

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。

背景技術

[0002] 従来、ポリエステルフィルムと離型層とを含む離型フィルムは、さまざまな用途で使用されている。たとえば、セラミックグリーンシートを成型するために使用されるだけでなく、たとえば、粘着シートやカバーフィルム、高分子膜、光学レンズの製造などでも使用されている。

[0003] 離型フィルムの用途に応じて、離型フィルムの離型層には、様々な樹脂が使用されているところ、軽剥離性が求められる用途の離型フィルムではシリコン樹脂が用いられることが多い。シリコン樹脂を用いた離型層、すなわちシリコン離型層は、たとえば、アルケニル基を有するシリコン樹脂と、ヒドロシリル基を有するシリコン架橋剤とを架橋させることで形成することができる。

[0004] シリコン離型層に、液状の流動物（たとえばセラミックスラリーや、高分子膜形成用の液状組成物）を塗工したとき、塗工された流動物の端が部分的に後退し、その結果、流動物の分布が不均一となる現象、つまりハジキが生じることがある。これに加えて、ピンホールが生じることもある。ハジキやピンホールは、歩留まりや不良率の悪化につながる。

[0005] ハジキの発生を抑制するために、主剤たるシリコン樹脂に代えて、それ以外の樹脂（たとえば、アルキド樹脂やアクリル樹脂など）を離型層に用いる離型フィルムが提案されているものの（特許文献1および2参照）、このような離型フィルムは剥離力が重くなる（すなわち剥離力が大きくなる）傾向があるため、このような離型フィルムは、用途の幅に限界があると言わざるを得ない。

[0006] いっぽう、特許文献3では、塗工されたセラミックスラリーの端が盛り上

がるという問題、つまりハジキに関する問題を解決するために、アルケニル基を有するフェニル変性ポリジメチルシロキサンを用いて形成したシリコーン離型層を含む離型フィルムが提案されているものの、アルケニル基を有するフェニル変性ポリジメチルシロキサンは、ポリジメチルシロキサンであるという意味においてその構造が限られるため、このフェニル変性ポリジメチルシロキサンによる剥離力の調整幅も限られる。これを踏まえると、離型フィルムの用途の幅にも限界があると言わざるを得ない。実際、特許文献3では、離型フィルムの用途は、セラミックグリーンシート成型に限られている。このような事情から、ハジキの発生を抑制することができる新たな手法が求められている。

[0007] ところで、ポリエステルフィルムと、ポリエステルフィルム上に設けられたシリコーン離型層とを有する離型フィルムにおいて、ポリエステルフィルムとシリコーン離型層との密着性が悪いと、シリコーン離型層を構成するシリコーンがポリエステルフィルムから脱落することがある。脱落したシリコーンは、離型層上に配置または形成された被着体（たとえば、セラミックグリーンシート）に転写されることがあるといった理由で、シリコーン離型層の脱落は、何らかの不具合（たとえば、歩留まりや不良率の悪化）につながる可能性がある。シリコーン離型層の脱落を抑制するために、シリコーン離型層形成用の組成物に密着性付与剤を添加することが知られているものの（特許文献4参照）、依然として、シリコーン離型層とポリエステルフィルムとの密着性の向上することができる新たな手法が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特許第5 3 6 1 5 8 9号公報
特許文献2：特許第5 1 9 1 2 2 0号公報
特許文献3：特許第5 7 8 5 7 0 6号公報
特許文献4：特許第6 4 6 0 1 8 3号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、ハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制することができ、しかも、離型層とポリエステルフィルムとの密着性を向上することができ、そのうえ、剥離力が過度に強くなることを回避することが可能な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

[0010] この課題を解決するために、本発明は、下記〔１〕の構成を備える。

〔１〕

ポリエステルフィルムと、

離型層とを含み、

前記離型層は、付加硬化型シリコーンを含有するシリコーン組成物が硬化した層であり、

前記シリコーン組成物が、分子中にケイ素原子も窒素原子も含まず、かつ、前記分子中に複数のアルケニル基、および複数の環を含む樹脂を含有し、

前記環が、それぞれ独立して、一価の芳香族環、二価の芳香族環、一価の脂肪族環、および二価の脂肪族環からなる群から選ばれる少なくとも一種である、

離型フィルム。

ここで、「付加硬化型シリコーン」は、ヒドロシリル基、すなわちＳｉＨ基を含むポリシロキサンを含む、と本明細書では定義される。「シリコーン組成物」は、少なくともヒドロシリル化で硬化することができる組成物である、と本明細書では定義される。

[0011] 本発明は、下記〔２〕以降の構成をさらに備えることが好ましい。

[0012] 〔２〕

前記アルケニル基がアリル基である、〔１〕に記載の離型フィルム。

[0013] 〔３〕

前記環が、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、およびシクロヘキシレン基からなる群から選ばれる少なくとも一

種である、〔１〕または〔２〕に記載の離型フィルム。

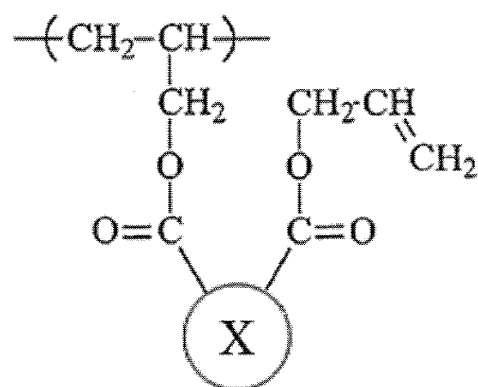
[0014] 〔４〕

前記樹脂が、複数のエステル結合を前記分子中に含む、〔１〕～〔３〕いずれか１項に記載の離型フィルム。

[0015] 〔５〕

前記樹脂が、下記式（以下、「式Ｃ－Ｕ１」と言うことがある。）で表される構造単位を前記分子中に複数含む、〔１〕～〔４〕いずれか１項に記載の離型フィルム。

[化１]



（複数のXは、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、およびシクロヘキシレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。）

なお、〔５〕に係る離型フィルムのうち、〔１〕を引用する離型フィルムは、次のように言い換えることができる。

ポリエステルフィルムと、

離型層とを含み、

前記離型層は、付加硬化型シリコーンを含有するシリコーン組成物が硬化した層であり、

前記シリコーン組成物が、分子中にケイ素原子も窒素原子も含まず、かつ、前記分子中に、上記式（すなわち式Ｃ－Ｕ１）で表される構造単位を複数

含む樹脂を含有する、

離型フィルム。

[0016] [6]

前記樹脂の重量平均分子量が4000以上である、[1]～[5]いずれか1項に記載の離型フィルム。

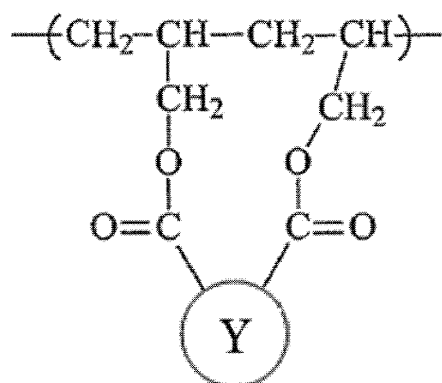
[0017] [7]

セラミックグリーンシートを製造するために使用される、[1]～[6]いずれか1項に記載の離型フィルム。

[0018] [8]

前記樹脂が、式C-U1で表される構造単位とともに、下記式（以下、「式C-U2」と言うことがある。）で表される構造単位を分子中に複数含む、[1]～[7]いずれか1項に記載の離型フィルム。

[化2]



（複数のYは、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、およびシクロヘキシレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。）

発明の効果

[0019] 本発明によれば、ハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制することができ、しかも、離型層とポリエステルフィルムとの密着性を向上することができ、そのうえ、剥離力が過度に強くなることを回避することが可能な

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

[0020] <1. はじめに>

本実施形態の離型フィルムは、

ポリエステルフィルムと、

離型層とを含み、

前記離型層は、付加硬化型シリコーンを含有するシリコーン組成物が硬化した層であり、

前記シリコーン組成物が、分子中にケイ素原子も窒素原子も含まず、かつ、前記分子中に複数のアルケニル基、および複数の環を含む樹脂を含有し、

前記環が、それぞれ独立して、一価の芳香族環、二価の芳香族環、一価の脂肪族環、および二価の脂肪族環からなる群から選ばれる少なくとも一種である。

[0021] 本実施形態の離型フィルムでは、シリコーン組成物中の樹脂が複数の環を含むため、セラミックスラリーのような液状の流動物を離型フィルムに塗工したときに生じ得るハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制することができる。これは、樹脂の複数の環によって、離型層の表面にごく微小な凹凸が形成され、その結果として、付着エネルギー（具体的には、水を用いて滑落角を測定することによって求められる付着エネルギー。以下、「水付着エネルギー」と言うことがある。）が向上するためであると考えられる。これ（具体的には、樹脂の複数の環によって、ハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制することができること）は、樹脂の複数の環によって、離型層の表面で、シリコーン組成物中のポリシロキサンの有機基（たとえばメチル基）の配列が乱れ、それによって、付着エネルギーが向上するためであるとも考えられる。

[0022] しかも、シリコーン組成物中の樹脂が複数のアルケニル基を含むため、離型層とポリエステルフィルムとの密着性を向上することができる。これは、シリコーン組成物中の樹脂（具体的には、複数のアルケニル基を含む樹脂）

が、ポリエステルフィルム寄りにいくらか偏って存在すると考えられるところ、ポリエステルフィルム寄りに存在する樹脂のアルケニル基が、シリコーン組成物中のヒドロシリル基と付加反応（すなわちヒドロシリル化）することができるためであると考えられる。

