形成用組成物が、更にオキサゾリン系架橋剤を含むことで、本発明に係るアクリル樹脂と、オキサゾリン系架橋剤との反応性が向上され好まし

い。反応性の向上により、高硬度の離型層を得ることができ、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の剥離時における軽剥離化に更に効果的に寄与できる。

一方、95mol%以下であると、離型層形成用組成物中に粒子が含まれる場合、含まれる粒子がアクリル樹脂の水酸基と極端な相互作用を引き起こすことを抑制でき、粒子を均一に分散でき好ましい。

[0040] 第1のアクリルモノマーとしての、水酸基を有するアクリルモノマーは、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。

[0041] （第2のアクリルモノマー）

一態様において、アクリル樹脂は、共重合成分として、第2のアクリルモノマーとしての、カルボキシル基を有するアクリルモノマーを含む。第2のアクリルモノマー、特に、カルボキシル基を有することで、架橋剤との架橋構造を良好に形成でき、更に、本発明におけるアクリル樹脂に水溶性を付与することが可能となる。第2のアクリルモノマーの例として、（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。

[0042] アクリル樹脂中における共重合成分の全量100mol%に対し、第2のアクリルモノマーの組成比率は、例えば、0.1mol%以上35mol%以下である。

アクリル樹脂中における共重合成分の全量100mol%に対し、第2のアクリルモノマーの組成比率は、0.1mol%以上20mol%以下である

ことが好ましい。より好ましくは1 mol %以上15 mol %以下である。0.1 mol %以上であると、離型層形成用組成物は架橋構造を形成しやすく、及び水溶性を付与できる。また、35 mol %以下であると、得られる離型層の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、インラインコーティング等の塗布工程における延伸適正が良好であり好ましい。

[0043] 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、離型層形成用組成物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 mol %～95 mol %であることが好ましく、より好ましくは40 mol %～90 mol %である。中和率が30 mol %以上の場合、アクリル樹脂の水溶性が十分であり、離型層形成用組成物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 mol %以下であると、水溶性が高すぎず、離型層形成用組成物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。

[0044] アクリル樹脂は、共重合成分として、第1のアクリルモノマーとしての、水酸基を有するアクリルモノマーを含み、更にアクリル樹脂は、共重合成分として、第2のアクリルモノマーとしての、カルボキシル基を有するアクリルモノマーを含む。この態様において、第1のアクリルモノマーの組成比率と第2のアクリルモノマーの組成比率との関係は、(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) $\geq$ 1.5であることが好ましい。例えば、(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) $\geq$ 3.0で示される。より好ましくは(第1

のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率)
≥ 6.0で示される。

(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) ≥ 1.5であることにより、セラミックグリーンシートの軽剥離を可能にし、更に、セラミックグリーンシート形成用スラリーのハジキを良好に抑制できる。

また、(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) ≥ 3.0の範囲であれば、剥離力を更に軽剥離にできる。(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) ≥ 6.0の範囲であれば、より薄膜な0.2 μmのセラミックシートを用いても軽剥離、ピンホールの発生を抑制できる。

[0045] 一態様において、第1のアクリルモノマーの組成比率と第2のアクリルモノマーの組成比率との関係は、(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) ≤ 20であり、例えば、(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) ≤ 12であり、(第1のアクリルモノマーの組成比率) / (第2のアクリルモノマーの組成比率) ≤ 11.5である。

このような関係を有することにより、良好な剥離力を有し、ハジキを良好に抑制でき、例えば、セラミックグリーンシート、樹脂シートのピンホールの発生を抑制できる。

更に、より薄膜な0.2 μmのセラミックシートを用いても軽剥離が可能であり、ピンホールの発生を抑制できる。

[0046] (第3のアクリルモノマー)

一態様において、アクリル樹脂は、共重合成分として、第3のアクリルモノマーとしての、長鎖アルキル基を有するアクリルモノマーを含む。長鎖アルキル基を有することで、剥離力をより軽剥離にすることができるため好ましい。長鎖アルキル基を導入した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のアルキル基を有するものが好ましく、より好ましく

は12～22のアルキル基、さらに好ましくは16～20のアルキル基を有する。

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。中でも入手しやすいことやコスト、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。

[0047] アクリル樹脂中における共重合成分の全量100mol%に対し、第3のアクリルモノマーの組成比率は、例えば40mol%以下である。

アクリル樹脂中における共重合成分の全量100mol%に対し、第3のアクリルモノマーの組成比率は、25mol%以下であることが好ましい。より好ましくは1mol%以上20mol%以下である。第3のアクリルモノマーの組成比率がこのような範囲内であることにより、離型層の表面自由エネルギーが低くなりすぎず、濡れ性が低下しないため好ましい。また長鎖アルキル基は0mol%でも構わない。

