

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/085531 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B28B 1/30* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037852
- (22) 国際出願日: 2021年10月13日(13.10.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-177390 2020年10月22日(22.10.2020) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 重野 健斗(SHIGENO Kento); 〒5200292
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 森 憲一(MORI Kenichi);
〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: MOLD RELEASE FILM FOR RESIN SHEET MOLDING

(54) 発明の名称: 樹脂シート成型用離型フィルム

(57) Abstract: [Problem] The present invention provides a mold release film for resin sheet molding, said mold release film achieving a good balance between the handling properties of the mold release film and smoothness of both a mold release layer and the back surface of the mold release film, while being suppressed in unwinding electrification, thereby being free from risk of failure during the production of a resin sheet. [Solution] A mold release film for resin sheet molding, said mold release film comprising a back surface layer, a base material and a mold release layer, wherein: the base material is a polyester film which has a surface layer A that does not substantially contain inorganic particles and a surface layer B that contains particles; the mold release layer is superposed on the surface layer A; the back surface layer is superposed on the surface layer B; the mold release layer does not substantially contain particles; the mold release layer has an area surface roughness Sa of 7 nm or less, while having a maximum profile peak height of 50 nm or less; the back surface layer is a cured product of a back surface layer-forming composition; the back surface layer-forming composition contains particles and a binder resin; the back surface layer has a maximum profile peak height of 300 nm or less; and the number of profile peaks having a height of from 40 nm to 100 nm on the back surface layer is 1,000 per mm² or more.

(57) 要約: 【課題】 離型フィルムの離型層と背面の両面の平滑性と、離型フィルムのハンドリング性を両立しながら、巻出し帯電が低い離型フィルムとすることで、樹脂シート製造時に不良が生じるおそれのない樹脂シート成型用離型フィルムを提供する。【解決手段】 背面層と、基材と、離型層とを有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、基材は、実質的に無機粒子を含まない表面層Aと、粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムであり、表面層A上に離型層が積層され、表面層B上に背面層が積層され、離型層は実質的に粒子を含まず、離型層の領域表面粗さSaは、7nm以下、最大突起高さは50nm以下であり、背面層は、背面層形成組成物の硬化物であり、背面層形成組成物は、粒子とバインダー樹脂を含み、背面層の最大突起高さは300nm以下、背面層に存在する高さ40～100nmの突起数は、1000個/mm²以上である。

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：樹脂シート成型用離型フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂シート成型用離型フィルムに関するものであり、更に詳しくは、超薄層の樹脂シートを成型する際に用いる離型フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ポリエステルフィルムを基材とし、その上に離型層を積層した離型フィルムは、粘着シート、カバーフィルム、高分子膜、光学レンズなどの樹脂シートを成型するための工程フィルムとして使用されている。

[0003] 前記離型フィルムは、積層セラミックコンデンサ、セラミック基板等の高い平滑性が求められるセラミックグリーンシート成型用の工程フィルムとしても使用されている。近年、積層セラミックコンデンサの小型化・大容量化に伴い、セラミックグリーンシートの厚みも薄膜化する傾向にある。セラミックグリーンシートは、離型フィルムに、チタン酸バリウムなどのセラミック成分とバインダー樹脂を含有したスラリーを塗工し乾燥することで成型される。成型したセラミックグリーンシートに電極を印刷し離型フィルムから剥離したのち、セラミックグリーンシートを積層、プレスし、焼成、外部電極を塗布することで積層セラミックコンデンサが製造される。

[0004] ポリエステルフィルム基材の離型層表面にセラミックグリーンシートを成型する場合、離型層表面の微小な突起が成型したセラミックグリーンシートに影響を与え、ハジキやピンホール等の欠点を生じやすくなるといった問題点があった。近年は、さらなるセラミックグリーンシートの薄膜化が進み、 $1.0\mu\text{m}$ 以下、より詳しくは $0.2\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ の厚みのセラミックグリーンシートが要求されるようになってきている。そのため、離型層表面の平滑性だけでなく、基材背面（反離型面）についても高い平滑性が求められるようになってきている。具体的に述べると、セラミックグリーンシート成

型後に、セラミックグリーンシート付き離型フィルムを巻き取るため、セラミックグリーンシートと離型フィルムの背面（基材の反離型面）が接触する。そのため、背面の凹凸や突起がセラミックグリーンシートに転写され、ピンホールや厚みムラなどが生じ、不良につながる恐れがあった。

[0005] そこで近年、離型層の背面を平滑化する技術が検討されている。例えば特許文献1では、ポリエステル基材中の粒子を制御することで、離型層表面及び基材背面の平滑性を制御した離型フィルムが提案されている。特許文献2では、粒子を含まないポリエステル基材の背面に、粒子を含有しない相分離樹脂層を塗工する方法が提案されている。特許文献3では、離型層の背面に背面層を設けることで基材の凹凸を埋めて平滑性を制御する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-12372号公報

特許文献2：特開2013-60555号公報

特許文献3：特開2014-144636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら特許文献1の離型フィルムでは、ポリエステル基材中の粒子の凝集により、粗大突起が生じる場合がある。その結果、より薄膜化されたセラミックシートの製造工程において、ピンホールなどの欠点が生じるおそれがある。特許文献2の離型フィルムでは、樹脂の相分離現象を用いて基材背面の表面形状を制御しているため、緻密な凹凸制御が困難である。その結果、離型フィルムの平滑性が不十分となってフィルムのハンドリング性が低下することがある。

[0008] 特許文献3の剥離フィルムは、離型層及び基材背面ともに高い平滑性を示すため、フィルムの搬送性及び巻取り性が悪い傾向がある。このため、搬送

中、ロール状態等で剥離フィルムにシワが発生し、平面不良などが生じるおそれがあった。また、特許文献3の剥離フィルムは、離型層と基材背面が異なる塗布層の場合、巻き出し帯電が高くなることがあり、離型層の自由度が小さく、剥離力の制御が難しいという問題がある。巻き出し帯電が高くなると、工程中の極微小な環境異物、スリット時に生じるフィルム屑等が、静電気により付着しやすくなり、セラミックグリーンシートへ混入し、不良につながるおそれがあった。

[0009] 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、離型フィルムの離型層と、基材背面の両面の平滑性と、離型フィルムのハンドリング性を両立でき、更に、巻き出し帯電が低い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] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記構成を有する離型フィルムにより前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] 即ち、本発明は以下の構成よりなる。

[1] 背面層と、基材と、離型層とを有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、

前記基材は、実質的に無機粒子を含まない表面層Aと、粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムであり、

前記表面層A上に、離型層が積層され、前記表面層B上に、背面層が積層され、

前記離型層は実質的に粒子を含まず、

前記離型層の領域表面粗さSaは、7nm以下であり、かつ、最大突起高さは50nm以下であり、

前記背面層は、背面層形成組成物の硬化物であり、前記背面層形成組成物は、粒子とバインダー樹脂を含み、前記背面層の最大突起高さは300nm以下であり、かつ、前記背面層に存在する高さ40～100nmの突起数は、

1000個/mm²以上である、

樹脂シート成型用離型フィルム。

〔2〕一態様において、本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、背面層に含まれる前記バインダー樹脂が架橋性樹脂であり、高架橋性樹脂の含有量が、背面層に含まれるバインダー樹脂と粒子の合計100質量部あたり70質量%以上であり、前記粒子の含有量が30質量%以下である。

〔3〕一態様において、本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、背面層に含まれる粒子がシリカ粒子であり、かつ、粒子の平均粒径が300nm以下である。

〔4〕一態様において、本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、離型層における基材とは反対側の面と、背面層における基材とは反対側の面とを重ね合わせて測定した静摩擦係数 μ_s が、0.1以上1.0以下である

〔5〕一態様によると、本発明の樹脂シート成型用離型フィルムにおいて、背面層形成組成物は、更に、易滑性樹脂を含み、前記易滑性樹脂の含有量は、背面層に含まれるバインダー樹脂と粒子の合計100質量部あたり0.01質量%以上5.0質量%以下で含まれる。

〔6〕一態様において、本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、無機化合物を含む樹脂シート成型用離型フィルムである。

〔7〕一態様において、本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、セラミックグリーンシート成型用離型フィルムである。

〔8〕一態様において、本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、厚さが、0.2 μ m以上1.0 μ m以下の樹脂シート成型用離型フィルムである。

〔9〕別の態様において、本発明は、セラミックグリーンシート製造用離型フィルム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であって、成型されたセラミックグリーンシートが0.2 μ m～1.0 μ mの厚みを有する、セラミックグリーンシートの製造方法を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明の樹脂成型用離型フィルムは、離型層と背面層の両面において、高平滑性を維持でき、更に、ハンドリング性にも優れ、その上、巻出し帯電を抑えることができる。また、樹脂シート、特にセラミックグリーンシートへの異物混入及び欠陥の発生を抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0014] 本願発明は、背面層と、基材と、離型層とを有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、