[0023] そのうえ、シリコーン組成物中の樹脂が、ケイ素原子も窒素原子も分子中に有さない、すなわち、メラミン樹脂でも、シランカップリング剤でもない。このように、本実施形態の離型フィルムによれば、メラミン樹脂やシランカップリング剤を使用することなく、ハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制したり、離型層とポリエステルフィルムとの密着性を向上することができる。

[0024] これに加えて、シリコーン組成物中の樹脂が、単量体ではなく樹脂であるため、塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力（たとえば、セラミックスラリーのような液状の流動物を離型フィルムに塗工し、乾燥させ、必要に応じて硬化させることによって形成された塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力）が、過度に強くなることを回避することができる。つまり、過度な重剥離化を回避することができる。これは、シリコーン組成物中の樹脂が、単量体に比べて、離型層の表面に移動し難く、離型層の表面に析出し難いためであると考えられる。これについて説明する。仮に、樹脂の代わりに単量体であったとすると、単量体は、離型層の表面に移動しやすく、離型層の表面に出やすい。したがって、単量体は、過度な重剥離化を引き起こすことがある。これに対して、本実施形態の離型フィルムでは、シリコーン組成物中の樹脂が、単量体ではなく樹脂であるため、離型層の表面に移動し難く、離型層の表面に析出し難い。したがって、本実施形態の離型フィルムによれば、シリコーン組成物中の樹脂が、単量体ではなく樹脂である、すなわち重合体であるため、過度な重剥離化を回避することができる。

[0025] 以下、本発明の実施形態について、より詳しく説明する。

[0026] <2. 離型フィルム>

本実施形態の離型フィルムは、ポリエステルフィルムと離型層とを含む。

具体的には、本実施形態の離型フィルムは、ポリエステルフィルムと、ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に設けられた離型層とを含む。

[0027] 離型層とポリエステルフィルムとの間には、易接着層、帯電防止層、平滑化層などが設けられていてもよい。本実施形態では、易接着層などが介在しなくても、良好な密着性が得られ易い。つまり、好ましい態様として、ポリエステルフィルムに直接、離型層が設けられた離型フィルムが例示される。

[0028] <2. 1. 離型層>

離型層は、シリコーン組成物が硬化した層である。ここで、シリコーン組成物は、付加硬化型シリコーンを含有し、少なくともヒドロシリル化で硬化することができる組成物である。なお、ヒドロシリル化は、S i H基を含むポリシロキサンが、S i -H結合の切断を伴って、炭素-炭素二重結合のような不飽和結合に付加する反応である。

[0029] シリコーン組成物に含まれる付加硬化型シリコーンは、ヒドロシリル基、すなわちS i H基を含むポリシロキサンを含む。付加硬化型シリコーンは、たとえば、分子中に2つ以上のアルケニル基を含むポリシロキサンAと、分子中に2つ以上のヒドロシリル基を含むポリシロキサンBとを含有することが好ましい。すなわち、シリコーン組成物は、分子中に2つ以上のアルケニル基を含むポリシロキサンAと、分子中に2つ以上のヒドロシリル基を含むポリシロキサンBとを含有することが好ましい。

[0030] <2. 1. 1. ポリシロキサンA>

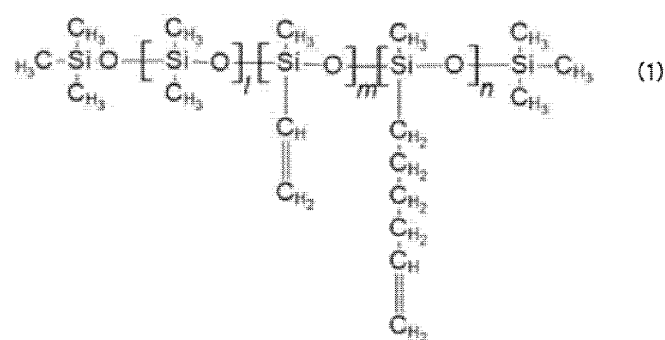
ポリシロキサンAは、側鎖および／または末端に2つ以上のアルケニル基を含んでいればよく、少なくとも側鎖にアルケニル基を含むポリオルガノシロキサンが好ましく、側鎖のみにアルケニル基を含むポリオルガノシロキサンがより好ましい。また、アルケニル基を含むシロキサン単位と、ジアルキルシロキサン単位またはアルキルフェニルシロキサン単位とを含む共重合体であることが、離型性を発現させつつ、1分子中のアルケニル基量を調整し易いため好ましい。末端のケイ素原子は、トリメチルシランなどのトリアルキルシラン構造であることが好ましい。

[0031] アルケニル基としては、炭素数2以上10以下のアルケニル基が挙げられる。このようなアルケニル基を含むことによって、離型層の強度に優れるものとなる。アルケニル基は、好ましくは炭素数2以上8以下のアルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数2以上6以下のアルケニル基であり、特に好ましくはビニル基、ヘキセニル基である。アルケニル基が結合する珪素原子には、複数のアルケニル基が結合していてもよいが、アルケニル基とアルキル基とが結合していることが好ましい。その場合のアルキル基としては、メチル基などが好ましい。

[0032] アルケニル基を含むシロキサン単位他に、ポリシロキサンAに含まれるジアルキルシロキサン単位などとしては、ジメチルシロキサン単位、フェニルメチルシロキサン単位などが、好ましいものとして例示される。

[0033] 上記のようなポリシロキサンとしては、たとえば下記の構造式(1)で示すようなポリシロキサンを例示することができる。

[0034] [化3]



上記式(1)中、 l 、 m および n は0以上の整数(但し $m+n$ は2以上)であるが、 l が1000以上10000以下、 $m+n$ が2以上100以下の範囲であると、十分な離型性を発現させつつ、架橋反応が好適に進行し、離型層の強度が向上するため好ましい。また、同様の観点から、 $(m+n)/(l+m+n+2)$ が0.006以上0.03以下であることが好ましく、0.01以上0.024以下であることがより好ましい。

[0035] なお、上記式は、ブロック共重合体である態様を意味しているのではなく

、これらは単にそれぞれの単位の合計数が l、m、nであることを示しているにすぎない。したがって、上記式におけるポリシロキサンは、ランダム共重合体であってもよく、またブロック共重合体であってもよい。

[0036] 本実施形態においては、ポリシロキサン A としては、上記のようなポリシロキサンの 1 種類を単独で用いてもよいし、1 分子中に異なる 2 種類以上のアルケニル基を含むポリシロキサンを用いてもよいし、また、それぞれ異なるアルケニル基を含むなど、構造の異なる 2 種類以上のポリシロキサンを併用してもよい。

[0037] ポリシロキサン A の重量平均分子量は 300,000 以上 600,000 以下であることが好ましく、特に 400,000 以上 550,000 以下であることが好ましい。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

[0038] ポリシロキサン A の重量平均分子量が、300,000 以上の場合、架橋後の離型層が適度な塗膜強度を有するようになり、塗膜の脱落をより効果的に防止することができる。また、重量平均分子量が 600,000 以下の場合、乾燥後の塗膜の平面性が良好になる。

[0039] <2. 1. 2. ポリシロキサン B>

ポリシロキサン B は、側鎖および／または末端に 2 つ以上のヒドロシリル基（珪素原子に水素原子が直接結合した基）を含んでいればよく、少なくとも側鎖にヒドロシリル基を含むハイドロジェンポリシロキサンが好ましく、側鎖のみにヒドロシリル基を含むハイドロジェンポリシロキサンがより好ましい。また、ヒドロシリル基を含むシロキサン単位と、ジアルキルシロキサン単位またはアルキルフェニルシロキサン単位とを含む共重合体であることが、離型性を発現させつつ、1 分子中のヒドロシリル基量を調整し易いため好ましい。水素原子が直接結合する珪素原子には、複数の水素原子が直接結合していてもよいが、水素原子とアルキル基とが結合していることが好ましい。その場合のアルキル基としては、メチル基などが好ましい。末端のケイ

素原子は、トリメチルシランなどのトリアルキルシラン構造であることが好ましい。

[0040] ヒドロシリル基を含むシロキサン単位の外に、ポリシロキサンBに含まれるジアルキルシロキサン単位などとしては、ジメチルシロキサン単位、フェニルメチルシロキサン単位などが、好ましいものとして例示される。

[0041] かかるハイドロジェンポリシロキサンとしては、たとえば下記の構造式（2）で示すようなポリシロキサンが例示できる。

[0042] [化4]



上記式（2）中、 o は0以上の整数、 p は2以上の整数であるが、 o が0以上120以下、 p が2以上120以下、 $o+p$ が2以上240以下の範囲であると、架橋反応が好適に進行し、離型層の強度が向上するため好ましい。また、同様の観点から、 $(p)/(o+p+2)$ が0.3以上1以下であることが好ましい。

[0043] なお、上記式は、ブロック共重合体である態様を意味しているのではなく、これらは単にそれぞれの単位の合計数が o 、 p であることを示しているにすぎない。したがって、上記式におけるハイドロジェンポリシロキサンは、ランダム共重合体であってもよく、またブロック共重合体であってもよい。

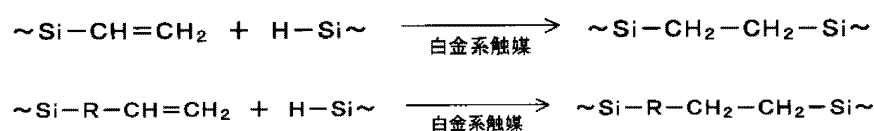
[0044] ポリシロキサンBとしては、上記のようなハイドロジェンポリシロキサンの1種類を単独で用いてもよいし、1分子中におけるヒドロシリル基の数が異なるなど、構造の異なる2種類以上のハイドロジェンポリシロキサンを併用してもよい。