[0048] (第4のアクリルモノマー)

一態様において、アクリル樹脂は、共重合成分として、第4のアクリルモノマーとしての前記第1～第3のアクリルモノマー以外のラジカル重合性アクリルモノマーを含む。

第4のモノマーとして、例えば、(メタ)アクリル系モノマー、非アクリル系ビニルモノマーが挙げられる。(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。

本発明に係るアクリル樹脂は、例えば、このようなモノマーを共重成分として含むことで、アクリル樹脂のガラス転移温度 (T_g) を所望の範囲の調整できる。また、離型層形成用組成物を塗工した後の延伸工程等において、塗膜 (離型層) にクラックが生じることをより効果的に抑制でき、離型フィルムを均一に延伸できる。

[0049] 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。

[0050] 第4のアクリルモノマーは、本発明に係る第1のアクリルモノマー、第2のアクリルモノマー及び第3のアクリル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。

[0051] [数1]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \cdots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

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)

[0052] アクリル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は 40°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 45°C 以上、更に好ましくは 50°C 以上である。アクリル樹脂のガラス転移温度が 40°C 以上であると、離型層の硬度が適度に高くなり好ましい。

[0053] アクリル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は 110°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 105°C 以下、更に好ましくは 100°C 以下である。アクリル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は 80°C 以下であってもよい。

アクリル樹脂のガラス転移温度が 110°C 以下であると、離型層形成用組成物を塗工した後の延伸工程で、塗膜にクラックが発生することを効果的に抑制でき、均一に延伸できるため好ましい。

[0054] アクリル樹脂の酸価は 20 mg KOH/g 以上であることが好ましく、例えば、 20 mg KOH/g を超え、より好ましくは 40 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 20 mg KOH/g 以上であれば、例えば、オキサゾリン架橋剤、カルボジイミド架橋剤等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。

[0055] アクリル樹脂の酸価は 300 mg KOH/g 以下であることが好ましく、より好ましくは 250 mg KOH/g 以下、例えば、 250 mg KOH/g 未満であり、更に好ましくは 200 mg KOH/g 以下である。アクリル樹脂の酸価が 300 mg KOH/g 以下であれば、離型フィルムを延伸した際にクラックが入らず好ましい。例えば、オキサゾリン架橋剤との架橋密度が高くなりすぎず、良好に離型フィルムを延伸できる。

またアクリル樹脂の酸価が 300 mg KOH/g 以下であれば、離型層形成用組成物中に粒子が含まれる場合、含まれる粒子がアクリル樹脂の、例えば、カルボキシル基と極端に相互作用を引き起こさず、均一に分散され好ましい。本発明であれば、粒子の分散性が良好であると離型面に粗大な突起が発生することを抑制でき、シートのピンホールが発生しにくいため好ましい。

。200mg KOH/g以下であれば、薄膜の0.2μmセラミックシートに対してもピンホールの発生を良好に抑制でき、更に好ましい。

- [0056] 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。
- [0057] 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。
- [0058] アクリル樹脂の質量平均分子量(Mw)は、10,000~200,000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がなく好ましい。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。
- [0059] 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。
- [0060] アクリル樹脂の離型層形成用組成物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。

[0061] (架橋剤)

本発明において、離型層形成用組成物中に架橋構造を形成させるために、離型層形成用組成物は架橋剤を含んでもよい。架橋剤として、例えば、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および／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、例えば、PET基材との密着性を向上させること、及びアクリル樹脂に含まれ得る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。一態様において、架橋剤として、オキサゾリン系架橋剤を含むことができる。

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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 架橋剤の離型層形成用組成物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、架橋する対象となり得るアクリル樹脂のカルボキシル基等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。

一態様において、離型層形成用組成物における架橋剤の含有量は、アクリル樹脂の含有量よりも少ないことが好ましい。

なお、上記全固形分とは、離型層形成用組成物に含まれる樹脂固形分と、必要に応じて添加される架橋剤の固形分と、必要により添加される触媒との合計が、100質量部となることを意味する。

[0069] (離型層形成用組成物中の粒子)

離型層形成用組成物は、滑剤粒子を含んでいてもよい。滑剤粒子を含むことで、シート剥離切っ掛け部の剥離力のコントロール、定常剥離時の剥離力のコントロール及び、離型層表面にすべり性を更に良好に付与できる。

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。

[0070] 粒子の平均粒径は１０ｎｍ以上であることが好ましく、より好ましくは２０ｎｍ以上であり、さらに好ましくは３０ｎｍ以上である。粒子の平均粒径は１０ｎｍ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。