基材は、実質的に無機粒子を含まない表面層Aと、粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムであり、

表面層A上に、離型層が積層され、前記表面層B上に、背面層が積層され、離型層は実質的に粒子を含まず、

離型層の領域表面粗さSaは、7nm以下であり、かつ、最大突起高さは50nm以下であり、

背面層は、背面層形成組成物の硬化物であり、背面層形成組成物は、粒子とバインダー樹脂を含み、背面層の最大突起高さは300nm以下であり、かつ、背面層に存在する高さ40～100nmの突起数は、1000個/mm²以上である。

[0015] このような構成を有する本願発明は、離型層と背面層の両面において、高平滑性を維持でき、更に、ハンドリング性にも優れ、その上、巻出し帯電を抑えることができるため、例えば、厚さが、0.2μm以上1.0μm以下の樹脂シートに対し、均一な厚みを提供でき、ピンホールなどの欠点を抑制できる。

より詳細には、本発明は、離型層と背面層の両面が高平滑性を有しながらも、優れた搬送性と巻取り性を有することができる。このため、高い平滑性が要求される超薄膜の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシートを、良好に製造できるだけでなく、セラミックグリーンシートの搬送中、ロール状態での保管等においても、シワ、平面不良などが生じることを抑制できる

。

加えて、本発明は、巻き出し帯電が高くなることを抑制でき、例えば、工程中の極微小な環境異物やスリット時に生じるフィルム屑等が、静電気により付着することを抑制されるため、セラミックグリーンシートへ混入する恐れがなくなる。

このように、本願発明は、高い平滑性を示すとともに、環境異物などの混入が低減された超薄膜の樹脂シートを製造でき、更に、これら超薄膜の樹脂シートを、良好に搬送、保管できる。

[0016] 本発明の離型フィルムは、本発明に規定される通り、離型層と背面層の両面が平滑である。両面を平滑とすることで、離型層の上に樹脂シートを成型する時と、樹脂シート付き離型フィルムを巻き取った時に、離型フィルム表面と裏面の凹凸が樹脂シートに転写し、ピンホールや厚みムラなどが生じることを防ぐことができる。離型層の平滑性については、本発明の範囲内で領域表面粗さSaと最大突起高さを低くすることが好ましい。背面層の平滑性については、本発明の範囲内で最大突起高さを低くすることが好ましい。詳しくは後述する。

[0017] 本発明の離型フィルムは、背面層に存在する微小な突起の数を一定数付与することで、両面が平滑であるにもかかわらず、ハンドリング性に優れ、巻き出し帯電を低くすることができる。詳しくは後述する。

[0018] (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をフィルム成形したものを使用することが出来る。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、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンα-ナフトレート、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又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。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。例えば、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、本発明の離型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。

[0019] 上記ポリエステルフィルムの固有粘度は0.50~0.70 dl/gが好ましく、0.52~0.62 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。

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を有する（積層した）ポリエステルフィルムを意味する。

[0020] 本発明において、表面層Aを構成するポリエステル樹脂の固有粘度は0.50~0.70 dl/gが好ましく、0.52~0.62 dl/gがより好ましい。

また、表面層Bを構成するポリエステル樹脂の固有粘度は0.50~0.70 dl/gが好ましく、0.52~0.62 dl/gがより好ましい。

一態様において、表面層Bを構成するポリエステル樹脂の固有粘度は、表面層Aを構成するポリエステル樹脂の固有粘度よりも大きい。表面層Bを構成するポリエステル樹脂の固有粘度が大きいことで、表面層B中に含まれる粒子が脱落しづらくなり、工程汚染、セラミックグリーンシートへの混入を防ぐことができる。

[0021] 本発明における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出来る。例えば、前記ポリエステル樹脂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。

[0022] 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。

[0023] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが12～50 μm であることが好ましく、さらに好ましくは15～38 μm であり、より好ましくは、19 μm ～33 μm である。フィルムの厚みが12 μm 以上であれば、フィルム生産時や離型層の加工工程、セラミックグリーンシートなどの成型の時に、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 μm 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。

表面層A及び表面層Bの各厚みについては、後述する。

[0024] 上記ポリエステルフィルム基材は、実質的に無機粒子を含まない表面層Aと、粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムである。ポリエステルフィルムの一方の面には離型層が積層され、他方の面には背面層が積層されている。前記ポリエステルフィルム基材の一方の表面を形成している層を表面層Aとし、他の一方の表面を形成している層を表面層Bとする態様について、以下の説明をする。

表面層Aは実質的に無機粒子を含まない。一方、表面層Bは粒子を含む。本発明の離型フィルムの積層構成は、離型層を積層する側の層を表面層A、背面層を積層する側の層を表面層Bとする。一態様において、ポリエステル

フィルムは、これら以外の中間層である層Cを有してもよい。

例えば、厚み方向の層構成は離型層／表面層A／表面層B／背面層であってもよく、

離型層／表面層A／層C／表面層B／背面層等の積層構造が挙げられる。層Cは複数の層構成であっても構わない。本発明において、好ましくは、少なくとも表面層Aと表面層Bを有し、2層以上の層から構成される2軸配向ポリエステルフィルムを基材とする。

一態様において、表面層Bは、所謂共押出し法によって、表面層Aと共に形成される層である。本発明においては、表面層Aと表面層Bは共にポリエステルを主成分として含む。共押出し法によって表面層Aと表面層Bを形成することにより、各層が一体化するため、基材の強度が向上するため好ましい。また、表面層Bに含まれる粒子が脱落しづらくなるため好ましい。また、ポリエステルフィルム基材も高い硬度を有することができ、薄膜の樹脂シートとの剥離性を良好にできる。

[0025] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を配置する面を形成する表面層Aは、実質的に無機粒子を含有しない。表面層Aの領域表面平均粗さ（ S_a ）は、7 nm以下が好ましい。本発明においては、表面層Aは、実質的に無機粒子を含有しないので、このような表面平均粗さを示すことができる。

本発明において、表面層Aの領域表面平均粗さ（ S_a ）は、離型層を配置する面における領域表面平均粗さ（ S_a ）のことであり、離型層を配置する面における領域表面平均粗さ（ S_a ）は、7 nm以下である。

S_a が7 nm以下であると、積層する超薄層セラミックグリーン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。さらには、離型層を形成する際に、表面層A上の突起に離型層成分が凝集し、離型層表面の平滑性の悪化を防ぐことができるため好ましい。

表面層Aの領域表面平均粗さ（ S_a ）は小さいほど好ましく、0.1 nm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0.1 nm以上7 nm以下であり、例えば、0.5 nm以上5 nm以下であり、0.5 nm以上4 nm以下である。このような範囲内であることにより、離型層の平滑性を高めることができ、積層する超薄層セラミックグリーンシートの成型時にピンホールなどの発生を抑制できる。さらには、離型層を形成する際に、表面層A上の突起に離型層成分が凝集し、離型層表面の平滑性の悪化を防ぐことができる。

[0026] 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。

[0027] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を配置する面の反対面を形成する表面層Bは、粒子を含有する。粒子を含むことで、フィルムの滑り性及び空気の抜けやすさに優れ、優れた搬送性と巻取り性を有することができる。

特に、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を含むことが好ましい。表面層B中に含まれる粒子の量は、合計で1000～15000 ppmである。このとき、表面層Bのフィルムの領域表面平均粗さ(Sa)は、例えば、1 nm以上40 nm以下である。より好ましくは、5 nm以上35 nm以下である。シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が1000 ppm以上であり、Saが1 nm以上の場合、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を良好にできる。このような特徴により、例えば、厚さ0.2 μm以上1.0 μm以下の超薄層の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシートを製造する場合、巻き取られたセラミックグリーンシートのシワ、位置ずれを防止でき、搬送性、巻取り、保管性に優れた離型フィルムを提供できる。

また、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が15000 ppm

m以下、S aが40nm以下の場合には、滑剤としても機能する粒子の凝集が生じにくく、粗大突起（例えば、高さ1 μ m以上の突起）ができないため、超薄層の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシート製造時に、例えば、巻取りによるピンホールの発生を抑制でき、品質の安定した樹脂シートを提供できる。

[0028] 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、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。他に使用できる無機粒子としては、アルミナ・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い。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、粒子の脱落防止の観点から好ましい。

[0029] 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、表面層Aの変形が抑制され、セラミックグリーンシートの厚みムラ及びピンホールの発生を抑制できる。

[0030] 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。また、2種類以上の異なる粒子は、上記範囲内で異なる平均粒子径を有してもよい。異なる2種類の粒子を含むことで、表面層Bに形成される凹凸を高度に制御することができ、滑り性の平滑性の両立ができるため好ましい。

[0031] 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、粒子又は不純物の混入を防ぐため、再生原料などを使用しないことが好

ましい。

[0032] 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できで好ましい。基材フィルムの全層の厚みの50%以下であると、共押出しによる表面層B、上述の中間層C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。