[0045] ポリシロキサンBの重量平均分子量は、5000以上100000以下であることが好ましく、特に7000以上20000以下であることが好ましい。ポリシロキサンBの重量平均分子量が、5000以上の場合、架橋後の離型層が適度な塗膜強度を有するようになり、塗膜の脱落を防止することが可能となる。また、重量平均分子量が100000以下の場合、乾燥後の塗

膜の平面性が良好になる。

- [0046] 本実施形態においては、上記ポリシロキサンAとポリシロキサンBとが、好ましくは後述する白金系触媒などの存在下において付加重合したものが、離型層の主たる成分となる。ここでいう付加重合とは、 $\sim\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ あるいは $\sim\text{Si}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ で表されるポリシロキサンAにおける分子末端または分子側鎖中の官能基と、 $\text{H}-\text{Si}\sim$ で示されるポリシロキサンBにおける分子末端または分子側鎖中の官能基とが、 $\sim\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}\sim$ あるいは $\sim\text{Si}-\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}\sim$ となる反応のことである。ただし、上記官能基中の「 $\sim$ 」は、分子がさらに接続していることを示す。この際の反応を反応式として表すと、下記式のように示される。なお、ここでRは、炭素数1以上8以下のアルキレン基を表す。

[0047] [化5]



- [0048] <2. 1. 3. ポリシロキサンAおよびBの混合質量比や合計含有量>
シリコーン組成物において、ポリシロキサンAとポリシロキサンBとの混合質量比（B/A）は適宜設定することができる。

- [0049] ポリシロキサンAおよびポリシロキサンBの合計含有量は、シリコーン組成物中の固形分100質量%中、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。いっぽう、ポリシロキサンAおよびポリシロキサンBの合計含有量は、95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましく、85質量%以下がさらに好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。

- [0050] <2. 1. 4. 分子中にケイ素原子も窒素原子も含まず、分子中に複数のアルケニル基、および複数の環を含む樹脂（樹脂C）>

シリコーン組成物は、ケイ素原子も窒素原子も分子中に含まず、かつ、複数のアルケニル基、および複数の環を分子中に含む樹脂（以下、「樹脂C」

と言うことがある。)を含有する。すなわち、ケイ素原子も窒素原子も含まず、かつ、複数のアルケニル基、および複数の環を含む重合体を、シリコーン組成物が含有する。

[0051] 樹脂Cが複数の環を含むため、セラミックスラリーのような液状の流動物を離型フィルムに塗工したときに生じ得るハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制することができる。これは、樹脂Cの複数の環によって、離型層の表面にごく微小な凹凸が形成され、その結果として、付着エネルギー（具体的には水付着エネルギー）が向上するためであると考えられる。これ（具体的には、樹脂の複数の環によって、ハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制することができること）は、樹脂Cの複数の環によって、離型層の表面で、シリコーン組成物中のポリシロキサンの有機基（たとえばメチル基）の配列が乱れ、それによって、付着エネルギーが向上するためであるとも考えられる。

[0052] しかも、樹脂Cが複数のアルケニル基を含むため、離型層とポリエステルフィルムとの密着性を向上することができる。これは、樹脂Cが、ポリエステルフィルム寄りにいくらか偏って存在すると考えられるところ、ポリエステルフィルム寄りに存在する樹脂Cのアルケニル基が、シリコーン組成物中のヒドロシリル基と付加反応（すなわちヒドロシリル化）することができるためであると考えられる。

[0053] さらに言えば、樹脂Cが複数のアルケニル基を含むことから、アルケニル基をまったく含まない場合に比べて、離型層の強度（すなわち、破壊に至るまでの変形量）を高めることもできる。これは、樹脂Cが、複数のアルケニル基を含むことによって、ヒドロシリル化や、樹脂C中の分子（すなわち重合体）同士の橋架けが可能であるためであると考えられる。

[0054] そのうえ、樹脂Cが、ケイ素原子も窒素原子も分子中に有さない、すなわち、メラミン樹脂でも、シランカップリング剤でもない。このように、本実施形態の離型フィルムによれば、メラミン樹脂やシランカップリング剤を使用することなく、ハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制したり、

離型層とポリエステルフィルムとの密着性を向上することができる。

[0055] これに加えて、樹脂Cが、単量体ではなく樹脂であるため、塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力（たとえば、セラミックスラリーのような液状の流動物を離型フィルムに塗工し、乾燥させ、必要に応じて硬化させることによって形成された塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力）が、過度に強くなることを回避することができる。つまり、過度な重剥離化を回避することができる。これは、樹脂Cが、単量体に比べて、離型層の表面に移動し難く、離型層の表面に析出し難いためであると考えられる。これについて説明する。仮に、樹脂Cの代わりに単量体であったとすると、単量体は、離型層の表面に移動しやすく、離型層の表面に出やすい。したがって、単量体は、過度な重剥離化を引き起こすことがある。これに対して、本実施形態の離型フィルムでは、樹脂Cが、単量体ではなく樹脂であるため、離型層の表面に移動し難く、離型層の表面に析出し難い。したがって、本実施形態の離型フィルムによれば、樹脂Cが、単量体ではなく樹脂であるため、過度な重剥離化を回避することができる。

[0056] 樹脂Cの分子中に含まれるアルケニル基は、それぞれ独立して、炭素数2～6のアルケニル基であることが好ましい。このようなアルケニル基として、たとえばビニル基、アリル基を挙げることができる。なかでも、後述の実施例で使用した製品が市販されており、入手が基本的に容易であることからアリル基がより好ましい。

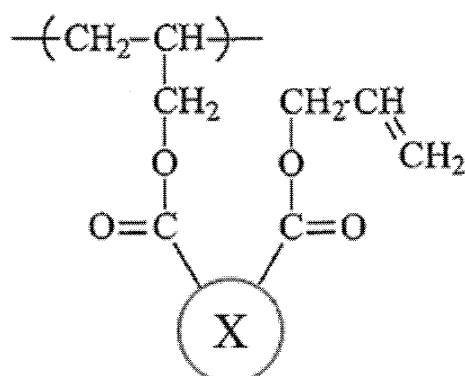
[0057] 樹脂Cの分子中に含まれる環は、それぞれ独立して、一価の芳香族環、二価の芳香族環、一価の脂肪族環、および二価の脂肪族環からなる群から選ばれる少なくとも一種である。一価の芳香族環、すなわちアリアル基として、たとえば、フェニル基、ナフチル基（たとえば、1-ナフチル基、2-ナフチル基）を挙げることができる。二価の芳香族環、すなわちアリーレン基として、たとえば、フェニレン基（たとえば、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基）、ナフチレン基（たとえば2,6-ナフチレン基）を挙げることができる。一価の脂肪族環、すなわちシクロアルキル基と

して、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。二価の脂肪族環、すなわちシクロアルキレン基として、たとえば、シクロペンチレン基（たとえば、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基）、シクロヘキシレン基（たとえば、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基）を挙げることができる。なかでも、後述の実施例で使用した製品が市販されており、入手が基本的に容易であることから、二価の芳香族環、二価の脂肪族環が好ましい。すなわち、分子中の環は、それぞれ独立して、二価の芳香族環、または二価の脂肪族環であることが好ましい。とりわけ、環が安定しており、ハジキ低減やハジキ抑制の効果を安定して発揮し得るという理由で、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基が好ましく、フェニレン基、シクロヘキシレン基がより好ましい。すなわち、分子中の環は、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、およびシクロヘキシレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、フェニレン基またはシクロヘキシレン基であることがより好ましい。

[0058] 樹脂Cが、複数のエステル結合、すなわち、複数のエステル基を分子中に含むことが好ましい。樹脂Cがエステル結合を含むことによって、エステル結合と、ポリエステルフィルムの表面（たとえば、コロナ放電処理面）に存在する極性基（たとえば、カルボキシ基、ヒドロキシ基）との間に静電的な引力を生じさせることが可能であるため、離型層とポリエステルフィルムとの密着性をいっそう向上することができる。

[0059] 樹脂Cの好適例を具体的に説明すると、樹脂Cは、下記式（以下、「式C-U1」と言うことがある。）で表される構造単位を分子中に複数含むことが好ましい。

[化6]

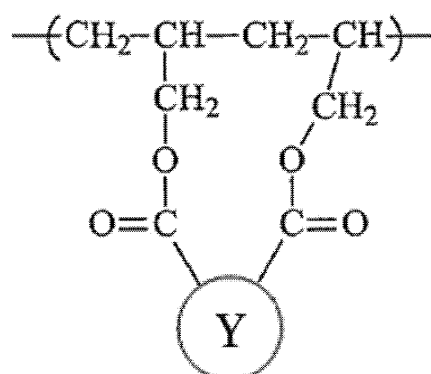


複数のXは、それぞれ独立して、二価の芳香族環、または二価の脂肪族環である。複数のXは、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、またはシクロヘキシレン基であることが好ましく、フェニレン基またはシクロヘキシレン基であることがより好ましい。複数のXが、共通してフェニレン基であること、または、共通してシクロヘキシレン基であることがさらに好ましい。なお、複数のXが、共通してフェニレン基である場合、フェニレン基に隣接する二つのエステル結合は、オルト位にあってもよく、メタ位にあってもよく、パラ位にあってもよい。

[0060] 樹脂Cが、式C-U1で表される構造単位を複数含むことによって、ハジキの発生をいっそう抑制することができるとともに、離型層とポリエステルフィルムとの密着性をいっそう向上することができる。

[0061] 樹脂Cが、式C-U1で表される構造単位とともに、下記式（以下、「式C-U2」と言うことがある。）で表される構造単位を分子中に複数含んでいてもよい。

[化7]