[0071] 粒子の平均粒径は５００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは４００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは３００ｎｍ以下である。粒子の平均粒径が５００ｎｍ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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 粒子の離型層形成用組成物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。粒子の離型層形成用組成物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。例えば、離型層形成用組成物の全固形分に対する、粒子の比率は、0.5質量%以上であってもよい。

[0075] 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。

[0076] (添加剤)

本発明において、水酸基価が150mg KOH/gから450mg KOH/gであるアクリル樹脂を使用することで、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して良好な濡れ性を示すことができ、ハジキを抑制でき、その上、良好な離型性をバランスよく発現することができる。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。離型層形成用組成物中に含まれる添加剤としては、シリコーン系添加剤、オレフィン系、長鎖アルキル系、フッ素系などの非シリコーン系添加剤などを用いることができる。例えば、剥離性の観点からシリコー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ー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。

[0077] (離型層形成用組成物中のシリコーン系添加剤)

本発明において、離型層形成用組成物中に含まれるシリコーン系添加剤としては、分子内にシリコー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。例えば、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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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以下であると剥離性が良く好ましい。

[0082] （離型層形成用組成物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、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。ただし、この段落に記載のアクリル樹脂は、本発明に係る特定の水酸基価を有するアクリル樹脂以外のアクリル樹脂を意味する。

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。

例えば、離型層形成用組成物における主剤である、水酸基価が150mg KOH/gから450mg KOH/gであ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。

[0083] (離型層形成用組成物中のその他添加剤)

離型層形成用組成物中に他の機能性を付与するために、本発明の特徴を損なわない範囲、例えば、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。

[0084] 離型層形成用組成物には、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ー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形成用組成物に含有させることが好ましい。

[0085] 例えば、離型層形成用組成物の全固形分100質量%に対する、添加剤の比率は、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。

[0086] 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。

[0087] 塗布方法として塗布液を、例えば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。

[0088] 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、樹脂を含有する離型層形成用組成物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。

[0089] 溶媒を含む状態での離型層形成用組成物の固形分濃度は、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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。離型層の膜厚が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。

[0094] 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。

[0095] 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離型層表面）は、その上に塗布、成型されるシート、樹脂薄膜等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（Sa）が10 nm以下であり、かつ、最大突起高さ（P）が155 nm以下であることが好ましい。

離型層の外表面がこのような条件を満たすことで、ピンホールの発生を抑制できる傾向がある。

一態様において、領域表面平均粗さ（Sa）が5 nm以下であり、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以下であり、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以下であり、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を更に効果的に抑制でき、歩留まりが良好で好ましい。領域表面平均粗さ（Sa）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。

[0096] 離型層の表面自由エネルギーは、 30 mJ/m^2 以上であることが好ましく、より好ましくは 32 mJ/m^2 以上であり、さらに好ましくは、 35 mJ/m^2 以上である。

離型層の表面自由エネルギーが、 28 mJ/m^2 以上となることで、セラミックグリーンシート形成用のスラリー、樹脂溶解液等のハジキが発生しにくく好ましい。

更に、離型層の表面自由エネルギーが 35 mJ/m^2 を超え、例えば、 37 mJ/m^2 以上であることにより、良好な剥離性と、セラミックグリーンシート形成用のスラリー、樹脂溶解液等のハジキの抑制を、更にバランスよく示すことができる。

一態様において、離型層の表面自由エネルギーが、 45 mJ/m^2 以上であってよく、例えば 50 mJ/m^2 以上であり、例えば、 60 mJ/m^2 以上であってよい。

このような範囲内とすることで、セラミックグリーンシート形成用のスラリー、樹脂溶解液を、例えば0.2 μm の薄膜を形成するように塗工した際も、ハジキが発生しにくく、更に好ましい。また、得られるセラミックグリーンシート、樹脂薄膜のピンホール発生を効果的に抑制できる。

[0097] （離型フィルムの製造方法）

本発明の離型フィルムの製造方法は、離型層形成用組成物を未延伸のポリエステルフィルムまたは一軸延伸したポリエステルフィルムに塗工すること、

前記離型層形成用組成物の塗工後に、未延伸の状態で、又は少なくとも一軸方向に延伸後、 $80^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ で熱セットすることを含む。

[0098] （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。

[0099] 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。

[0100] 本発明の離型フィルムは、樹脂薄膜を成型する際に使用してもよい。例えば、樹脂薄膜（樹脂シートともいう）の例としては、環状オレフィンフィルム（シート）、イオン交換樹脂シート、紫外線硬化樹脂シート、ウレタンシート、高分子電解質膜、粘着シート、などを挙げることができる。

実施例

[0101] 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。

[0102] (NMR測定)