[0033] 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、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、量、粒径及び領域表面平均粗さ（ S_a ）は、上記の範囲を満足することが好ましい。

[0034] また、基材フィルム上に塗布する離型層、背面層の密着性を向上させたり、帯電を防止する等のために、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。

[0035] （離型層）

本発明において、離型層は、表面層A上に積層される。また、離型層は実質的に粒子を含まず、離型層の領域表面粗さ S_a は、7nm以下であり、かつ、最大突起高さは50nm以下である。

離型層がこのような特徴を有することで、高い平滑性が要求される超薄膜の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシートに対するピンホールの発生を抑制でき、均一な膜厚の樹脂シートを形成できる。更に、本発明の離型フィルムは、樹脂シートに対する優れた離型性を示し、その上、樹脂シートを巻取り、保管する際などハンドリング時に樹脂シートが離型フィルムから剥離することを抑制でき、樹脂シートに対する剥離性と保持性を両立できる。

[0036] 離型層の領域表面平均粗さ（ S_a ）は、7 nm以下であり、かつ、最大突起高さ（ S_p ）が50 nm以下である。離型層を形成させたフィルム表面は、その上で塗布・成型するセラミックシートに欠陥を発生させないために、上記領域表面平均粗さと最大突起高さを有する。領域表面粗さが7 nm以下、且つ、最大突起高さが50 nm以下であれば、セラミックシート形成時に、ピンホールなどの欠点を発生がなく、歩留まりが良好で好ましい。

更に、本発明の離型フィルムは、本発明に係る離型層と、背面層とを有することで、樹脂シートに対する優れた剥離性を有し、その上、樹脂シートを巻取り保管する際に、ピンホール、シワ及びズレの発生を抑制できる。加えて、本発明は、巻き出し帯電が高くなることを抑制できる。このように、本発明の離型フィルムは、高い平滑性と優れた剥離性により樹脂シートを良好に製造できるだけでなく、フィルムの巻取時及び搬送時のハンドリング性を向上させることができ、巻き出し帯電抑制による異物混入を低減できる。

[0037] 一態様において、離型層の領域表面平均粗さ（ S_a ）は、5 nm以下であり、かつ、最大突起高さ（ S_p ）が30 nm以下である。最大突起高さが低いほど好ましい。領域表面平均粗さ（ S_a ）は小さいほど好ましく、0.1 nm以上であってもよく、0.3 nm以上であってもよい。また、領域表面平均粗さ（ S_a ）は3 nm以下であってもよく、例えば、2 nm未満であってもよい。

最大突起高さ（ S_p ）も小さいほど好ましく、1 nm以上であってもよく、3 nm以上であってもよい。また、最大突起高さ（ S_p ）は25 nm以下であってもよく、20 nm以下であってもよい。

[0038] 本発明における離型層を構成する樹脂は特に限定はなく、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、各種ワックス、脂肪族オレフィンなどの離型性樹脂を含む、離型層形成組成物の硬化層である。

[0039] 本発明の離型層において、例えばシリコーン樹脂とは、分子内にシリコーン構造を有する樹脂のことであり、硬化型シリコーン、シリコーングラフト樹脂、アルキル変性など

の変性シリコン樹脂などが挙げられるが、移行性などの観点から反応性の硬化型シリコン樹脂を用いることが好ましい。反応性の硬化型シリコン樹脂としては、付加反応系のもの、縮合反応系のもの、紫外線もしくは電子線硬化系のものなどを用いることができる。より好ましくは、低温で加工できる低温硬化性の付加反応系のもの、および紫外線もしくは、電子線硬化系のものがよい。これらのものを用いることで、ポリエステルフィルムへの塗工加工時に、低温で加工できる。そのため、加工時におけるポリエステルフィルムへの熱ダメージが少なく、平面性の高いポリエステルフィルムが得られ、0.2～1.0 μm 厚みの超薄膜セラミックシート製造時にもピンホールなどの欠点が少ないセラミックシートを得ることができる。

[0040] 付加反応系のシリコン樹脂としては、例えば末端もしくは側鎖にビニル基を導入したポリジメチルシロキサンとハイドロジェンシロキサンとを、白金触媒を用いて反応させて硬化させるものが挙げられる。このとき、120℃で30秒以内に硬化できる樹脂を用いる方が、低温での加工ができ、より好ましい。例としては、東レ・ダウコーニング社製の低温付加硬化型（LTC1006L、LTC1056L、LTC300B、LTC303E、LTC310、LTC314、LTC350G、LTC450A、LTC371G、LTC750A、LTC755、LTC760Aなど）および熱UV硬化型（LTC851、BY24-510、BY24-561、BY24-562など）、信越化学社製の溶剤付加+UV硬化型（X62-5040、X62-5065、X62-5072T、KS5508など）、デュアルキュア硬化型（X62-2835、X62-2834、X62-1980など）などが挙げられる。

[0041] 縮合反応系のシリコン樹脂としては、例えば、末端にOH基をもつポリジメチルシロキサンと末端にH基をもつポリジメチルシロキサンを、有機錫触媒を用いて縮合反応させ、3次元架橋構造をつくるものが挙げられる。

[0042] 紫外線硬化系のシリコン樹脂としては、例えば最も基本的なタイプとして通常のシリコンゴム架橋と同じラジカル反応を利用するもの、不飽和基

を導入して光硬化させるもの、紫外線でオニウム塩を分解して強酸を発生させ、これでエポキシ基を開裂させて架橋させるもの、ビニルシロキサンへのチオール付加反応で架橋するもの等が挙げられる。また、前記紫外線の代わりに電子線を用いることもできる。電子線は紫外線よりもエネルギーが強く、紫外線硬化の場合のように開始剤を用いなくても、ラジカルによる架橋反応を行うことが可能である。使用する樹脂の例としては、信越化学社製のUV硬化系シリコーン（X62-7028A/B、X62-7052、X62-7205、X62-7622、X62-7629、X62-7660など）、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のUV硬化系シリコーン（TPR6502、TPR6501、TPR6500、UV9300、UV9315、XS56-A2982、UV9430など）、荒川化学社製のUV硬化系シリコーン（シリコリースUV POLY200、POLY215、POLY201、KF-UV265AMなど）が挙げられる。

[0043] 上記、紫外線硬化系のシリコーン樹脂としては、アクリレート変性や、グリシドキシ変性されたポリジメチルシロキサンなどを用いることもできる。これら変性されたポリジメチルシロキサンを、多官能のアクリレート樹脂やエポキシ樹脂などと混合し、開始剤存在下で使用することも良好な離型性能を出すことができる。

[0044] その他用いられる樹脂の例としては、ステアрил変性アルキド樹脂およびメチル化メラミンの反応などで得られるアルキド系樹脂なども好適である。

[0045] また架橋性樹脂に対し、離型性樹脂を添加した塗布層を用いることもできる。架橋性樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などの低分子量モノマーを用いて熱で架橋させたものや、（メタ）アクリレート樹脂やエポキシ樹脂などの紫外線硬化性の低分子量モノマーをUV照射で架橋させたものなどが挙げられる。これら架橋性樹脂は、上記離型性樹脂を添加することで、より優れた離型性を示す。

[0046] 本発明の離型層に上記樹脂を用いる場合は、1種類で使用してもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。また、剥離力を調整するために、軽剥離

添加剤や、重剥離添加剤といった添加剤を混合することも可能である。

[0047] 本発明の離型層は、実質的に粒子を含まない。実質的に粒子を含まないため、離型層表面を高度に平滑化することができる。更に、粒子脱落による樹脂シートへの影響、例えば、ピンホールの発生、表面平滑性の低下を抑制できる。

[0048] ただし、樹脂粒子についても、積極的に樹脂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、原料樹脂あるいはフィルムの製造工程におけるライン、装置に付着した汚れなどが離型層に含まれる可能性がある。樹脂粒子の存在の確認は、公知の方法で評価でき、例えば、顕微鏡を用いた表面観察であってもよく、赤外分光(IR)法、示差走査熱量分析(DSC)法、核磁気共鳴(NMR)法等を用いて行うことができる。例えば、走査電子顕微鏡を用いて離型層表面を観察し、粒子が存在しないことを確認する方法が可能である。

[0049] 本発明の離型層には、密着向上剤、帯電防止剤などの添加剤などを添加してもよい。また、基材との密着性を向上させるために、離型層を設ける前にポリエステルフィルム表面に、アンカーコート、コロナ処理、プラズマ処理、大気圧プラズマ処理等の前処理をすることも好ましい。

[0050] 本発明において、離型層の厚みは、その使用目的に応じて設定すれば良く、特に限定されない。好ましくは、硬化後の離型層の厚みが0.01～1.0 μm となる範囲がよい。