複数のYは、それぞれ独立して、二価の芳香族環、または二価の脂肪族環である。複数のYは、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、またはシクロヘキシレン基であることが好ましく、フェニレン基またはシクロヘキシレン基であることがより好ましい。複数のYが、共通してフェニレン基であること、または、共通してシクロヘキシレン基であることがさらに好ましい。なお、複数のYが、共通してフェニレン基である場合、フェニレン基に隣接する二つのエステル結合は、オルト位にあってもよく、メタ位にあってもよく、パラ位にあってもよい。

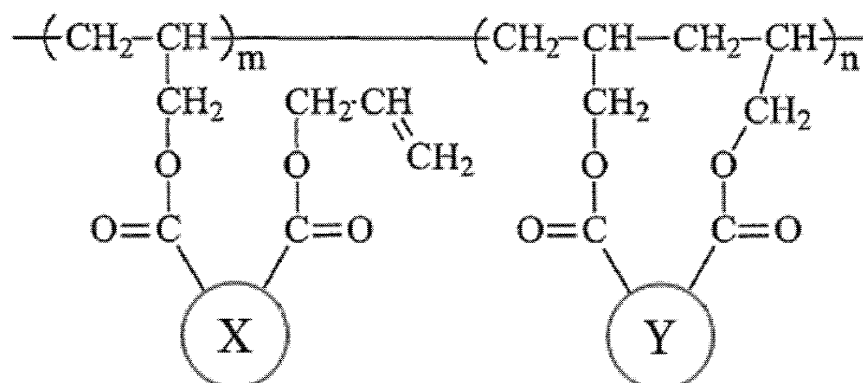
[0062] 樹脂Cが、式C-U1で表される構造単位と、式C-U2で表される構造単位とを分子中に含む場合、複数のXも複数のYもフェニレン基であること、または、複数のXも複数のYもシクロヘキシレン基であることが好ましい。

[0063] 式C-U1で表される構造単位と、式C-U2で表される構造単位とのモル比、具体的には、式C-U1で表される構造単位のモル数/式C-U2で表される構造単位のモル数は、0.5以上であってもよく、0.7以上であってもよく、0.8以上であってもよい。このモル比は、たとえば、1.5以下であってもよく、1.3以下であってもよく、1.2以下であってもよい。

[0064] 樹脂Cは、下記式（以下、「式C-P」と言うことがある。）で表される

構造を含むことが好ましい。

[化8]



複数のXは、それぞれ独立して、二価の芳香族環、または二価の脂肪族環である。複数のXは、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、またはシクロヘキシレン基であることが好ましく、フェニレン基またはシクロヘキシレン基であることがより好ましい。複数のXが、共通してフェニレン基であること、または、共通してシクロヘキシレン基であることがさらに好ましい。なお、複数のXが、共通してフェニレン基である場合、フェニレン基に隣接する二つのエステル結合は、オルト位にあってもよく、メタ位にあってもよく、パラ位にあってもよい。

[0065] 複数のYは、それぞれ独立して、二価の芳香族環、または二価の脂肪族環である。複数のYは、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、またはシクロヘキシレン基であることが好ましく、フェニレン基またはシクロヘキシレン基であることがより好ましい。複数のYが、共通してフェニレン基であること、または、共通してシクロヘキシレン基であることがさらに好ましい。なお、複数のYが、共通してフェニレン基である場合、フェニレン基に隣接する二つのエステル結合は、オルト位にあってもよく、メタ位にあってもよく、パラ位にあってもよい。

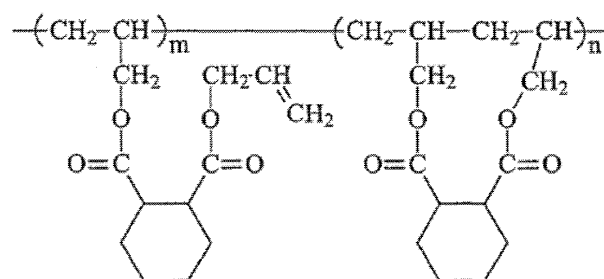
[0066] 複数のXも複数のYもフェニレン基であること、または、複数のXも複数のYもシクロヘキシレン基であることが特に好ましい。

- [0067] m は2以上の整数であり、 n も2以上の整数である。式C-Pで表される構造は、式C-U1で表される構造単位と、式C-U2で表される構造単位とを含むところ、式C-U1で表される構造単位と、式C-U2で表される構造単位とのモル比（具体的には、式C-U1で表される構造単位のモル数／式C-U2で表される構造単位のモル数）は、0.5以上であってもよく、0.7以上であってもよく、0.8以上であってもよい。このモル比は、たとえば、1.5以下であってもよく、1.3以下であってもよく、1.2以下であってもよい。
- [0068] なお、式C-Pは、ブロック共重合体である態様を意味しているのではなく、これらは単にそれぞれの単位の合計数が m 、 n であることを示しているにすぎない。したがって、式C-Pで表される構造を含む重合体は、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。なかでもランダム共重合体が好ましい。
- [0069] 樹脂Cの好適例として、ジアリルフタレート樹脂、ジアリルシクロヘキサン樹脂を挙げることができる。樹脂Cが、ジアリルフタレート樹脂やジアリルシクロヘキサン樹脂であると、ハジキの発生をいっそう抑制することができるとともに、離型層とポリエステルフィルムとの密着性をいっそう向上することができる。ジアリルフタレート樹脂として、たとえば、式C-U1で表される構造単位を分子中に複数含み、かつ、Xがフェニレン基である樹脂を挙げることができる。ジアリルフタレート樹脂として、式C-Pで表される構造を含み、かつ、XもYもフェニレン基である樹脂も挙げることができる。ジアリルフタレート樹脂の市販品として、たとえば、株式会社大阪ソーダ製DAP-K、株式会社大阪ソーダ製ISODAP、株式会社大阪ソーダ製DAP-Aを挙げることができる。ジアリルシクロヘキサン樹脂として、たとえば、式C-U1で表される構造単位を分子中に複数含み、かつ、Xがシクロヘキシレン基である樹脂を挙げることができる。ジアリルフタレート樹脂として、式C-Pで表される構造を含み、かつ、XもYもシクロヘキシレン基である樹脂も挙げることができる。ジアリルシクロヘキサン樹脂の市

販品として、たとえば、株式会社大阪ソーダ製AD-032を挙げることができる。

[0070] ジアリルシクロヘキサン樹脂は、下記式（以下、「式C1」と言うことができる。）で表される構造を含む重合体が好ましい。

[化9]

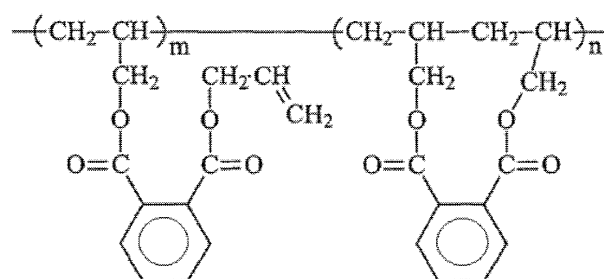


式C1において、mは2以上の整数であり、nも2以上の整数である。式C1で表される構造は、左側に示された構造単位（つまり、式C-U1で表される構造単位の一例）と、右側に示された構造単位（つまり、式C-U2で表される構造単位の一例）とを含むところ、前者の構造単位と、後者の構造単位とのモル比は、0.5以上であってもよく、0.7以上であってもよく、0.8以上であってもよい。このモル比は、たとえば、1.5以下であってもよく、1.3以下であってもよく、1.2以下であってもよい。

[0071] なお、式C1は、ブロック共重合体である態様を意味しているのではなく、これらは単にそれぞれの単位の合計数がm、nであることを示しているにすぎない。したがって、式C1で表される構造を含む重合体は、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。なかでもランダム共重合体が好ましい。

[0072] ジアリルフタレート樹脂は、下記式（以下、「式C2」と言うことがある。）で表される構造を含む重合体が好ましい。

[化10]

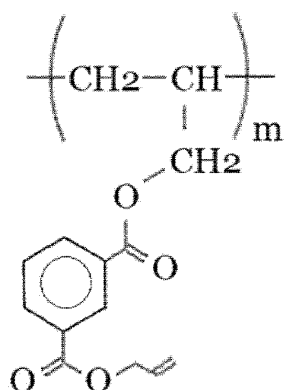


式C 2において、mは2以上の整数であり、nも2以上の整数である。式C 2で表される構造は、左側に示された構造単位（つまり、式C-U 1で表される構造単位の一例）と、右側に示された構造単位（つまり、式C-U 2で表される構造単位の一例）とを含むところ、前者の構造単位と、後者の構造単位とのモル比は、0.5以上であってもよく、0.7以上であってもよく、0.8以上であってもよい。このモル比は、たとえば、1.5以下であってもよく、1.3以下であってもよく、1.2以下であってもよい。

[0073] なお、式C 2は、ブロック共重合体である態様を意味しているのではなく、これらは単にそれぞれの単位の合計数がm、nであることを示しているにすぎない。したがって、式C 2で表される構造を含む重合体は、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。なかでもランダム共重合体が好ましい。

[0074] ジアリルフタレート樹脂は、下記式（以下、「式C 3」と言うことがある。）で表される構造を含む重合体が好ましい。

[化11]



式C 3において、mは2以上の整数である。

[0075] 式C 1や式C 2、式C 3で表される構造を含む重合体は、それらの式に示された構造単位以外に、他の構造単位を含んでもよい。

[0076] 樹脂Cの重量平均分子量は4 0 0 0以上が好ましく、5 0 0 0以上がより好ましく、1 0 0 0 0以上がさらに好ましく、1 5 0 0 0以上がさらに好ましい。4 0 0 0以上であると、塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力（たとえば、セラミックスラリーのような液状の流動物を離型フィルムに塗工し、乾燥させ、必要に応じて硬化させることによって形成された塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力）が、過度に強くなることをいっそう回避することができる。これは、重量平均分子量が4 0 0 0以上であると、樹脂Cが、離型層の表面にいっそう移動し難く、離型層の表面にいっそう析出し難いためであると考えられる。いっぽう、樹脂Cの重量平均分子量は、たとえば、2 0 0 0 0以下であってもよく、1 0 0 0 0 0以下であってもよく、8 0 0 0 0以下であってもよく、6 0 0 0 0以下であってもよい。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