アクリル樹脂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 - N

MR、 ^{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、アクリル樹脂に導入された共重合成分の組成比率 (mol %) を確認した。

[0103] (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の T_g を求めた。

[0104] (延伸適性)

アクリル樹脂自体の延伸適性を評価するため、合成したアクリル樹脂 (A-1) ~ (A-11) 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上に、溶解液をメイヤーバー #5 で塗布した。次いで、塗布層 (厚み 6.5 μm) 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ブン中に 30 秒間静置した後、フィルムサンプルをオーブ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℃の熱風循環オーブン中に入れ、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ブンから取り出した。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。

[0105] (酸価、水酸基価)

酸価とは、試料1g中に含有されている遊離脂肪酸、樹脂酸の如き酸成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数である。測定方法は、JIS-K0070に準じて測定した。また、水酸基価とは試料1gをアセチル化した際に、水酸基価と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数である。測定方法はJIS-K0070に準じて測定した。

[0106] (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。

[0107] (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)

[0108] (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（液適量 $0.9\mu\text{L}$ ）、エチレングリコール（液適量 $0.9\mu\text{L}$ ）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。

[0109]（セラミックスラリーの塗工性評価）

下記、材料からなるスラリー組成物Ⅰを10分間攪拌混合し、ビーズミルを用いて直径 0.5mm のジルコニアビーズで10分間分散し1次分散体を得た。その後下記材料からなるスラリー組成物Ⅱを（スラリー組成物Ⅰ）：（スラリー組成物Ⅱ）＝3.4：1.0の比率になるように1次分散体に加え、ビーズミルを用いて直径 0.5mm のジルコニアビーズで10分間2次分散し、セラミックスラリーを得た。

（スラリー組成物Ⅰ）

トルエン	22
------	----

、3質量部

エタノール	18
-------	----

、3質量部

チタン酸バリウム(平均粒径 100nm)	57
--------------------------------	----

、5質量部

ホモゲノールL-18（花王社製）	1
------------------	---

、9質量部

（スラリー組成物Ⅱ）

トルエン	39
------	----

、6質量部

エタノール	39
-------	----

． 6 質量部

フタル酸ジオクチル 3

． 3 質量部

ポリビニルブチラール（積水化学社製 エスレック BM-S） 16

． 3 質量部

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルサルフェート 0.

5 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ーターを用いて乾燥後のセラミックグリーンシートが1.0 μm 、0.5 μm 、0.2 μm になるように塗工し60℃で1分乾燥後、以下の基準で塗工性を評価した。

なお、表3においては、単に「ハジキ」と記載されている。

◎：1.0 μm 、0.5 μm ともにハジキなどがなく塗工できている。更に、0.2 μm についてもハジキなどがなく塗工できている。

○：1.0 μm 、0.5 μm ともにハジキなどがなく塗工できている。

△：1.0 μm ではハジキなどがなく塗工できている。一方、0.5 μm では一部においてハジキが生じた

×：1.0 μm 、0.5 μm 、0.2 μm すべてハジキなどのシート欠陥が見られる。

[0110]（セラミックグリーンシートのピンホール評価）

前記セラミックスラリーの塗工性評価と同様にして離型フィルムの離型面に厚さ1.0 μm と0.2 μm の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

△：1.0 μm ではピンホールの発生なし、0.2 μm ではピンホールの発

生あり

× : 1.0 μm 、0.2 μm でピンホールの発生あり

[0111] (セラミックグリーンシートの剥離性評価)

下記、材料からなるスラリー組成物Ⅰを10分間攪拌混合し、ビーズミルを用いて直径0.5 mmのジルコニアビーズで10分間分散し1次分散体を得た。その後下記材料からなるスラリー組成物Ⅱを(スラリー組成物Ⅰ) : (スラリー組成物Ⅱ) = 3.4 : 1.0の比率になるように1次分散体に加え、ビーズミルを用いて直径0.5 mmのジルコニアビーズで10分間2次分散し、セラミックスラリーを得た。

(スラリー組成物Ⅰ)

トルエン	2.2
------	-----

. 3 質量部

エタノール	1.8
-------	-----

. 3 質量部

チタン酸バリウム(平均粒径100 nm)	5.7
----------------------	-----

. 5 質量部

ホモゲノール L-18 (花王社製)	1
--------------------	---

. 9 質量部

(スラリー組成物Ⅱ)

トルエン	3.9
------	-----

. 6 質量部

エタノール	3.9
-------	-----

. 6 質量部

フタル酸ジオクチル	3
-----------	---

. 3 質量部

ポリビニルブチラール (積水化学社製 エスレック BM-S)	1.6
--------------------------------	-----

. 3 質量部

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルサルフェート	0.
-----------------------------	----