一態様において、離型層の厚みは0.01～0.8 μm である。

離型層の厚みが上記範囲内であることにより、例えば、厚さが、0.2 μm 以上1.0 μm 以下の樹脂シートの剥離を良好に行える。また、上記範囲内であることにより、硬化時間が長くなることを回避でき、離型フィルムの平面性が低下することを抑制できる。更に、セラミックシートの厚みムラも抑制できる。その上、離型層の硬化時間が長くなることを回避できるため、離型層を構成する樹脂の凝集を抑制できるため、離型層が実質的に粒子を含まないという特徴を満たすことができる。このため、離型層に突起が形成され

ることを抑制でき、セラミックシートのピンホール欠点の発生も抑制できる。

[0051] 本発明において、離型層を形成する離型層形成組成物の塗布は、ポリエステルフィルムの製造過程で実施するインライン方式またはポリエステルフィルムの製造後に実施するオフライン方式であることが好ましい。

インライン方式で塗布する場合には、フィルム流れ方向（縦方向）に延伸し一軸配向させたフィルムに離型性樹脂を溶解もしくは分散させた塗液を塗布し、その後横方向（フィルム流れ方向とは直交する方向）に延伸し、2軸配向させると同時に離型層を形成する方法が好ましい。

オフライン方式で塗布する場合には、2軸配向ポリエステルフィルムの一方の面に、離型性樹脂もしくは分散させた塗液を塗布し、溶媒等を乾燥により除去後、加熱乾燥、熱硬化または紫外線硬化させる方法が用いられる。

[0052] インライン方式で塗布する時の塗液は、水性塗液を用いることが好ましい。水性塗液の種類は特に限定されないが、水溶性の有機溶媒、例えばアルコール類などを添加することが好ましい。

オフライン方式で塗布する時の塗液は、特に限定されないが、有機溶剤を用いたものが好ましく、沸点が90℃以上の溶剤を添加することが好ましい。沸点が90℃以上の溶剤を添加することで、乾燥時の突沸を防ぎ、塗膜がレベリングさせることができ、乾燥後の塗膜表面の平滑性を向上させることができる。

[0053] 上記塗液の塗布法としては、公知の任意の塗布法を適用でき、例えばグラビアコート法、及び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、エアナイフコート法等の従来から知られている方法を利用できる。

[0054] （背面層）

背面層は、基材の表面層B上に積層される。また、背面層は、背面層形成組成物の硬化物であり、背面層形成組成物は、粒子とバインダー樹脂を含む。背面層の最大突起高さ（Sp）は300nm以下であり、かつ、背面層に存

在する高さ40～100nmの突起数は、1000個/mm²以上である。

上記構成を有する本発明の背面層は、高平滑性を有しながらも、優れた搬送性と巻取り性を有することができる。例えば、セラミックグリーンシートの搬送中、ロール状態での保管等においても、シワ、平面不良などが生じることを抑制できる。

加えて、本発明は、巻き出し帯電が高くなることを抑制でき、例えば、工程中の極微小な環境異物、スリット時に生じるフィルム屑等が、静電気により付着することを抑制できる。その結果、異物が樹脂シートに混入し汚染することを防ぐことができる。例えば、本発明の離型フィルムは、樹脂シートの成型前に施されるロールの巻き出し工程においても、帯電を抑制でき、離型層の汚染を防止できる。更に、離型層に、樹脂シートを形成した状態においても、巻き出し帯電を抑制できるので、本明細書に記載される種々の効果を奏することができる。

[0055] 背面層の最大突起高さ (Sp) は300nm以下であり、250nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることがさらに好ましい。最大突起高さが300nm以下であれば、樹脂シートにピンホール及び厚みムラが生じる恐れがなく好ましい。最大突起高さは小さいほど好ましく、1nm以上であってもよく、3nm以上であってもよい。一態様において、背面層の最大突起高さ (Sp) は、30nm以上180nm以下であり、例えば、50nm以上180nm以下である。

[0056] 背面層の領域表面粗さ (Sa) は1～25nmであることが好ましく、3～20nmであることが好ましく、3.5～15nmであることがより好ましい。領域表面粗さをこの範囲とすることで、平滑性と滑り性に優れ、巻出し帯電も低く抑えることができる。

[0057] 本発明において、離型層の領域表面粗さ (Sa) は、背面層の領域表面粗さ (Sa) よりも小さいことが好ましい。例えば、離型層の領域表面粗さ (Sa) は、背面層の領域表面粗さ (Sa) の値の1/2以下である。このような関係を有することで、樹脂シートの変形とピンホールの発生を抑制でき、その上、離

型層の剥離性と、背面層の巻取り性、巻き出し性をバランスよく有することができる。

[0058] 本発明において、離型層の最大突起高さ (S_p) は、背面層の最大突起高さ (S_p) よりも小さいことが好ましい。例えば、離型層の最大突起高さ (S_p) は、背面層の最大突起高さ (S_p) の $1/5$ 以下である。このような関係を有することで、樹脂シートの変形とピンホールの発生を抑制でき、離型層の剥離性と、背面層の巻取り性、巻き出し性をバランスよく有することができる。

[0059] 背面層において、高さ $40 \sim 100 \text{ nm}$ の突起数は、 1000 個/mm^2 以上である。

本発明においては、 $40 \sim 100 \text{ nm}$ の高さの突起数が上記範囲内であることにより、良好な滑り性を示すことができる。また、背面層は、前述の表面形状を有するため、本発明の背面層は高い平滑性と、優れた滑り性をともに備えることができる。

$40 \sim 100 \text{ nm}$ の高さの微小な突起を 1000 個/mm^2 以上付与することで、離型層および樹脂シートとの接触面積を抑えることができ、巻き出し帯電及び樹脂シートの変形を抑えることができる。巻出し帯電を低くすると工程中の付着異物、スリット時の切粉の付着などを抑えることができ、樹脂シートの汚染を防ぐことができる。樹脂シートの変形を抑えることができると、樹脂シートのピンホール、厚みムラなどが生じる恐れがない。 $40 \sim 100 \text{ nm}$ の高さの突起数は 1000 個/mm^2 であり、 2000 個/mm^2 以上であることがより好ましい。突起数は多い方が好ましく、例えば、 20000 個/mm^2 以下であり、好ましくは 15000 個/mm^2 であり、例えば 10000 個/mm^2 である。このような範囲内であることにより、背面層に含まれる粒子が凝集することを抑制でき、粗大突起となることを抑制できる。

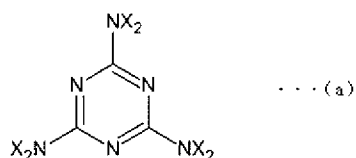
[0060] 本発明の離型フィルムは、 $\pm 10 \text{ kV}$ 未満の巻出帯電量を示すことができ、例えば、 $\pm 5 \text{ kV}$ 未満の巻出帯電量を示すことができる。一態様において、 $\pm 0.1 \text{ kV}$ 以上、例えば、 $\pm 0.5 \text{ kV}$ 以上の巻出帯電量を示すことができる。

- [0061] 本発明における背面層は、背面層形成組成物の硬化物であり、背面層形成組成物は、粒子とバインダー樹脂を含む。例えば、バインダー樹脂は架橋性樹脂である。バインダー樹脂が架橋性樹脂を含むことで、背面層の弾性率が向上する。高弾性率な背面層とすることで、離型フィルムのハンドリング性が向上するだけでなく、巻出し帯電が抑えられるため好ましい。背面層の弾性率を高めると、ロール保管時に接触する離型層と背面層との滑り性が向上する（すべりやすくなる）。特定の理論に限定して解釈すべきではないが、背面層が滑りやすくなると、離型フィルム面に対して垂直方向に加わる圧力が水平方向に逃げやすくなるため、ロール状で保管した際の離型層と樹脂シート又は背面層の密着力を低減することができ、帯電を抑制できるため好ましい。
- [0062] バインダー樹脂に架橋性樹脂を用いると、背面樹脂層中に含まれる粒子がバインダー樹脂中に取り込まれ、脱落しづらくなるため好ましい。粒子の脱落が抑えられると、工程汚染や離型フィルム上に成型する樹脂シートの汚染が抑えられるため好ましい。
- [0063] 架橋性樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、（メタ）アクリレート樹脂などが挙げられる。これらの架橋性樹脂を熱または紫外線照射下で硬化させることが好ましい。
- [0064] 架橋性樹脂として用いるメラミン樹脂としては、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られ、1分子中にトリアジン環、及びメチロール基及び／又はアルコキシメチル基をそれぞれ1つ以上有していることが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロールメラミン誘導体に、低級アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等を脱水縮合反応させてエーテル化した化合物などが好ましい。メチロール化メラミン誘導体としては、例えばモノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。1種類を用いても2種類以上含ん