[0077] シリコン組成物における樹脂Cの含有量は、ポリシロキサンAおよびポリシロキサンBとの合計量を1 0 0質量部としたとき、5質量部以上が好ましく、1 0質量部以上がより好ましく、1 5質量部以上がさらに好ましく、

20質量部以上がさらに好ましい。5質量部以上であると、ハジキの程度をいっそう低減したり、ハジキの発生をいっそう抑制したり、離型層とポリエステルフィルムとの密着性をいっそう向上することができる。いっぽう、樹脂Cの含有量は、ポリシロキサンAおよびポリシロキサンBとの合計を100質量部としたとき、80質量部以下が好ましく、60質量部以下がより好ましく、40質量部以下がさらに好ましく、30質量部以下がさらに好ましい。80質量部以下であると、塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力（たとえば、セラミックスラリーのような液状の流動物を離型フィルムに塗工し、乾燥させ、必要に応じて硬化させることによって形成された塗膜を離型フィルムから剥離する際の剥離力）が、過度に強くなることをいっそう回避することができる。

[0078] <2. 1. 5. 触媒>

シリコーン組成物は、触媒をさらに含有することが好ましい。触媒としては、シリコーン組成物の硬化反応を促進させることができるものであれば特に限定されないが、中でも白金族金属系化合物が好ましい。

[0079] 白金族金属系化合物としては、たとえば、微粒子状白金、炭素粉末担体上に吸着された微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、パラジウム、ロジウムなどが挙げられる。シリコーン組成物がかかる触媒を含有することで、当該シリコーン組成物の硬化反応をより効率良く進行させることができる。

[0080] シリコーン組成物中における触媒の含有量は、ポリシロキサンAおよびポリシロキサンBとの合計量に対し、1ppm以上1000ppm以下程度であることが好ましい。

[0081] <2. 1. 6. 光重合開始剤>

シリコーン組成物は、光重合開始剤をさらに含有することが好ましい。とりわけ、樹脂Cの含有量が多い場合（たとえば、ポリシロキサンAおよびポリシロキサンBとの合計量を100質量部としたとき、樹脂Cが50質量部以上である場合）に、光重合開始剤を含有することが好ましい。その理由は

、白金族金属系化合物のような触媒は、ポリシロキサンAおよびポリシロキサンBと相溶して存在すると考えられるので、触媒が、樹脂Cの自己架橋反応に効率的に働かないおそれがあるためである。光重合開始剤として、たとえばアルキルフェノン系光重合開始剤を挙げることができる。具体的には、Omni rad 185, Omni rad 907などを挙げることができる。

[0082] シリコーン組成物中における光重合開始剤の含有量は、光重合開始剤以外の全固形分の合計量に対し、1 ppm以上1000 ppm以下程度であることが好ましい。

[0083] <2. 1. 7. そのほかの成分>

シリコーン組成物は、上記成分の他、反応抑制剤、溶媒、反応性官能基を有さないシリコーン樹脂、帯電防止剤、メラミン樹脂、シランカップリング剤などを含有していてもよい。

[0084] <2. 1. 8. 離型層の厚み>

離型層の厚みは、0.005 μm 以上が好ましく、0.01 μm 以上がより好ましい。0.005 μm 以上であると、離型層としての機能を効果的に発揮することができる。いっぽう、型層の厚みは、0.5 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、0.05 μm 以下がさらに好ましい。0.5 μm 以下であると、離型層内で起こる破壊、すなわち凝集破壊の発生を抑制することができる。

[0085] <2. 2. ポリエステルフィルム>

本実施形態において、基材フィルム（以下、基材と記載することがある）として用いるポリエステルフィルムは、ポリエステルを樹脂成分として含むフィルムであり、好ましくは、樹脂成分中にポリエステルを最も多く含有（たとえば90質量%以上）するフィルムである。

[0086] 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をフィルム成形したものを使用することができる。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り、たとえば、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またはこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体がさらに好適である。

[0087] とりわけ、ポリエチレンテレフタレートから形成されたポリエステルフィルムが特に好適である。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。たとえば、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、ポリエステルフィルムには、公知の添加剤、たとえば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶化剤などが添加されていてもよい。ポリエステルフィルムは、双方向の弾性率の高さなど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。

[0088] ポリエチレンテレフタレートフィルムの固有粘度は0.50 dl/g以上0.70 dl/g以下が好ましく、0.52 dl/g以上0.62 dl/g以下がより好ましい。固有粘度が0.50 dl/g以上であると、延伸工程での破断の発生頻度を低減することができる。いっぽう、0.70 dl/g以下であると、所定の製品幅に裁断するときの裁断性が良いため、寸法不良の発生頻度を低減することができる。ちなみに、原料ペレットは十分に真空乾燥することが好ましい。

[0089] なお、本明細書において、単に「ポリエステルフィルム」と記載する場合、表面層Aと表面層Bを含む（積層した）ポリエステルフィルムを意味する場合がある。

[0090] ポリエステルフィルムの製造方法は特に限定されず、従来一般に用いられている方法を用いることができる。たとえば、前記ポリエステルを押出機にて溶融して、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、未延伸フィルムを一軸または二軸延伸することにより得ることができる。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あるいは縦方向に逐次二軸延伸する方法、または未延伸

フィルムを縦方向と横方向とに同時二軸延伸する方法で得ることができる。

[0091] 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、横おのおの方向に 1 倍以上 8 倍以下、特に 2 倍以上 6 倍以下の延伸をすることが好ましい。

[0092] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが $12\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上 $38\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは、 $19\ \mu\text{m}$ 以上 $33\ \mu\text{m}$ 以下である。フィルムの厚みが $12\ \mu\text{m}$ 以上であれば、フィルム生産時や加工工程、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。

[0093] ポリエステルフィルムは、単層であっても 2 層以上の多層であっても構わない。たとえば、ポリエステルフィルムは、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない表面層 A と、粒子を含む表面層 B とを含んでいてもよい。表面層 A は、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を実質的に含まないことが好ましい。

[0094] この態様において、表面層 A に、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満 $1\ \text{nm}$ 以上の粒子は存在してもよい。表面層 A が、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子、たとえば無機粒子を実質的に含まないことにより、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを低減できる。

[0095] 一態様において、表面層 A は、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満の粒子についても含有しないことで、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを、より効果的に抑制できる。

[0096] 一態様において、上記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 を有する積層フィルムであることが好ましい。これにより、さらに効果的に、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを抑制できる。

[0097] たとえば、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を実質的に含有しない表面層 A は、

粒径 1.0 μm 以上の粒子についても実質的に含まない態様が好ましい。

[0098] ここで、本発明において、「粒子を実質的に含有しない」とは、たとえば、1.0 μm 未満の無機粒子の場合、ケイ光X線分析で無機元素を定量した場合に50 ppm以下、好ましくは10 ppm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。また、「粒径 1.0 μm 以上の粒子を実質的に含まない」とは、積極的に粒径 1.0 μm 以上の粒子を含まないことを意味する。

[0099] 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、無機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。

[0100] 積層構成としては、離型層を塗布する側の層をA層、その反対面の層をB層、これら以外の芯層をC層とすると、厚み方向の層構成は離型層/A/B、あるいは離型層/A/C/Bなどの積層構造が挙げられる。当然ながらC層は複数の層構成であっても構わない。また、表面層Bには無機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上には少なくとも無機粒子とバインダーを含んだコート層Dを設けることが好ましい。

[0101] 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、無機粒子を含有することが好ましく、特にシリカ粒子および/または炭酸カルシウム粒子を用いることが好ましい。含有される無機粒子含有量は、表面層B中に無機粒子の合計で5000 ppm以上15000 ppm以下含有することが好ましい。

[0102] 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 nm以上40 nm以下の範囲であることが好ましい。より好ましくは、5 nm以上

35 nm以下の範囲である。シリカ粒子および／または炭酸カルシウム粒子の合計が5000 ppm以上、Sa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、超薄層セラミックグリーンシートの製造に好適なものとなる。また、シリカ粒子および／または炭酸カルシウム粒子の合計が15000 ppm以下、Sa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、超薄層のセラミックグリーンシート製造時に品質が安定し好ましい。

[0103] 上記B層に含有する粒子としては、シリカおよび／または炭酸カルシウム以外に不活性な無機粒子および／または耐熱性有機粒子なども用いることができるが、透明性やコストの観点からシリカ粒子および／または炭酸カルシウム粒子を用いることがより好ましい。また、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。

[0104] 上記表面層Bに添加する無機粒子の平均粒子径は、0.1 μm 以上2.0 μm 以下が好ましく、0.5 μm 以上1.0 μm 以下が特に好ましい。無機粒子の平均粒子径が0.1 μm 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 μm 以下であれば、離型層表面の平滑性に悪影響を与える恐れがないため、セラミックグリーンシートにピンホールが発生するおそれがなく好ましい。なお、粒子の平均粒子径の測定方法は、加工後のフィルムの断面の粒子を走査型電子顕微鏡で観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とする方法で行うことができる。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

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円周率（ π ）で除し、平方根を算出し2倍した値である。

[0105] 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、滑剤などの無機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。

[0106] 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、環境負荷が小さく好ましい。

[0107] 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質量%以上90質量%以下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、B層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。