5 質量部

[0112] 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ーケーターを用いて乾燥後のスラリーが $1.0\mu\text{m}$ の厚みになるように塗布し 60°C 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、S J - F O 2 0）を用いて除電した後に剥離試験機（協和界面科学社製、V P A - 3、ロードセル荷重 0.1N ）を用いて、剥離角度 90° 度、剥離温度 25°C 、剥離速度 $10\text{m}/\text{min}$ 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）を貼り付け、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 $20\text{mm}\sim 70\text{mm}$ 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。

◎： $0.5\text{mN}/\text{mm}$ 以上、 $1.0\text{mN}/\text{mm}$ 以下

○： $1.0\text{mN}/\text{mm}$ より大きく、 $2.0\text{mN}/\text{mm}$ 以下

△： $2.0\text{mN}/\text{mm}$ より大きく、 $2.5\text{mN}/\text{mm}$ 以下

×： $0.5\text{mN}/\text{mm}$ 未満または $2.5\text{mN}/\text{mm}$ より大きい

[0113] （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ーケーターを用いて乾燥後のシートが $0.5\mu\text{m}$ になるように塗工し 100°C 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。

[0114] (樹脂シート (2))

イオン交換樹脂 (20% Nafion (登録商標) 20Dispersion Solution DE2021 C S 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 $0.5 \mu\text{m}$ になるように塗工し 100°C 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。

[0115] (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: 8UX-015A、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 $1.0 \mu\text{m}$ になるように塗工し 90°C で 15 秒乾燥後、高圧水銀ランプを用いて $300 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 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。

○: いずれ樹脂シートにおいても、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

[0116] (ポリエチレンテレフタレートペレット (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TPA 1 mol に対して2 mol 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40 ppm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39 MPa（400 kg/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0.9 μm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0.6 μm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20 μm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0.60 dl/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。

[0117]（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 0.62 dl/g のPETチップを得た（以後、PET（II）と略す）。

[0118]（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 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質コロイダルシリカと平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 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 0.62 dl/g のPETチップを得た（以後、PET（III）と略す。）。

[0119]（アクリル樹脂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、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）8質量部、ステアリルメタクリレート（SMA）33質量部、メチルメタクリレート（MMA）3質量部、およびイソプロピルアルコール（IPA）336質量部を仕込み、攪拌を行いながら 80°C までフラスコ内を昇温した。フラスコ内を 80°C 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°C に昇温しながら窒素置換を行った後、 120°C で混合物を2時間攪拌した。

次いで、 120°C 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%）575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 $5.5\sim 7.5$ の範囲になるまでアクリル樹脂の中和処理を行い、固形分濃度が20質量%のアクリル樹脂（A-1）を得た。アクリル樹脂（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。

[0120]（アクリル樹脂（A-2）～（A-11）の製造）

表1に示したように、HEMA、MAA、SMA、MMA、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1の製造と同様にして、固形分濃度が20質量%のアクリル樹脂（A-2）～（A-11）

を得た。アクリル樹脂（A-2）～（A-11）のNMR測定による組成比率、T_g、延伸適性、酸価、水酸基価を表1に併記した。なお、組成比率は、各々HEMAをn1（単位）、MAAをn2（単位）、SMAをn3（単位）、MMAをn4（単位）として表した。

[0121] [表1A]

番号	アクリル樹脂							溶媒					
	n1		n2		n3		n4		中和剤	重合時		希釈時	
	材料	仕込部数 (質量部)	材料	仕込部数 (質量部)	材料	仕込部数 (質量部)	材料	仕込部数 (質量部)		材料	仕込部数 (質量部)	材料	仕込部数 (質量部)
A-1	HEMA	100	MAA	8	SMA	33	MMA	2	NH3	IPA	336	IPA 水溶液	575
A-2		100		9		0		31	NH3		327		560
A-3		100		13		52		46	NH3		493		846
A-4		100		13		87		10	NH3		490		841
A-5		100		7		0		1	NH3		251		430
A-6		100		6		152		0	NH3		600		1029
A-7		100		7		52		54	NH3		496		850
A-8		100		26		52		31	NH3		488		837
A-9		100		40		52		15	NH3		483		828
A-10		100		26		0		277	NH3		941		1614
A-11		0		10		42		100	NH3		353		605

MMA メチルメタクリレート

HEMAヒドロキシエチルメタクリレート

SMA ステアリルメタクリレート

MAA メタクリル酸

[0122] [表1B]