でもよい。

- [0065] メラミン樹脂の反応性を高め、背面層の弾性率を高めるためには、1分子中により多くの架橋点をもつヘキサメチロールメラミンやヘキサアルコキシメチルメラミンを用いることが好ましいが、反応性により優れるヘキサアルコキシメチルメラミンがより好ましく、特にヘキサメトキシメチルメラミンを用いることが好ましい。この時、ヘキサメチロールメラミンとは、下記式 (a) 中、Xがメチロール基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) であるものである。ヘキサアルコキシメチルメラミンとは、メチロールメラミン誘導体にアルコールを用いて脱水縮合反応させたものであり、Xが ($-\text{CH}_2-\text{OR}$ 、Rは炭素数1～4のアルキル基) であるものである。ヘキサメトキシメチルメラミンとは、Xが ($-\text{CH}_2-\text{OMe}$) であるものである。

[0066] [化1]



- [0067] 上記 (a) 中のXはそれぞれ同じであってもよいし、異なっても良い。また上記Rは、それぞれ同じであっても良く、異なっても良い。また、Xは($-\text{H}$)でも良い。

- [0068] 本発明で用いるメラミン樹脂は、単一の化合物ではなく、複数の化合物の混合体であることが好ましい。メラミン系化合物中の主成分となる化合物の構造から、フルエーテル型 ($\text{X} = -\text{CH}_2-\text{OR}$ 、Rは炭素数1～4のアルキル基)、メチロール型 ($\text{X} = -\text{CH}_2-\text{OH}$)、イミノ型 ($\text{X} = -\text{H}$) に大別することができる。反応性の観点から、フルエーテル型、メチロール型を用いることが好ましく、フルエーテル型がより好ましく、フルエーテル型の中でもRがメチル基であるヘキサメトキシメチルメラミン (CAS番号3089-11-0) が主成分として含まれているメラミン樹脂を用いることが最も好ましい。このヘキサメトキシメチルメラミンの含有率が高いメラミン樹脂を用いるほど、反応性が高く高弾性率な背面層とすることができる。

- [0069] メラミン樹脂を用いる場合は、硬化剤として、架橋反応を促進するために酸触媒を添加することが好ましく、離型層形成用組成物に酸触媒を添加して塗布し、硬化させることが好ましい。用いる酸触媒としては、スルホン酸系触媒を用いることが好ましい。
- [0070] 架橋性樹脂として用いるエポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル型、グリシジリアミン型、グリシジルエステル型のエポキシ樹脂や、脂環式エポキシ樹脂が挙げられるが、特に、グリシジルエーテル型のエポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂が好ましく、脂環式エポキシ樹脂を紫外線硬化させることが最も好ましい。脂環式エポキシ樹脂は反応性が高いために、高弾性率な背面層となるため好ましい。
- [0071] エポキシ樹脂を用いて紫外線硬化させる場合には、硬化剤として、カチオン重合反応を進行させるために、酸発生剤を用いることが好ましい。用いる酸発生剤としては、特に限定されず一般的なものが使われるが、活性エネルギー線照射下で酸が発生する光酸発生剤を用いることで、加工時の熱量を抑えることができるため好ましい。
- [0072] 架橋性樹脂として（メタ）アクリレート樹脂を用いる場合は、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、ウレタンアクリレート樹脂も好適に用いることができ、市販されているものの例としては、三菱ケミカル社製：UV1700B、UV7620EA、UV7610B、UV7600B、UV7650B、日本化薬社製：DPHA40H、UX5003、荒川化学工業社製：ビームセット577、大成ファインケミカル社製：8UX-015A及び、新中村化学工業社製：U15H

A等を挙げることができる。

[0073] (メタ)アクリレート樹脂を用いる場合は、硬化剤として、ラジカル重合反応を進行させるために、ラジカル開始剤を用いることが好ましい。ラジカル開始剤としては、熱ラジカル開始剤および光ラジカル開始剤のどちらも好適に用いることができるが、光ラジカル開始剤を用いるほうが、加工時の熱量を抑えることができるため好ましい。

[0074] 背面樹脂層中に含まれるバインダー樹脂の含有量は、背面層に含まれるバインダー樹脂と粒子の総重量100質量部に対し、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることがさらに好ましい。70質量%以上であると、高架橋な背面層となるため巻出し帯電が少なく、粒子の脱落も防止できるため好ましい。バインダー樹脂の含有量が多いほど、高架橋となるため好ましいが、粒子の含有量を考慮すると99.9質量%以下、例えば95質量%以下、一態様において、92質量%以下であることが好ましい。

[0075] 背面層中に含まれる粒子は特に限定されず、一般的なものを含むことができる。例えば、シリカ粒子、メラミン粒子、アクリル粒子、炭酸カルシウム粒子から選択される少なくとも1種を含んでいることが好ましく、シリカ粒子を少なくとも含むことがより好ましい。

シリカ粒子は、価格が安いために経済的に優れるだけでなく、粒子の大きさや形状、分散液の種類が多く、微細の突起を精度よく付与するために好適である。

[0076] 粒子の平均粒径は1～300nm以下であることが好ましく、5～200nm以下であることがより好ましく、10～150nm以下であることが特に好ましい。粒径が1nm以上であると背面層に微細な突起が付与され、滑りに優れるため好ましい。粒径が300nm以下であると、粗大突起が形成される恐れがなく、樹脂シートに不具合が生じづらくなるため好ましい。なお、ここで述べる粒径とは1次粒径のことをさす。

[0077] 背面層中の粒子の含有量は、背面層に含まれるバインダー樹脂と粒子の総

重量100質量%に対して30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、15質量%以下であることが好ましい。30質量%以下であると、粒子が凝集し粗大突起が生じる恐れがなく好ましい。微細な突起を形成し滑り性を付与するためには、0.1質量%以上の粒子、例えば2質量%以上、一態様において、3質量%以上の粒子を含むことが好ましい。

[0078] 背面層形成組成物は、粒子を含み、例えば、粒子は、有機溶剤に分散された状態で存在し得る。このような態様で粒子を含むことで、微細突起を効果的に形成でき好ましい。分散性を高めるために粒子表面を改質し疎水性基を導入した粒子を好適に用いることができる。市販品の例としては、CIKナノテック社製SIRMIBK15wt%-E65(1次粒径100nm)、SIRMIBK15wt%-B04(1次粒径30nm)、日産化学社製：MEK-ST-ZL(1次粒径80nm)、MEK-ST-40(1次粒径12nm)などが挙げられる。

[0079] 背面層の厚みは、0.01～1.0 μ mであることが好ましく、0.05～0.7 μ mであることがより好ましく、0.1～0.5 μ mであることが更に好ましい。0.01 μ m以上であると、基材の表面層B上の凹凸を埋めて、平滑な背面となるため好ましい。また、粒子が脱落しづらくなるため好ましい。1.0 μ m以下であると、粒子が微細な突起を形成しやすく、滑り性に優れるため好ましい。

[0080] 背面層を形成する背面層形成組成物には、易滑性樹脂を添加することもできる。易滑性樹脂を添加すると、滑り性を更に向上させることができる。易滑性樹脂としては、特に限定はされないが、離型層に用いることのできるものが例として挙げられる。特に、離型層と同じ樹脂を用いると、離型層と背面層の帯電列が近づくため、帯電しづらくなり好ましい。

[0081] 易滑性樹脂は、例えば、バインダー樹脂と架橋し得るものであることが好ましい。バインダー樹脂と架橋することで、離型フィルムまたは樹脂シート付き離型フィルムを巻き取った際に、背面層中の易滑性樹脂が脱落し、離型層及ぶ／又は樹脂シートに移行する恐れがなく好ましい。更に、一態様にお

いて、離型層と背面層の帯電列を近づけることができ、離型フィルムの帯電を抑制できる。

[0082] バインダー樹脂としてメラミン樹脂を用いる態様では、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、エポキシ基などを有する易滑性樹脂を用いることが好ましい。バインダー樹脂としてエポキシ樹脂を用いる態様では、水酸基、エポキシ基、チオール基などを有する易滑性樹脂を用いることが好ましい。バインダー樹脂として（メタ）アクリレート樹脂を用いる態様では、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、チオール基などを有する易滑性樹脂を用いることが好ましい。易滑性樹脂には、それぞれ市販のものを用いることができる。

[0083] 背面層における易滑性樹脂の含有量は、背面層に含まれるバインダー樹脂と粒子との合計100質量部あたり0.01質量%以上5.0質量%以下であり、例えば、0.05質量%以上4.5質量%以下である。一態様において、0.08質量%以上4.0質量%以下である。

易滑性樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、バインダー樹脂の特性を損なうことなく、高い架橋構造を形成でき、更に、離型層と背面層の帯電列を近づけることができ、背面層に帯電が偏在することを抑制できる。このため、本発明は、巻き出し帯電が高くなることを抑制でき、超薄膜の樹脂シートに対して優れた剥離力を示すことができる。例えば、工程中の極微小な環境異物、スリット時に生じるフィルム屑等が、静電気により付着することを抑制でき、剥離時に樹脂シートが破損することを抑制できる。