[0108] また、後に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および／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Dを設けてもよく、コロナ処理などを施すこともできる。

[0109] 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Dで易滑性を持たせることも好ましい。本コート層Dを設ける手段は、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所謂インラインコート法で設けることが好ましい。また、ポリエステルフィルムの離型層を積層しない側の表面に易滑性を持たせるコート層Dを設ける場合には、ポリエステルフィルムは表面層AおよびBを含んでいる必要はなく、無機粒子を実質的に含有しない単層のポリエステルフィルムからなってもよい。

[0110] 表面層Bの領域表面平均粗さ（ S_a ）は、40nm以下が好ましく、35

n m以下がより好ましく、さらに好ましくは30 n m以下である。また、表面層Bあるいは単層ポリエステルフィルムの離型層を積層しない側の表面にコート層Dで易滑性を持たせる場合は、その表面のS_aは、コート層Dを積層した表面を測定するものとし、前記の表面層Bの領域表面平均粗さ（S_a）と同等範囲であることが好ましい。

[0111] 前記のポリエステルフィルムについて離型層を積層しない側の表面のコート層D中には、少なくともバインダー樹脂および粒子が含まれていることが好ましい。

[0112] （コート層Dのバインダー樹脂）

易滑塗布層を構成するバインダー樹脂としては特に限定されないが、ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル系樹脂（ポリビニルアルコールなど）、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、でんぶん類などが挙げられる。これらの中でも粒子の保持、密着性の観点から、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。また、ポリエステルフィルムとのなじみを考慮した場合、ポリエステル樹脂が特に好ましい。溶剤への溶解性、分散性、さらには基材フィルムや他の層との接着性を達成させるため、バインダーのポリエステルは共重合ポリエステルであることが好ましい。なお、ポリエステル樹脂はポリウレタン変性されていても良い。また、ポリエステル基材フィルム上の易滑塗布層を構成する他の好ましいバインダー樹脂としてはウレタン樹脂が挙げられる。ウレタン樹脂としてはポリカーボネートポリウレタン樹脂が挙げられる。さらに、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂は併用しても良く、上記の他のバインダー樹脂を併用してもよい。

[0113] （コート層Dの架橋剤）

易滑塗布層中に架橋構造を形成させるために、易滑塗布層は架橋剤が含まれて形成されていてもよい。架橋剤を含有させることにより、高温高湿下での密着性をさらに向上させることが可能になる。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、オキサゾリン系、カルボジイミド系、アジリジンなどが挙げられる。また、架橋反応を促進させるため、触媒などを必要に応じて適宜使用することができる。

[0114] (コート層D中の粒子)

易滑塗布層は、表面にすべり性を付与するために、滑剤粒子を含むことが好ましい。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、硫酸バリウムなどの無機粒子、(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、ポリエステル系などの有機粒子が挙げられるが、塗布層に適度な滑り性を与えるために、シリカが特に好ましく使用される。

[0115] 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。

[0116] 粒子の平均粒径は1000nm以下であることが好ましく、より好ましくは800nm以下であり、さらに好ましくは600nm以下である。粒子の平均粒径が1000nm以下であると、透明性が保たれ、また、粒子が脱落することがなく好ましい。

[0117] また、たとえば、平均粒径が10nm以上270nm以下程度の小さい粒子と、平均粒径が300nm以上1000nm以下程度の大きい粒子を混用

することも、後述の領域表面平均粗さ（ S_a ）、最大突起高さ（ R_p ）を小さく保ちながら、粗さ曲線要素の平均長さ（ R_{Sm} ）を小さくして、すべり性と平滑性を両立させる上で好ましく、特に好ましくは、 30 nm 以上 250 nm 以下の小さい粒子と、平均粒径が 350 nm 以上 600 nm 以下の大きい粒子を併用することである。小さい粒子と大きい粒子を混用する場合、塗布層固形分全体に対して、小さい粒子の質量含有率を大きい粒子の質量含有率より大きくしておくことが好ましい。

[0118] <2. 3. 離型層の形成>

本発明において、離型層の形成方法は、特に限定されず、離型性の化合物を溶解もしくは分散させた塗液を、基材のポリエステルフィルムの一方向面に塗布などにより展開し、溶媒などを乾燥により除去後、硬化させる方法が用いられる。溶媒除去と同時に熱により硬化させる方法が用いられてもよい。

[0119] 本発明の離型層を基材フィルム上に溶液塗布により塗布する場合の溶媒乾燥の乾燥温度は、 50°C 以上、 120°C 以下であることが好ましく、 60°C 以上、 100°C 以下であることがより好ましい。その乾燥時間は、 30 秒以下が好ましく、 20 秒以下がより好ましい。さらに溶剤乾燥後、活性エネルギー線を照射し硬化反応を進行させることが好ましい。この時用いる活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、 X 線などを使用することができるが、紫外線が使用しやすく好ましい。照射する紫外線量としては光量で $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上とすることで組成物の硬化を十分進行させることができる。いっぽう、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることで加工時の速度を向上させることができるため、経済的に離型フィルムを製造することができる。

[0120] 離型層を塗布するときの塗液の表面張力は、特に限定されないが $30\text{ mN}/\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面張力を前記のようにすることで、塗工後の塗れ性が向上し、乾燥後の塗膜表面の凹凸を低減することができる。

[0121] 上記塗液の塗布法としては、公知の任意の塗布法が適用でき、たとえばグラビアコート法やリバースコート法などのロールコート法、ワイヤーバーなどのバーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、エアーナイフコート法などの従来から知られている方法が利用できる。

[0122] <2. 4. 離型フィルムの物性>

離型層表面の水付着エネルギー、すなわち、水を用いて滑落角を測定することによって求められる付着エネルギーは、たとえば 7.0 mJ/m^2 以上が好ましく、 7.5 mJ/m^2 以上がより好ましい。離型層表面の水付着エネルギーは、たとえば 8.0 mJ/m^2 以上であっても、 8.1 mJ/m^2 以上であっても、 8.2 mJ/m^2 以上であってもよい。離型層表面の水付着エネルギーは、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0123] 密着性の指標としての、湿熱処理後ラブオフの変化倍率（すなわち、擦過部の剥離力／未擦過部の剥離力）は、たとえば5倍未満が好ましく、4倍未満がより好ましく、3倍未満がさらに好ましい。湿熱処理後ラブオフの変化倍率は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0124] 離型フィルムに粘着テープを貼り合わせたうえで、 23°C 、 0.3 m/min のT型剥離法で測定される剥離力は、たとえば 100 mN/50 mm 以下が好ましく、 95 mN/50 mm 以下がより好ましい。この剥離力は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0125] これらの物性（具体的には、水付着エネルギー、湿熱処理後ラブオフの変化倍率、剥離力）は、離型フィルムの用途に応じて適宜設定できる。もちろん、これらの物性値が、上述の好適な数値範囲から外れてもよい。

[0126] <2. 5. 離型フィルムの用途>

本実施形態の離型フィルムの用途は特に限定されない。離型フィルムは、セラミックグリーンシートを製造するために使用できるだけでなく、たとえば、粘着シートやカバーフィルム、高分子膜、光学レンズ、多層プリント配線板の製造などに使用することができる。セラミックグリーンシート製造用途では、たとえば、積層セラミックコンデンサ用のセラミックグリーンシー

トを製造するために、本実施形態の離型フィルムを使用することができる。
すなわち、積層セラミックコンデンサを製造するために、本実施形態の離型フィルムを使用することができる。多層プリント配線板の製造用途では、たとえば、ビルドアップ法で多層プリント配線板を製造する際に絶縁層を支持するための支持フィルムとして、本実施形態の離型フィルムを使用することができる。本実施形態の離型フィルムは、セラミックグリーンシートの製造に特に好適に使用することができる。

[0127] 本実施形態の離型フィルムの離型層に、セラミックグリーンシートを形成するためのセラミックスラリーを塗布し、乾燥する、という手順でセラミックグリーンシートを製造することができる。

[0128] セラミックグリーンシートは無機化合物を含むことができる。無機化合物として、金属粒子、金属酸化物、鉱物などを挙げることができる。たとえば、炭酸カルシウム、シリカ粒子、アルミ粒子、チタン酸バリウム粒子を挙げることができる。

[0129] セラミックグリーンシートは樹脂成分を含有することができる。樹脂成分は、用途に応じて適宜選択できる。樹脂成分として、たとえば、ポリビニルブチラル系樹脂を挙げることができる。

[0130] セラミックグリーンシートの厚みは、たとえば、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0131] ところで、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含む。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。

[0132] 積層セラミックコンデンサは、たとえば、次のような手順で製造することができる。まず、本実施形態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。セラミックグリーンシートの厚みは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の極薄品が求められてきている。塗布、乾燥したセラミックグリーンシートの上に、第1または第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および第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および第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

[0133] 以下に実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明では、以下の方法により、物性などを測定し、または評価した。以下、特に断りのない限り、「部」とあるのは「質量部」を、「%」とあるのは「質量%」を意味する。

[0134] <各物性の測定方法>

(重量平均分子量)

試料濃度を 0.2% に調整した試料溶液を、 $0.2\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、下記条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析を行い、重量平均分子量を求めた。分子量は標準ポリスチレン換算で算出した。

装置：TOSOH HLC-8320GPC

カラム：TSK gel SuperHM-H×2 + TSK gel SuperH2000 (TOSOH)

溶媒：クロロホルム100%

流速：0.6 ml/min

濃度：0.2%

注入量：20 μ l

温度：40℃

検出器：RI

[0135] (離型層厚み)