番号	アクリル樹脂中の 組成比率 (mol %)				アクリル モノマー 比率	諸物性			
	n1	n2	n3	n4		T _g (°C)	延伸 適性	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)
A-1	78	10	10	2	7.8	49	○	77	300
A-2	65	9	0	26	7.2	62	○	85	308
A-3	50	10	10	30	5.0	66	○	82	204
A-4	60	12	20	8	5.0	55	○	82	205
A-5	90	9	0	1	10.0	47	○	80	401
A-6	60	5	35	0	12.0	42	○	28	168
A-7	50	5	10	35	10.0	64	○	41	203
A-8	50	20	10	20	2.5	72	○	165	206
A-9	50	30	10	10	1.7	77	○	250	208
A-10	20	8	0	72	2.5	94	○	86	107
A-11	0	9	10	81	0.0	103	○	82	0

[0123] (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 $80 \pm 1^\circ\text{C}$ 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。

[0124] (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。

[0125] (シリカ粒子 D-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 40 nm、固形分濃度 40 質量%)

[0126] (添加剤 E-1)

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)

(添加剤 E-2)

オルフィン E1010 (固形分濃度 100 質量%、日信化学工業社製)

(添加剤 E-3)

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)

[0127] (実施例 1)

(離型層形成用組成物 1 の調整)

下記の組成の離型層形成用組成物 1 を調整した。

(離型層形成用組成物 1)

水	45.7
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	
アクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	
オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	12.0
0 質量部	
添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0128] (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 (キャスティング) し、静電密着法により30℃のキャスティング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。

[0129] 次いで、上記離型層形成用組成物をバーコーターで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0.5秒間加熱し、さらに230℃で10秒間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PET基材の表面層AのSaは1 nm、Pは16 nmであった。

[0130]（実施例2）

離型層形成用組成物1を、下記の離型層形成用組成物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。

（離型層形成用組成物2）

水	48.4
6質量部	
イソプロピルアルコール	27.5
0質量部	
アクリル樹脂A-1（固形分濃度20質量%）	16.0
0質量部	
オキサゾリン系架橋剤C-1（固形分濃度10質量%）	8.0
0質量部	
添加剤E-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、67 Additive、固形分濃度100質量%、東レ・ダウコーニング社製）

[0131]（実施例3）

離型層形成用組成物 1 を、下記の離型層形成用組成物 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。

(離型層形成用組成物 3)

水	40.3
9 質量部	
イソプロピルアルコール	29.5
7 質量部	
アクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%)	10.0
0 質量部	
オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	20.0
0 質量部	
添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0132] (実施例 4)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 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。

[0133] (実施例 5)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 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%) に変更した離型層形成用組成物 5 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。

(離型層形成用組成物 5)

水	52.9
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	

アクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	
オキサゾリン系架橋剤 C-2 (固形分濃度 25 質量%)	4.8
0 質量部	
添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)	

[0134] (実施例 6)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 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%) に変更した離型層形成用組成物 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。

(離型層形成用組成物 6)

水	52.9
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	
アクリル樹脂 A-2 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	
オキサゾリン系架橋剤 C-2 (固形分濃度 25 質量%)	4.8
0 質量部	
添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)	

[0135] (実施例 7)

離型層形成用組成物 1 を下記の離型層形成用組成物 7 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。

(離型層形成用組成物 7)

水	45.2
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	
アクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	
オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	12.0
0 質量部	
シリカ粒子 D-1	0.5
0 質量部	
(平均粒径 40 nm、固形分濃度 40 質量%)	
添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)	

[0136] (実施例 8)

離型層形成用組成物 1 を下記の離型層形成用組成物 8 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。

(離型層形成用組成物 8)

水	45.2
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	
アクリル樹脂 A-2 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	

オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	12.0
0 質量部	
シリカ粒子 D-1	0.5
0 質量部	
(平均粒径 40 nm、固形分濃度 40 質量%)	
添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)	

[0137] (実施例 9)

離型層形成用組成物 1 を下記の離型層形成用組成物 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。

(離型層形成用組成物 9)

水	44.7
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	
アクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	
オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	12.0
0 質量部	
シリカ粒子 D-1	1.0
0 質量部	
(平均粒径 40 nm、固形分濃度 40 質量%)	
添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)	

[0138] (実施例 10)

離型層形成用組成物 1 を下記の離型層形成用組成物 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。

(離型層形成用組成物 10)

水	44.7
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	
アクリル樹脂 A-2 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	
オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	12.0
0 質量部シリカ粒子 D-1	
	1.00 質量部

(平均粒径 40 nm、固形分濃度 40 質量%)

添加剤 E-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、67 Additive、固形分濃度 100 質量%、東レ・ダウコーニング社製)

[0139] (実施例 11)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 A-3 (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。

[0140] (実施例 12)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 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。

[0141] (実施例 13)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形

分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 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。