[0084] 背面層を形成する背面層形成組成物には、硬化剤を添加することもできる。硬化剤を添加すると、より高い弾性率を示す背面層を形成できる。例えば、本明細書に記載のバインダー樹脂と硬化剤の組合せを含むことができる。

[0085] 背面層形成組成物における硬化剤の含有量は、背面層に含まれるバインダー樹脂と粒子との合計100質量部あたり0.1質量%以上5.0質量%以下であり、例えば、0.2質量%以上4.5質量%以下である。0.1質量%以上とすることで、背面層形成組成物の架橋反応が進行し、高弾性率な背

面層となり、巻き出し帯電及び粒子脱落が抑制されるため好ましい。5.0質量%以下であると、背面塗布層中に残存する硬化剤が樹脂シートに転写し、汚染する恐れがなく好ましい。

[0086] 背面層の形成方法については、特に限定されないが、離型層と同時に両面加工する方法、または片面を加工後に反対面を加工する方法で加工することができる。後者の場合は、離型層を加工した後に背面層を加工するほうが好ましい。離型層は、樹脂シートが直接積層されるため、背面層よりも平滑なものが必要になるためである。そのため、離型層を先に加工した方が、背面の滑り性が良く、離型層加工時にシワなどが入りにくく、より均一に塗工することができるため好ましい。

[0087] 背面層の加工は、ポリエステルフィルム製膜時に塗工するインライン方式ではなく、ポリエステルフィルム製膜後に加工するオフライン方式で加工することが好ましい。オフライン方式で行なう方が塗工時の張力や巻取時の張力などを高度に制御できるため、平滑性と滑り性を高度に両立することができる。

[0088] 背面層を形成する背面層形成組成物の塗布方法としては、公知の任意の塗布法を適用でき、例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、スプレーコート法、エアナイフコート法等の従来から知られている方法を適用できる

[0089] (その他の特性)

本発明の離型フィルムは、離型層における基材とは反対側の面と、背面層における基材とは反対側の面とを重ね合わせて測定した静摩擦係数 μ_s が、0.1以上1.0以下であることが好ましく、0.1以上0.7以下であることがより好ましく、0.1以上0.5以下であることがさらに好ましい。

静摩擦係数が1.0以下であると、離型層と背面層との密着力が低下するため、巻出し帯電を抑制できる。静摩擦係数は小さいほど帯電が抑制できるため好ましい。例えば、0.1以上であることで、良好な巻取り性を有する。

[0090] (樹脂シート)

一態様において、本発明の離型フィルムは、無機化合物を含む樹脂シート成型用離型フィルムである。無機化合物としては、金属粒子、金属酸化物、鉱物などを例示でき、例えば、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等を例示できる。

本発明は、平滑性の高い離型層と、平滑性、ハンドリング性及び帯電防止性に優れた背面層を有するため、これら無機化合物を樹脂シートに含む態様であっても、無機化合物に起因し得る欠点、例えば、樹脂シートの破損、離型層から樹脂シートの剥離が困難になる問題を抑制できる。

樹脂シートを形成する樹脂成分は、用途に応じて適宜選択できる。一態様において、無機化合物を含む樹脂シートは、セラミックグリーンシートである。例えば、セラミックグリーンシートは、無機化合物として、チタン酸バリウムを含むことができる。一態様において、樹脂シートは厚さが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0091] (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。

[0092] 一態様において、本発明の離型フィルムは、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムであり、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用いられる。

例えば、本発明のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム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

は、 $0.2\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ の厚みを有するセラミックグリーンシートを成型できる

より詳細には、例えば、以下のようにしてセラミックグリーンシートは製造される。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。セラミックグリーンシートの厚みは、 $0.2\sim 1.0\mu\text{m}$ 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

[0093] 以下に、実施例を用いて本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。本発明で用いた特性値は下記の方法を用いて評価した

[0094] (厚み測定)

切り出した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、反射分光膜厚計（大塚電子社製、FE-3000）を用いて測定した。

[0095] (領域表面粗さSa、最大突起高さSp)

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。領域表面平均粗さ（Sa）は、5回測

定の平均値を採用し、最大突起高さ（Sp）は7回測定し最大値と最小値を除いた5回の測定結果における、最大の値のものを採用した。

（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 $187\mu\text{m} \times 139\mu\text{m}$

（解析条件）

- ・面補正：4次補正
- ・補間処理：完全補間

[0096]（高さ40～100nmの突起数）

上記最大突起高さを測定した全7回の測定値の中で、中心の値を示した測定データを用いて、粒子解析を行った。粒子解析は、Vertscan R550H-M100の解析ソフトを用いて下記条件で求めた。上記領域表面粗さ、最大突起高さ測定と同面積の測定面積にて粒子解析を行い、最高度が40～100nmの突起数を算出した。突起数は 1mm^2 換算に変換した値を採用した。

（粒子解析条件）

- ・面補正：4次補正
- ・保管処理：完全補間
- ・突解析
- ・基準高さ：ゼロ面

[0097]（静摩擦係数）

離型フィルムロールから $8\text{cm} \times 5\text{cm}$ の面積に切り出し、試料フィルムを作成した。これを大きさ $6\text{cm} \times 5\text{cm}$ の底面を有する重さ 4.4kg の金属製直方体底面に、背面層が表に現れるように固定した。この時、試料フィルムの 5cm 幅方向と金属直方体の 5cm 幅方向を合わせ、試料フィルムの長手方向の一辺を折り曲げ、金属直方体の側面に粘着テープで固定した。

[0098] 次いで、同じ離型フィルムロールから20cm×10cmの面積に試料フィルムを切り出し、離型層が表に現れるように、平らな金属板上に長手方向端部を粘着テープで固定した。この上に試料フィルムを貼り付けた金属製直方体の測定面を接するように置き、引っ張りスピード100mm/分、23℃、65%RH条件下で測定した。測定は3回行い、平均値の値を静摩擦係数(μ_s)として採用した。なお、測定はエー・アンド・デイ社製テンシロン万能試験機RTG-1210を用いて行った。

[0099] (巻出し帯電量)

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、幅400mm、長さ5000mのロール状に巻き上げ、剥離フィルムロールを得た。この剥離フィルムロールを40℃、湿度50%以下の環境下に30日間保管した後、100m/minで巻き返す際の帯電量を春日電機社製「KSD-0103」を用いて測定した。帯電量は、巻出し直後100mmの箇所について、巻出し長さ500M毎に測定し、その平均値を算出した。

○: ± 5 kV未満

△: ± 5 kV以上、10 kV未満

×: ± 10 kV以上

[0100] (粒子脱落性)

摩擦堅牢度試験機(大栄科学精器製作所製、RT-200)に離型フィルム(3cm(フィルム幅方向)×20cm(フィルム長手方向))を背面層が上になるように取り付け、荷重ヘッド部(2cm×2cm、200g)と試料フィルムの接触部にアルミ箔(厚さ80 μ m、算術的平均表面粗さ0.03 μ m)を用い、10cmの距離を1往復2秒の速度で10往復させた。黒台紙の上に得られたフィルムをのせ、粉落ちしているか目視で確認した。

○: 黒台紙上で粉落ちが確認できない。

△: 黒台紙上で全体的にわずかな粉落ちが確認できる。

×: 黒台紙上に粉落ちが確認できる。

[0101] (ピンホール評価)

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
-----------------------------	-----

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ケーションャーを用いて乾燥後のスラリーが1.0μmになるように塗工し60℃で1分乾燥して、

セラミックグリーンシート付き離型フィルムを得た。その後、セラミックシート面と背面層面を重ね合わせ、24時間、10 kg/cm²の加重を掛けたあと、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 cm²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

[0102] (PETチップ(1))

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 μ m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 (I) を得た。PETチップ中の滑剤含有量は0.6 質量%であった。

[0103] (PETチップ (II))

PET (I) 中に含まれる粒子を、平均粒径 0.7 μ mの炭酸カルシウム粒子 0.1 質量%に変更した以外は上記PET (I) の製造方法と同様の方法でPETチップ(II)を得た。

[0104] (PETチップ (III))

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 (III) を得た。

[0105] (積層フィルム X1)

これらの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 μ m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 μ m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チップ (II) を表面層B、PETチップ (III) を表面層A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、固有粘度が0.59 dl/gの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チップ (II) / (III) = 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。その後、テンターに導き、140℃で横方向に4.2倍の延伸を行なった。次いで、熱固定ゾーンにおいて、210℃で熱処理した。その後、横方向に170℃で2.3%の緩和処理をして、厚さ31μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムX1を得た。得られたフィルムX1の表面層AのSaは1nm、表面層BのSaは14nmであった。

[0106] (積層フィルムX2)

PETチップ(II)をPETチップ(I)に変更した以外は、積層フィルムX1の製造方法と同様にして、積層フィルムX2を得た。積層フィルムX2の表面層AのSaは2nm、表面層BのSaは28nmであった。

[0107] (積層フィルムX3)