離型フィルムを樹脂包埋し、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片化した。その後、日本電子製JEM2100透過電子顕微鏡を用いて、断面観察を行い、観察したTEM画像から離型層の膜厚を測定した。厚みが薄すぎて断面観察で正確に評価できない場合は、蛍光X線装置(Rigaku製ZSX PRIMUSII)によりSi強度を測定し、検量線法によりコート量を計算した。

[0136] (離型層のテープ剥離力)

50mm幅のアクリル系粘着テープNo. 31B(日東電工(株)製)の粘着剤層面を、離型フィルムの離型層表面にハンドローラーを用いて貼り合わせて積層体を作製した。この積層体を、23℃で24時間保存した後、引っ張り試験機にて離型フィルムを下方向、粘着テープを上方向になるように、すなわちT型剥離法で0.3m/minの速さで引っ張り、23℃雰囲気中で測定した剥離力(mN/50mm)を記録した。

[0137] (離型層の湿熱処理後削れ密着性(湿熱処理後ラブオフ))

離型フィルムを60℃90%RHの環境で3日間保管した。次いで、学振式摩擦試験器(山口科学産業社製)の荷重ヘッド部(すなわち摩擦子)にガーゼ(白十字株式会社製ハクジュウジガーゼ)を介してパール紙(東洋紡株式会社製東洋紡エステルフィルム P4255-35)を取り付けたうえで、パール紙付きの荷重ヘッド部を、荷重200gf/25mm²(5mm×5mm)(すなわち0.0785MPa)で10往復させることによって離型フィルムの離型層を擦った。離型層の擦過部および未擦過部に粘着テープ(日東電工製Nitto-31B)を貼りつけ、20時間保管後にオートグラ

フを用いて300mm/minの速度でT型剥離し、剥離力を測定した。擦過部の剥離力と、未擦過部の剥離力とから変化倍率（すなわち、擦過部の剥離力／未擦過部の剥離力）を求め、以下のように判定した。判定結果とともに、この変化倍率を表1に示す。この変化倍率が小さいほど、離型層とポリエステルフィルムとの密着性（これは、密着耐久性と言い換えることもできる。）が優れている。

○：擦過部の剥離力が未擦過部の3倍未満

△：擦過部の剥離力が未擦過部の3倍以上10倍未満

×：擦過部の剥離力が未擦過部の10倍以上

[0138] （離型層の水付着エネルギー）

離型フィルムの水付着エネルギーを協和界面科学社製の全自動接触角計DM-701を使用して測定した。具体的には、温度23度、湿度50%の環境下で、平坦なガラス基板上に離型フィルムを静止させた（すなわち固定した）うえで、ガラス基板の傾き0度で（すなわち水平で）、7.0μlの水の液滴を、剥離フィルムの離型層表面に滴下し、この液滴が静止した3秒後に、ガラス基板を1度/秒の速さで傾斜させ、液滴の端点が静止位置から離れたときの、液滴の滑落角、着液半径、液滴質量および重力加速度から、以下の式を用いて付着エネルギー（mJ/m²）を求めた。

$$E = (m \times g \times \sin \alpha) / (2 \times \pi \times r)$$

この式において、Eは付着エネルギーであり、mは液滴質量であり、gは重力加速度であり、αは滑落角であり、rは着液半径である。

[0139] （離型層最表面のSi元素比率）

離型フィルムの離型層最表面Si元素比率はESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）にて測定した。装置にはK-Alpha⁺（Thermo Fisher Scientific社製）を用いた。測定条件の詳細を以下に示す。この装置を用いて離型層表面のC、O、N、S、Siの5元素についてナローキャンをおこない、ここからSi元素比率（at%）を次式により算出

した。つまり、ここでは、S i 元素比率は、C、O、N、S、S i の5元素
 中でのS i の割合（a t %）である。

$$\text{S i 元素比率 (a t \%)} = \{ \text{S i} / (\text{C} + \text{O} + \text{N} + \text{S} + \text{S i}) \} \times 100$$

なお、解析の際、バックグラウンドの除去はs h i r l e y法にておこな
 った。表面S i 元素比率は、3箇所以上の測定結果の平均値とした。

測定条件

励起X線：モノクロ化A l K a 線

X線出力：12 k V、6 m A

光電子脱出角度：90°

スポットサイズ：400 m m f（程度）

パスエネルギー：50 e V

ステップ：0.1 e V

[0140] <実施例1>

密着性付与剤S1（株式会社大阪ソーダ製AD-032 重量平均分子量
 24000のジアリルシクロヘキサン樹脂 式C1で表される構造を含む重
 合体）をトルエンに固形分濃度が30%になるように溶解し、密着性付与剤
 液A1を作製した。密着性付与剤液A1を熱付加型シリコーン樹脂（ダウ・
 東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%）に対
 し固形分比20%（すなわち、密着性付与剤S1の熱付加型シリコーン樹脂
 に対する固形分比）になるように添加したコート液M1を作製した。

（コート液M1）

メチルエチルケトン 46.62部

トルエン 46.62部

熱付加型シリコーン樹脂 5.56部

（ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分
 濃度30%）

密着性付与剤液A1 1.11部

触媒 0.10部

(ダウ・東レ株式会社製 SRX212 (1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン)の白金錯体 固形分濃度5%)

コート液M1をポリエステルフィルム(東洋紡株式会社製 東洋紡エステルフィルム E5100 厚み50 μ m 片面コロナ処理品)の片面(具体的にはコロナ処理面)に、乾燥後のコート厚みが50nmになるようにリバースグラビアを用いて塗工した。その後、0.5秒後に第1の乾燥炉に入るように加工速度を調整し、第1の乾燥炉温度120℃、第2の乾燥炉温度160℃で連続的に加熱乾燥と離型層の硬化とをおこない、離型フィルムを得た。

[0141] <実施例2>

密着性付与剤S2(株式会社大阪ソーダ製DAP-K 重量平均分子量50000のジアリルフタレート樹脂 式C2で表される構造を含む重合体)をトルエンに固形分濃度が30%になるように溶解し、密着性付与剤液A2を作製した。密着性付与剤液A2を熱付加型シリコーン樹脂(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)に対し固形分比20%になるように添加したコート液M2を作製した。コート液M1に代えてコート液M2を用いたこと以外、実施例1と同様の方法で離型フィルムを作製した。

(コート液M2)

メチルエチルケトン 46.62部

トルエン 46.62部

熱付加型シリコーン樹脂 5.56部

(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)

密着性付与剤液A2 1.11部

触媒 0.10部

(ダウ・東レ株式会社製 SRX212 (1, 1, 3, 3-テトラ

メチルー 1, 3-ジビニルジシロキサンの白金錯体 固形分濃度 5%))

[0142] <実施例 3>

密着性付与剤 S 3 (株式会社大阪ソーダ製 I S O D A P 重量平均分子量 20000 のジアリルフタレート樹脂 式 C 3 で表される構造を含む重合体) をトルエンに固形分濃度が 30% になるように溶解し、密着性付与剤液 A 3 を作製した。密着性付与剤液 A 3 を熱付加型シリコーン樹脂 (ダウ・東レ株式会社製 D O W S I L L T C 7 5 0 A 固形分濃度 30%) に対し固形分比 20% になるように添加したコート液 M 3 を作製した。コート液 M 1 に代えてコート液 M 3 を用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法で離型フィルムを作製した。

(コート液 M 3)

メチルエチルケトン	46.62 部
-----------	---------

トルエン	46.62 部
------	---------

熱付加型シリコーン樹脂	5.56 部
-------------	--------

(ダウ・東レ株式会社製 D O W S I L L T C 7 5 0 A 固形分濃度 30%)

密着性付与剤液 A 3	1.11 部
-------------	--------

触媒	0.10 部
----	--------

(ダウ・東レ株式会社製 S R X 2 1 2 (1, 1, 3, 3-テトラメチルー 1, 3-ジビニルジシロキサンの白金錯体 固形分濃度 5%))

[0143] <実施例 4>

密着性付与剤液 A 1 を熱付加型シリコーン樹脂 (ダウ・東レ株式会社製 D O W S I L L T C 7 5 0 A 固形分濃度 30%) に対し固形分比 10% になるように添加したコート液 M 4 を作製した。コート液 M 1 に代えてコート液 M 4 を用いたこと以外、実施例 1 と同様の方法で離型フィルムを作製した。

(コート液 M 4)

メチルエチルケトン	46.89 部
-----------	---------

トルエン 46.89部

熱付加型シリコーン樹脂 5.56部

(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)

密着性付与剤液A1 0.56部

触媒 0.10部

(ダウ・東レ株式会社製 SRX212 (1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン)の白金錯体 固形分濃度5%)

[0144] <比較例1>

コート液M1に代えて、下記組成のコート液M5を用いたこと以外、実施例1と同様の方法で離型フィルムを作製した。

(コート液M5)

メチルエチルケトン 47.17部

トルエン 47.17部

熱付加型シリコーン樹脂 5.56部

(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)

触媒 0.10部

(ダウ・東レ株式会社製 SRX212 (1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン)の白金錯体 固形分濃度5%)

[0145] <比較例2>

密着性付与剤、具体的には、ビニルトリアセトキシシランとグリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応物(ダウ・東レ株式会社製 SD7200 固形分濃度90%)を熱付加型シリコーン樹脂(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)に対し固形分比10%になるように添加したコート液M6を作製した。コート液M1に代えてコート液M6を用いたこと以外、実施例1と同様の方法で離型フィルムを作製した。

(コート液M6)

メチルエチルケトン 47.08部

トルエン 47.08部

熱付加型シリコーン樹脂 5.56部

(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)

ビニルトリアセトキシシランとグリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応物 (ダウ・東レ株式会社製 SD7200 固形分濃度90%)

0.19部

触媒 0.10部

(ダウ・東レ株式会社製 SRX212 (1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン)の白金錯体 固形分濃度5%)