[0142] (実施例 14)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 A-6 (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。

[0143] (実施例 15)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 A-7 (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。

[0144] (実施例 16)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 A-8 (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。

[0145] (実施例 17)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中のアクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%) をアクリル樹脂 A-9 (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。

[0146] (実施例 18)

離型層形成用組成物 1 を、下記の離型層形成用組成物 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。

(離型層形成用組成物 18)

水	45.7
6 質量部	
イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	
アクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	

オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	12.0
0 質量部	

添加剤 E-2	0.0
4 質量部	

(オルフィン E1010、固形分濃度 100 質量%、日信化学工業社製)

[0147] (実施例 19)

離型層厚みが 0.035 μm 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。

[0148] (実施例 20)

離型層厚みが 0.100 μm 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。

[0149] (実施例 21)

離型層厚みが 0.140 μm 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。

[0150] (実施例 22)

実施例 1 で使用した離型層形成用組成物 1 中の添加剤を含まない下記の離型
層形成用組成物 20 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。

(離型層形成用組成物 20)

水	45.8
0 質量部	

イソプロピルアルコール	28.2
0 質量部	

アクリル樹脂 A-1 (固形分濃度 20 質量%)	14.0
0 質量部	

オキサゾリン系架橋剤 C-1 (固形分濃度 10 質量%)	12.0
0 質量部	

[0151] (実施例 23)

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0.59dl/gであった。また離型層を含まないPET基材Yの表面層AのSaは10nm、Pは130nmであった。

[0152] (比較例1)

離型層形成用組成物1を下記の離型層形成用組成物21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。

(離型層形成用組成物21)

水	76.7
6質量部	
イソプロピルアルコール	19.1
9質量部	
硬化型シリコーン水系エマルジョンB-1	4.0
1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(信越シリコーン社製、CAT-PM-10A)	0.0
4質量部	

[0153] (比較例2)

実施例1で使用した離型層形成用組成物1中のアクリル樹脂A-1(固形分濃度20質量%)をアクリル樹脂A-10(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。

[0154] (比較例3)

実施例1で使用した離型層形成用組成物1中のアクリル樹脂A-1(固形分濃度20質量%)をアクリル樹脂A-11(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。

[0155] 各実施例及び比較例の評価結果を表2及び表3に示す。

[0156]

[表2A]

	基材	離型層形成用組成物 (組成比率は、各々の固形分の質量部で表示)										
		組成物 番号	樹脂				架橋剤 又は 触媒	樹脂／架橋剤 又は触媒 比率(質量部)	粒子	粒子 比率 (質量 部)	添加剤	添加剤 比率 (質量部)
			種	SMA比率 mol%	酸価 mgKOH/g	水酸基価 mgKOH/g						
実施例1	Z	1	A-1	10	77	300	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例2	Z	2	A-1	10	77	300	C-1	80/20	—	—	E-1	1.0
実施例3	Z	3	A-1	10	77	300	C-1	50/50	—	—	E-1	1.0
実施例4	Z	4	A-2	0	85	308	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例5	Z	5	A-1	10	77	300	C-2	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例6	Z	6	A-2	0	85	308	C-2	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例7	Z	7	A-1	10	77	300	C-1	70/30	D-1	5	E-1	1.0
実施例8	Z	8	A-2	0	85	308	C-1	70/30	D-1	5	E-1	1.0
実施例9	Z	9	A-1	10	77	300	C-1	70/30	D-1	10	E-1	1.0
実施例10	Z	10	A-2	0	85	308	C-1	70/30	D-1	10	E-1	1.0
実施例11	Z	11	A-3	10	82	204	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例12	Z	12	A-4	20	82	205	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例13	Z	13	A-5	0	80	401	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例14	Z	14	A-6	35	28	168	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0

[0157] [表2B]

	基材	離型層形成用組成物 (組成比率は、各々の固形分の質量部で表示)										
		組成物 番号	種	樹脂			架橋剤 又は 触媒	樹脂／架橋剤 又は触媒 比率(質量部)	粒子	粒子 比率 (質量 部)	添加剤	添加剤 比率 (質量部)
				SMA比率 mol%	酸価 mgKOH/g	水酸基価 mgKOH/g						
実施例15	Z	15	A-7	10	41	203	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例16	Z	16	A-8	10	165	206	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例17	Z	17	A-9	10	250	208	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例18	Z	18	A-1	10	77	300	C-1	70/30	—	—	E-2	1.0
実施例19	Z	1	A-1	10	77	300	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例20	Z	1	A-1	10	77	300	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例21	Z	1	A-1	10	77	300	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
実施例22	Z	20	A-1	10	77	300	C-1	70/30	—	—	—	—
実施例23	Y	1	A-1	10	77	300	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
比較例1	Z	21	B-1	0	0	0	B-2	98/2	—	—	—	—
比較例2	Z	22	A-10	0	86	107	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0
比較例3	Z	23	A-11	10	82	0	C-1	70/30	—	—	E-1	1.0