積層フィルムX3としては、厚み25μmのE5101（東洋紡エステル（登録商標）フィルム、東洋紡社製）を使用した。E5101は、表面層A及び表面層Bに粒子を含有した構成になっている。積層フィルムX3の表面層AのSaは24nm、表面層BのSaは24nmであった。

[0108] (離型層Y1の形成)

下記実施例1～11および比較例1～5において、熱付加型シリコーン樹脂（東レ・ダウコーニング社製 LTC310）100質量部と硬化触媒（東レ・ダウ・コーニング社製 SRX212）2質量部をトルエン／メチルエチルケトン＝5：5溶液で希釈し、固形分2質量%の離型塗布液を調製した。この離型塗布液をポリエステルフィルムの粒子を含有していない表面層Aに乾燥後の膜厚が0.1μmとなるようにリバースグラビアコーターにて塗布し、次いで、120℃の熱風で30秒間乾燥し離型層Y1を形成した。

[0109] (離型層Y2の形成)

下記実施例12及び比較例6～8において、UV硬化型シリコーン樹脂（モメンティブ社製 UV9300）100質量部と硬化触媒ビス（アルキルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート1質量部を、トルエン／メチルエチルケトン／ヘプタン（＝3：5：2）溶液で希釈し、固形分2

質量%の離型塗布液を調製した。この離型塗布液をポリエステルフィルムの粒子を含有しない表面層Aに乾燥後の膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ となるようにリバースグラビアコーターにて塗布し、次いで、 90°C の熱風で30秒間乾燥した後、直ちに無電極ランプ（ヘレウス社製Hバルブ）にて紫外線照射（ $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行い、離型層Y2を形成した。

[0110]（離型層Y3の形成）

下記実施例13において、ヘキサメトキシメチロールメラミン（日本カーバイド工業製、MW-30M）100質量部と水酸基含有ポリジメチルシロキサン（信越化学工業製、X-22-170DX）1質量部とパラトルエンスルホン酸2質量部を、トルエン／メチルエチルケトン＝5／5溶液で希釈し、固形分20質量%の離型塗布液を調製した。この離型塗布液をポリエステルフィルムの粒子を含有していない表面層Aに乾燥後の膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ となるようにリバースグラビアコーターにて塗布し、次いで、 140°C の熱風で30秒間乾燥し離型層Y3を形成した。

[0111]（離型層Y4の形成）

下記実施例14において、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート100質量部とアクリロイル基含有変性ポリジメチルシロキサン（ビックケミージャパン社製、BYK-UV3505）1質量部とラジカル開始剤（IGM Resins社製、Omni-rad907）5質量部を、トルエン／メチルエチルケトン＝5／5溶液で希釈し、固形分20質量%の離型塗布液を調製した。この離型塗布液をポリエステルフィルムの粒子を含有しない表面層Aに乾燥後の膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ となるようにリバースグラビアコーターにて塗布し、次いで、 90°C の熱風で30秒間乾燥した後、直ちに無電極ランプ（ヘレウス社製Hバルブ）にて紫外線照射（ $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行い、離型層Y4を形成した。

[0112]（バインダー樹脂）

（1）－1：メラミン樹脂（日本カーバイド工業社製、MW-30M）

（1）－2：脂環式エポキシ樹脂（ダイセル社製、セロキサイド2021P

)

(1) - 3 : アクリレート樹脂 (新中村化学工業社製、A-DPH)

(1) - 4 : シリコン変性アクリル樹脂 (アクリル骨格の計算Tg : 120℃、酸価 : 65mgKOH/g)

[0113] (粒子)

(2) - 1 : SIRMIBK15wt%-E65 (CIKナノテック社製、1次粒径100nm)

(2) - 2 : OSG-170 (信越化学工業社製、1次粒径170nm)

(2) - 3 : SIRMIBK15wt%-B04 (CIKナノテック社製、1次粒径30nm)

(2) - 4 : シーホスターKE-S50 (日本触媒社製、1次粒径500nm)

[0114] (易滑性樹脂)

(3) - 1 : X-22-170DX (信越化学工業社製、片末端水酸基変性ポリジメチルシロキサン)

(3) - 2 : X-22-173DX (信越化学工業社製、片末端エポキシ変性ポリジメチルシロキサン)

(3) - 3 : BYK-UV3505 (ビックケミージャパン社製、アクリロイル基含有変性ポリジメチルシロキサン)

[0115] (硬化剤)

(4) - 1 : パラトルエンスルホン酸

(4) - 2 : CPI-101A (サンアプロ社製、カチオン重合開始剤)

(4) - 3 : Omnirad907 (IGM Resins社製、ラジカル重合開始剤)

[0116] (背面層Z1の形成)

メラミン樹脂 (1) - 1 (日本カーバイド工業社製、MW-30M) 90質量部、粒子 (2) - 1 (CIKナノテック社製、SIRMIBK15WT%-E65) 10質量部、易滑性樹脂 (3) - 1 (信越化学工業社製、X-

22-170DX) 1質量部、硬化剤(4)-1(パラトルエンスルホン酸) 2質量部を、トルエン/メチルエチルケトン(=1:1)溶液で希釈し、固形分10質量%の塗工液を調製した。この塗工液を積層フィルムの粒子を含有する表面層B上に乾燥後の膜厚が0.3 μm となるようにリバースグラビアコーターにて塗布し、140℃30秒乾燥することで背面層Z1を形成した。なお、上記配合比率は、乾燥後の固形分の比率で表している。

[0117] (背面層Z2~Z9、Z11~Z15)

表1に示す組成、配合比率、膜厚になるように調製し、背面層Z2~Z9およびZ11~Z15を形成した。

[0118] (背面層Z10、Z16)

表1Aに示す組成、配合比率、膜厚になるように調製した塗液を背面層Z1と同様の方法で塗布した後、90℃30秒乾燥し、次いで、直ちに無電極ランプ(ヘレウス社製製Hバルブ)にて紫外線照射(300 mJ/cm^2)を行い、背面層Z10およびZ16を形成した。

[0119] (実施例1)

積層フィルムX1の表面層A上に離型層Y1を形成した後に、表面層B上に背面層Z1を形成することで樹脂シート成型用離型フィルムを得た。物性値を表2Aに示す。

[0120] (実施例2~15)

表1A、表1Bに示す基材フィルム、離型層、背面層の組み合わせになるように実施例1と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。物性値を表2A、表2Bに示す。

[0121] 本願発明は、離型層と背面層の両面において、高平滑性を維持でき、更に、ハンドリング性にも優れ、その上、巻出し帯電を抑えることができるため、例えば、厚さが、0.2 μm 以上1.0 μm 以下の樹脂シートに対し、均一な厚みを提供でき、ピンホールなどの欠点を抑制できる。加えて、本発明は、巻き出し帯電が高くなることを抑制でき、例えば、工程中の極微小な環境異物、スリット時に生じるフィルム屑等が、静電気により付着することを

抑制でき、樹脂シートの汚染を抑制できる。

[0122] (比較例 1)

背面層を有さない以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た (表 1 C 参照)。また、物性値を表 2 C に示す。

[0123] (比較例 2 ～ 6、参考例 1)

表 1 C に示す基材フィルム、離型層、背面層の組み合わせになるように実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。物性値を表 2 C に示す。

[0124] 比較例 1 では、背面層を有さないために、背面の凹凸や粗大突起がセラミックグリーンシートに転写し、ピンホールが生じていた。比較例 2 では、背面層に粒子を含有していないため、離型層と背面層の滑り性が悪く、巻出し帯電が大きかった。比較例 3 では、背面層中の粒子の量が多かったため、粒子が凝集し、背面の平滑性が悪くセラミックグリーンシートにピンホールが生じていた。また、粒子の脱落が見られた。比較例 4 では、背面層中の粒子径が大きかったため、背面の平滑性が悪くセラミックグリーンシートにピンホールが生じていた。また、粒子の脱落が見られた。比較例 5 では、表面層 A に粒子を含有する積層フィルムを用いたため、離型層の平滑性が悪く、セラミックグリーンシートにピンホールが生じていた。比較例 6 では、背面層に粒子を含有していなかったため、滑り性が悪く、巻出し帯電が大きかった。

[0125] 参考例 1 では、バインダー樹脂が架橋性樹脂ではなかったため、巻出し帯電が大きく、粒子脱落が見られた。

[0126]

[表1A]

	基材フィルム	背面層											
		離型層			粒子								厚み (μm)
		種類	厚み (μm)	種類	バンダー樹脂		粒子		易滑性樹脂		硬化剤		厚み (μm)
種類	バンダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率				種類	バンダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率	種類	バンダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率	種類	バンダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率			
実施例1	X1	Y1	0.1	Z1	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1	2	0.3
実施例2	X1	Y1	0.1	Z2	(1)-1	95	(2)-1	5	(3)-1	1	(4)-1	2	0.3
実施例3	X1	Y1	0.1	Z3	(1)-1	98	(2)-1	2	(3)-1	1	(4)-1	2	0.3
実施例4	X1	Y1	0.1	Z4	(1)-1	80	(2)-1	20	(3)-1	1	(4)-1	2	0.3
実施例5	X1	Y1	0.1	Z5	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1	2	0.15
実施例6	X1	Y1	0.1	Z6	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1	2	0.5
実施例7	X1	Y1	0.1	Z7	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1	2	1
実施例8	X1	Y1	0.1	Z8	(1)-1	90	(2)-2	10	(3)-1	1	(4)-1	2	0.3