[0146] <比較例3>

密着性付与剤としてジアリルフタレート(DAP)モノマー(東京化成工業株式会社製フタル酸ジアリル)をトルエンに固形分濃度が30%になるように溶解し、密着性付与剤液A4を作製した。密着性付与剤液A4を熱付加型シリコーン樹脂(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)に対し固形分比20%になるように添加したコート液M7を作製した。コート液M1に代えてコート液M7を用いたこと以外、実施例1と同様の方法で離型フィルムを作製した。

(コート液M7)

メチルエチルケトン 46.62部

トルエン 46.62部

熱付加型シリコーン樹脂 5.56部

(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分濃度30%)

密着性付与剤液A4 1.11部

触媒

0.10部

(ダウ・東レ株式会社製 SRX212 (1, 1, 3, 3-テトラ
メチルー 1, 3-ジビニルジシロキサンの白金錯体 固形分濃度5%))

[0147] <比較例4>

密着性付与剤S4 (株式会社大阪ソーダ製UVAD-091 ビニル基を
有さないフタレート樹脂 重量平均分子量3000) をトルエンに固形分濃
度が30%になるように溶解し、密着性付与剤液A5を作製した。密着性付
与剤液A5を熱付加型シリコーン樹脂 (ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL
L LTC750A 固形分濃度30%) に対し固形分比20%になるよう
に添加したコート液M8を作製した。コート液M1に代えてコート液M8を
用いたこと以外、実施例1と同様の方法で離型フィルムを作製した。

(コート液M8)

メチルエチルケトン

46.62部

トルエン

46.62部

熱付加型シリコーン樹脂

5.56部

(ダウ・東レ株式会社製 DOWSIL LTC750A 固形分
濃度30%)

密着性付与剤液A5

1.11部

触媒

0.10部

(ダウ・東レ株式会社製 SRX212 (1, 1, 3, 3-テトラ
メチルー 1, 3-ジビニルジシロキサンの白金錯体 固形分濃度5%))

[0148] [表1]

	離型層形成用コート液				ポリエステル フィルム	評価項目				
	種 類	密着性付与剤				テープ剥離力 mN/50mm	湿熱処理後ラプオフ		水付着エネ ルギー mJ/m ²	Si比率 at%
		種 類	重量平均分子量	固形分比率 %						
実施例1	M1	AD-032	24000	20.0	E5100	84	○	2	8	25.3
実施例2	M2	DAP-K	50000	20.0	E5100	85	○	1.9	8.5	25.5
実施例3	M3	ISODAP	20000	20.0	E5100	90	○	1.8	8.8	25.4
実施例4	M4	AD-032	24000	10.0	E5100	82	○	2.4	7.8	25.3
比較例1	M5	—	—	—	F5100	83	×	17	5	25.7
比較例2	M6	SD7200	—	10.0	E5100	88	△	6.5	5.2	25.7
比較例3	M7	DAPモノマー		20.0	E5100	120	×	12	7	21.1
比較例4	M8	UVAD-091	3000	20.0	E5100	110	×	15	7.9	25.5

表 1 において、固形分比率は、密着性付与剤の固形分質量の、熱付加型シリコーン樹脂の固形分質量に対する比率である。表 1 において、斜線は、重量平均分子量が測定されなかったことを示す。すなわち、SD7200 の重量平均分子量は測定されなかった。

[0149] 密着性付与剤 S 1 (AD-032)、密着性付与剤 S 2 (DAP-K)、密着性付与剤 S 3 (ISODAP) を用いた離型フィルムは、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムに比べて、水付着エネルギーが高かった（実施例 1～4 および比較例 1 参照）。したがって、これらの密着性付与剤（具体的には、密着性付与剤 S 1 や S 2、S 3）を用いた離型フィルムは、セラミックスラリーのような液状の流動物が離型フィルムの離型層に塗工されたときに生じ得るハジキの程度を低減したり、ハジキの発生を抑制することができる。

[0150] 密着性付与剤 S 1 (AD-032)、密着性付与剤 S 2 (DAP-K)、密着性付与剤 S 3 (ISODAP) を用いた離型フィルムは、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムに比べて、湿熱処理後ラブオフで変化倍率（すなわち、擦過部の剥離力／未擦過部の剥離力）が 1.0 に近かった（実施例 1～4 および比較例 1 参照）。湿熱処理後ラブオフでの変化倍率の増大は、離型層の脱落（具体的には、離型層がポリエステルフィルムから脱落すること）によってもたらされるため、これらの密着性付与剤（具体的には、密着性付与剤 S 1 や S 2、S 3）を用いた離型フィルムは、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムに比べて、離型層がポリエステルフィルムから脱落しにくかったと評価することができる。つまり、これらの密着性付与剤（具体的には、密着性付与剤 S 1 や S 2、S 3）によって、離型層とポリエステルフィルムとの密着性が向上したと評価することができる。

[0151] 密着性付与剤 S 1 (AD-032)、密着性付与剤 S 2 (DAP-K)、密着性付与剤 S 3 (ISODAP) を用いた離型フィルムのテープ剥離力は、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムのテープ剥離力と大差なかった（実施例 1～4 および比較例 1 参照）。

- [0152] いっぽう、密着性付与剤としてSD7200（ビニルトリアセトキシシランとグリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応物）を用いた離型フィルムの水付着エネルギーは、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムの水付着エネルギーと同程度であった（比較例1および2参照）。密着性の指標としての湿熱処理後ラブオフの変化倍率について、SD7200によって変化倍率が1.0に近づいた、つまり密着性が向上したものの（比較例1および2参照）、SD7200による密着性の向上は、密着性付与剤S1やS2、S3による密着性の向上に比べると小さかった（比較例1および2と、実施例1～4とを参照）。
- [0153] 密着性付与剤としてDAPモノマーを用いた離型フィルムの水付着エネルギーは、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムの水付着エネルギーに比べて高かったものの（比較例1および3参照）、DAPモノマーによる水付着エネルギーの向上は、密着性付与剤S1やS2、S3による水付着エネルギーの向上に比べると小さかった（比較例1および3と、実施例1～4とを参照）。密着性の指標としての湿熱処理後ラブオフの変化倍率について、DAPモノマーによって変化倍率が小さくなった、つまり密着性が向上したものの（比較例1および3参照）、DAPモノマーによる密着性の向上は、密着性付与剤S1やS2、S3による密着性の向上に比べると小さかった（比較例1および3と、実施例1～4とを参照）。剥離性について、DAPモノマーを用いた離型フィルムのテープ剥離力は、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムのテープ剥離力に比べてかなり高かった（比較例1および3参照）。DAPモノマーを用いた離型フィルムのSi元素比率が、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムのSi元素比率に比べてかなり小さかったことから、DAPモノマーが離型層表面に移行したことによって、DAPモノマーを用いた離型フィルムで重剥離化したと考えられる（比較例1および3参照）。
- [0154] 密着性付与剤としてUVAD-091（ビニル基を有さないフタレート樹脂）を用いた離型フィルムの変化倍率（具体的には、密着性の指標としての

湿熱処理後ラブオフの変化倍率)は、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムの変化倍率に比べて小さかったものの(比較例1および4参照)、U V A D-091による密着性の向上は、密着性付与剤S1やS2、S3による密着性の向上に比べると小さかった(比較例1および4と、実施例1~4とを参照)。剥離性について、U V A D-091を用いた離型フィルムのテープ剥離力は、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムのテープ剥離力に比べてかなり高かった(比較例1および4参照)。なお、水付着エネルギーについて、U V A D-091を用いた離型フィルムの水付着エネルギーは、何の密着性付与剤も用いなかった離型フィルムの水付着エネルギーに比べて高く(比較例1および4参照)、密着性付与剤S1やS2、S3を用いた離型フィルムの水付着エネルギーと同程度であった(比較例4と実施例1~4と参照)。

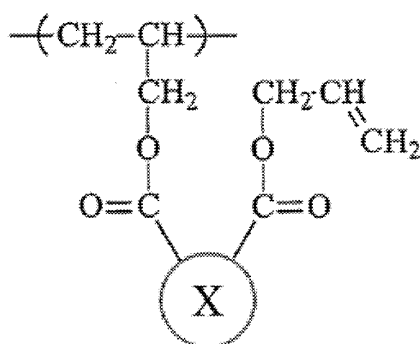
産業上の利用可能性

[0155] 本発明は離型フィルムに関するため、本発明には産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムと、
 離型層とを含み、
 前記離型層は、付加硬化型シリコーンを含有するシリコーン組成物が硬化した層であり、
 前記シリコーン組成物が、分子中にケイ素原子も窒素原子も含まず、かつ、前記分子中に複数のアルケニル基、および複数の環を含む樹脂を含有し、
 前記環が、それぞれ独立して、一価の芳香族環、二価の芳香族環、一価の脂肪族環、および二価の脂肪族環からなる群から選ばれる少なくとも一種である、
 離型フィルム。
- [請求項2] 前記アルケニル基がアリル基である、請求項1に記載の離型フィルム。
- [請求項3] 前記環が、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、およびシクロヘキシレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の離型フィルム。
- [請求項4] 前記樹脂が、複数のエステル結合を前記分子中に含む、請求項1に記載の離型フィルム。
- [請求項5] 前記樹脂が、下記式で表される構造単位を前記分子中に複数含む、請求項1に記載の離型フィルム。

[化1]



(複数のXは、それぞれ独立して、フェニレン基、ナフチレン基、シクロペンチレン基、およびシクロヘキシレン基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。)

[請求項6] 前記樹脂の重量平均分子量が4 0 0 0以上である、請求項1に記載の離型フィルム。

[請求項7] セラミックグリーンシートを製造するために使用される、請求項1～6いずれか1項に記載の離型フィルム。