[0158] [表3A]

	離型層評価						セラミックグリーンシート		樹脂シート
	セラミック剥離 力(mN/mm)	セラミック剥 離力判定	Sa (nm)	P (nm)	離型層厚み (nm)	γ_s (mJ/m ²)	ハジキ	ピン ホール	ピン ホール
実施例1	0.8	◎	0.7	13.7	70.0	40.3	○	○	○
実施例2	0.7	◎	0.7	15.6	70.0	37.6	○	○	○
実施例3	1.2	○	0.8	17.3	70.0	44.2	○	○	○
実施例4	1.1	○	1.2	33.4	70.0	69.7	◎	○	○
実施例5	1.0	◎	0.8	13.2	70.0	35.8	○	○	○
実施例6	1.2	○	1.4	35.6	70.0	63.2	◎	○	○
実施例7	0.7	◎	2.2	46.0	70.0	38.9	○	○	○
実施例8	1.1	○	2.3	44.7	70.0	68.5	◎	○	○
実施例9	0.7	◎	2.7	48.3	70.0	38.6	○	○	○
実施例10	1.2	○	2.9	45.5	70.0	68.3	◎	○	○
実施例11	1.3	○	0.9	12.4	70.0	39.0	○	○	○
実施例12	0.9	◎	0.9	14.5	70.0	33.3	△	○	○
実施例13	1.0	◎	1.4	36.2	70.0	71.9	◎	○	○
実施例14	1.2	○	0.8	13.6	70.0	32.3	△	○	○

[0159] [表3B]

	離型層評価						セラミックグリーンシート		樹脂シート
	セラミック剥離力(mN/mm)	セラミック剥離力判定	Sa (nm)	P (nm)	離型層厚み (nm)	γ_s (mJ/m ²)	ハジキ	ピンホール	ピンホール
実施例15	1.4	○	0.8	12.9	70.0	36.4	○	○	○
実施例16	1.0	◎	0.9	16.2	70.0	40.9	○	○	○
実施例17	1.1	○	0.8	13.8	70.0	41.5	○	△	△
実施例18	0.8	◎	0.8	12.5	70.0	42.3	○	○	○
実施例19	0.8	◎	0.8	16.2	35.0	39.8	○	○	○
実施例20	0.8	◎	0.8	12.3	100.0	42.1	○	○	○
実施例21	0.9	◎	0.8	11.2	140.0	43.0	○	○	○
実施例22	0.9	◎	0.8	13.2	70.0	39.9	○	○	○
実施例23	0.8	◎	10.5	152.0	70.0	40.3	○	△	△
比較例1	0.7	◎	0.9	48.2	70.0	18.0	×	×	×
比較例2	3.5	×	0.9	14.4	70.0	60.7	◎	×	×
比較例3	3.8	×	0.7	13.3	70.0	40.5	○	×	×

[0160] 上記表2、表3において、離型層形成用組成物中の樹脂、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、離型層形成用組成物中に存在する樹脂、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。

[0161] 実施例1～24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、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、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、本発明に係るアクリル樹脂を含まないため、シート用スラリー、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、3においては、アクリル樹脂の水酸基価が本発明の範囲より小さいため、例えば、オキサゾリンとの反応率が低くなり、シート剥離力が大きくなった。シート剥離力が大きいと、剥離時にシートにピンホールが発生した。

[0162] このように、本発明の離型フィルムであれば、例えば、セラミックグリーンシート用のスラリー、樹脂溶解液等に対して良好な濡れ性を示すことがで

き、ハジキを抑制できる。

その上、得られるセラミックグリーンシート等に対するピンホールの発生を抑制できる。

更に、本発明に係る離型フィルムであれば、ハジキを抑制しながらも適度な剥離性を有することができる。このため、得られたセラミックグリーンシート、樹脂薄膜等を離型フィルムから剥離する際に、破損することを抑制できる。

また、本発明の離型フィルムであれば、要求されるセラミックグリーンシート、樹脂薄膜等を従来よりも更に均一な膜厚で形成でき、薄膜化も達成できる。

その上、本発明に係る離型フィルムであれば、インラインコーティング法により製造することも可能であり、製造コストを抑えることが可能である。

また、セラミックグリーンシート、樹脂薄膜等の廃棄ロスを低減でき、環境への負荷を低減に寄与できる。

産業上の利用可能性

[0163] 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、樹脂溶解液の濡れ性、及び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。