[0127]

[表1B]

	基材フィルム	背面層									
		離型層		バインダー樹脂				粒子		易滑性樹脂	
		種類	厚み (μm)	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比 率	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比 率	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比 率	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比 率
実施例9	X1	Y1	0.1	Z9	(1)-1	90	(2)-3	10	(3)-1	1	(4)-1
実施例10	X1	Y1	0.1	Z10	(1)-2	90	(2)-1	10	(3)-2	1	(4)-2
実施例11	X2	Y1	0.1	Z1	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1
実施例12	X1	Y2	0.1	Z1	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1
実施例13	X1	Y3	1	Z1	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1
実施例14	X1	Y4	1	Z1	(1)-1	90	(2)-1	10	(3)-1	1	(4)-1
実施例15	X1	Y1	0.1	Z11	(1)-1	90	(2)-1	10			(4)-1

[0128]

[表1C]

	基材フィルム	背面層									
		離型層		粒子				易溶性樹脂		硬化剤	
		種類	厚み (μm)	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率	種類	バインダー樹脂 と粒子の総重 量当たりの比率
比較例1	X1	Y1	0.1								-
比較例2	X1	Y1	0.1	Z12	100	(1)-1		(3)-1	1	(4)-1	2
比較例3	X1	Y1	0.1	Z13	60	(1)-1	40	(3)-1	1	(4)-1	2
比較例4	X1	Y1	0.1	Z14	90	(1)-1	10	(3)-1	1	(4)-1	2
比較例5	X3	Y1	0.1	Z1	90	(1)-1	10	(3)-1	1	(4)-1	2
比較例6	X2	Y2	0.1	Z16	100	(1)-3		(3)-3	1	(4)-3	2
参考例1	X2	Y2	0.1	Z15	90	(1)-4	10	(2)-1			0.3

[0129]

[表2A]

	物性									
	離型層			背面層			滑り性			
	Sa (nm)	Sp (nm)	Sa (nm)	Sp (nm)	高さ40~100nm の突起数 (数/1mm ²)	静摩擦係数 (-)	評価	巻出帯電量	粒子脱落性	
実施例1	1	16	6.1	172	3615	0.32	○	○	○	○
実施例2	1	16	5.2	163	2577	0.31	○	○	○	○
実施例3	1	16	4.9	160	1654	0.40	○	○	○	○
実施例4	1	16	7.3	212	3654	0.30	○	○	△	○
実施例5	1	16	12.6	255	5192	0.29	○	○	○	△
実施例6	1	16	4.9	121	2231	0.31	○	○	○	○
実施例7	1	16	4.5	122	1192	0.51	△	△	○	○
実施例8	1	16	7.2	211	3154	0.32	○	○	○	○

[表2B]

	物性									
	離型層			背面層			滑り性			ピンホール
	Sa (nm)	Sp (nm)	Sa (nm)	Sp (nm)	高さ40~100nm の突起数 (数/1mm ²)	静摩擦係数 (-)	評価	巻出帯電量	粒子脱着性	
実施例9	1	16	5.0	129	1615	0.62	△	△	○	○
実施例10	1	10	6.1	174	3462	0.31	○	○	○	○
実施例11	2	16	6.5	201	4231	0.29	○	○	○	○
実施例12	1	16	6.1	172	3615	0.32	○	○	○	○
実施例13	1	10	6.1	172	3615	0.34	○	○	○	○
実施例14	1	10	6.1	172	3615	0.35	○	○	○	○
実施例15	1	16	6.1	172	3615	0.35	○	○	○	○

[0132] 本発明によれば、離型フィルムの離型層と背面の両面の平滑性と、離型フィルムのハンドリング性を両立しながら、巻出し帯電が低い離型フィルムとすることで、厚みが1 μ m以下の超薄層品でも欠陥が少ない樹脂シートを成型できる離型フィルムを提供することで、樹脂シートを不良が生じる恐れなく製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 背面層と、基材と、離型層とを有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、
- 前記基材は、実質的に無機粒子を含まない表面層Aと、粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムであり、
- 前記表面層A上に、離型層が積層され、前記表面層B上に、背面層が積層され、
- 前記離型層は実質的に粒子を含まず、
- 前記離型層の領域表面粗さSaは、7nm以下であり、かつ、最大突起高さは50nm以下であり、
- 前記背面層は、背面層形成組成物の硬化物であり、前記背面層形成組成物は、粒子とバインダー樹脂を含み、前記背面層の最大突起高さは300nm以下であり、かつ、前記背面層に存在する高さ40～100nmの突起数は、1000個/mm²以上である、
- 樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項2] 前記背面層に含まれる前記バインダー樹脂が架橋性樹脂であり、前記架橋性樹脂の含有量が、前記背面層に含まれる前記バインダー樹脂と前記粒子の合計100質量部あたり70質量%以上であり、前記粒子の含有量が30質量%以下である、請求項1に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項3] 背面層に含まれる粒子がシリカ粒子であり、かつ、粒子の平均粒径が300nm以下である、請求項1または2に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項4] 離型層における基材とは反対側の面と、背面層における基材とは反対側の面とを重ね合わせて測定した静摩擦係数 μ_s が、0.1以上1.0以下である請求項1～3のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項5] 前記背面層形成組成物は、更に、易滑性樹脂を含み、前記易滑性樹

脂の含有量は、前記背面層に含まれる前記バインダー樹脂と前記粒子の合計 100 質量部あたり 0.01 質量%以上 5.0 質量%以下である、請求項 1～4 のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項 6] 無機化合物を含む樹脂シート成型用離型フィルムである、請求項 1～5 のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項 7] 無機化合物を含む樹脂シートは、セラミックグリーンシートである、請求項 6 に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項 8] 厚さが、0.2 μm 以上 1.0 μm 以下の樹脂シート成型用離型フィルムである、請求項 1～7 のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項 9] 請求項 7 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であって、成型されたセラミックグリーンシートが 0.2 μm ～1.0 μm の厚みを有する、セラミックグリーンシートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 27/00**(2006.01)i; **B32B 27/36**(2006.01)i; **B28B 1/30**(2006.01)i

FI: B32B27/36; B32B27/00 L; B28B1/30 101

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/00; B32B27/36; B32B7/02; B28B1/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-060158 A (TOYOBO CO., LTD.) 25 April 2016 (2016-04-25) paragraphs [0001]-[0003], [0012], [0014]-[0063], [0070], [0075]-[0088], [0093], table 1	1-9
Y	JP 2016-221737 A (TOYOBO CO., LTD.) 28 December 2016 (2016-12-28) paragraphs [0001], [0025]-[0039], [0058]-[0059], [0076], table 1	1-9
A	WO 2019/065214 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 04 April 2019 (2019-04-04) paragraphs [0001], [0007]-[0040], [0111]-[0113], [0118], [0123]-[0125], [0128], [0130]-[0131], table 1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 December 2021

Date of mailing of the international search report

21 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/037852

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-060158	A	25 April 2016	(Family: none)	
JP	2016-221737	A	28 December 2016	(Family: none)	
WO	2019/065214	A1	04 April 2019	KR 10-2020-0023426	A
				CN 110997258	A
				SG 11202001119X	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; B28B 1/30(2006.01)i FI: B32B27/36; B32B27/00 L; B28B1/30 101														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/00; B32B27/36; B32B7/02; B28B1/30														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2016-060158 A（東洋紡株式会社）25.04.2016（2016 - 04 - 25） [0001] - [0003], [0012], [0014] - [0063], [0070], [0075] - [0088], [0093], [表1]	1 - 9												
Y	JP 2016-221737 A（東洋紡株式会社）28.12.2016（2016 - 12 - 28） [0001], [0025] - [0039], [0058] - [0059], [0076], [表1]	1 - 9												
A	WO 2019/065214 A1（東洋紡株式会社）04.04.2019（2019 - 04 - 04） [0001], [0007] - [0040], [0111] - [0113], [0118], [0123] - [0125], [0128], [0130] - [0131], [表1]	1 - 9												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 08.12.2021	国際調査報告の発送日 21.12.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉川 潤 4S 9651 電話番号 03-3581-1101 内線 3474													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/037852

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-060158	A	25.04.2016	(ファミリーなし)	
JP	2016-221737	A	28.12.2016	(ファミリーなし)	
WO	2019/065214	A1	04.04.2019	KR 10-2020-0023426	A
				CN 110997258	A
				SG 11202001119X	A