

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132682 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)
B28B 1/30 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054536
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 24 日(24.02.2012)
- (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 2011-073707 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リン
テック株式会社(LINTEC CORPORATION) [JP/JP];
〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 Tokyo
(JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 慎也
(*ICHIKAWA, Shinya*) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋
区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
Tokyo (JP). 深谷 知巳(*FUKAYA, Tomomi*) [JP/JP];
〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リ
ンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 早川 裕司, 外(*HAYAKAWA, Yuzi et al.*);
〒1070052 東京都港区赤坂六丁目 6 番 1 5 号

赤坂ウイングビル 4 階 特許業務法人 S A N S
U I 国際特許事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RELEASE AGENT COMPOSITION AND RELEASE FILM FOR CERAMIC GREEN SHEET MOLD

(54) 発明の名称: 剥離剤組成物およびセラミックグリーンシート成型用剥離フィルム

(57) Abstract: A release agent composition contains: a polyorganosiloxane (A) which has at least two alkenyl groups in a molecule, and has an aryl group on each side chain of at least one silicon atom in a siloxane skeleton; a polyorganosiloxane (B) which has an alkenyl group at only both ends in a molecule, but does not have an aryl group; and a branched organosiloxane oligomer (C) which does not have an aryl group, but has a branched chain containing an organosiloxane skeleton, and has at least two alkenyl groups in a molecule. The solid component ratio of the polyorganosiloxane (A) with respect to the total amount of the polyorganosiloxane (A) and the branched organosiloxane oligomer (C) is 40 to 98 percent by mass, and the solid component ratio of the polyorganosiloxane (B) with respect to the total amount of the polyorganosiloxane (A), the polyorganosiloxane (B) and the branched organosiloxane oligomer (C) is 2 to 60 percent by mass.

(57) 要約: 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつシロキサン骨格における少なくとも 1 個のケイ素原子の両側鎖にアリール基を有するポリオルガノシロキサン (A) と、アリール基を有さず、かつ 1 分子中の両末端のみにアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン (B) と、アリール基を有さず、オルガノシロキサン骨格を含む分岐鎖を有し、かつ 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) とを含有し、ポリオルガノシロキサン (A) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) の合計量に対するポリオルガノシロキサン (A) の固形成分比率が 40 ~ 98 質量%であり、ポリオルガノシロキサン (A)、ポリオルガノシロキサン (B) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) の合計量に対するポリオルガノシロキサン (B) の固形成分比率が 2 ~ 60 質量%である剥離剤組成物。

WO 2012/132682 A1

明 細 書

発明の名称：

剥離剤組成物およびセラミックグリーンシート成型用剥離フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、剥離剤組成物および当該剥離剤組成物を使用したセラミックグリーンシート成型用の剥離フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、積層セラミックコンデンサや多層セラミック基板といった積層セラミック製品を製造するには、セラミックグリーンシートを成型し、得られたセラミックグリーンシートを複数枚積層して焼成することが行われている。

[0003] セラミックグリーンシートは、チタン酸バリウムや酸化チタンなどのセラミック材料を含有するセラミックスラリーを剥離フィルム上に塗工することにより成型される。剥離フィルムとしては、フィルム基材にポリシロキサン等のシリコン系化合物が剥離処理されたものが使用されている（特許文献1～8）。この剥離フィルムには、当該剥離フィルム上に成型した薄いセラミックグリーンシートを当該剥離フィルムから破断等することなく剥離できる剥離性が要求される。

[0004] 近年、電子機器の小型化および高性能化に伴い、積層セラミックコンデンサや多層セラミック基板の小型化および多層化が進み、セラミックグリーンシートの薄膜化が進んでいる。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2002-011710号公報
特許文献2：特開2004-182836号公報
特許文献3：特開2004-216613号公報
特許文献4：特開2008-254207号公報

特許文献5：特開2008-150515号公報

特許文献6：特開2009-034947号公報

特許文献7：特開2009-215428号公報

特許文献8：特開2009-227976号公報

特許文献9：特開2009-227977号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] セラミックグリーンシートが薄膜化して、その乾燥後の厚みが $3\mu\text{m}$ 以下となると、セラミックスラリーを塗工し乾燥させたときに、セラミックスラリーの塗工端部が収縮し、当該塗工端部の厚みが厚くなる、いわゆる端部収縮や、ピンホール、あるいは塗布むらが発生し易くなる。また、成型したセラミックグリーンシートを剥離フィルムから剥離するときに、セラミックグリーンシートの強度低下による破断等の不具合が発生し易くなる。

[0007] さらに、セラミックグリーンシートを使用する電子材料は、その使用用途により、無機物、バインダー樹脂、分散剤、有機溶剤等の材料が異なり、かかるセラミックスラリーの種類によって、剥離フィルムに対するセラミックスラリーの塗工性が変化する。そのため、剥離フィルムにおいて、セラミックスラリーの塗工性能とセラミックグリーンシートの剥離性能とを両立することは困難であった。

[0008] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、セラミックスラリーの塗工性に優れるとともに、セラミックグリーンシートの剥離性にも優れたセラミックグリーンシート成型用剥離フィルム、および当該剥離フィルムに好適な剥離剤組成物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

[0009] 上記目的を達成するために、第1に本発明は、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつシロキサン骨格における少なくとも1個のケイ素原子の両側鎖にアリール基を有するポリオルガノシロキサン(A)と、アリール基を有さず、かつ1分子中の両末端のみにアルケニル基を有するポリ

オルガノシロキサン（Ｂ）と、アリール基を有さず、オルガノシロキサン骨格を含む分岐鎖を有し、かつ１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有する分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）とを含有し、前記ポリオルガノシロキサン（Ａ）および前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）の合計量に対する前記ポリオルガノシロキサン（Ａ）の固形成分比率が４０～９８質量％であり、前記ポリオルガノシロキサン（Ａ）、前記ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）の合計量に対する前記ポリオルガノシロキサン（Ｂ）の固形成分比率が２～６０質量％であることを特徴とする剥離剤組成物を提供する（発明１）。

[0010] 上記発明（発明１）に係る剥離剤組成物を使用して得られる剥離フィルムによれば、セラミックスラリーの塗工性に優れ、具体的には、剥離剤層の表面にセラミックスラリーを塗工し乾燥させたときに、セラミックスラリーの塗工端部が収縮し、当該塗工端部の厚みが厚くなる、いわゆる端部収縮が発生することが抑制される。また、上記剥離フィルムによれば、成型したセラミックグリーンシートの剥離性にも優れ、非常に低い剥離力でセラミックグリーンシートを剥離剤層から剥離することができる。

[0011] 上記発明（発明１）においては、前記ポリオルガノシロキサン（Ａ）の質量平均分子量が１０００００～８０００００であることが好ましい（発明２）。

[0012] 上記発明（発明１，２）においては、前記ポリオルガノシロキサン（Ｂ）の質量平均分子量が５００００～８０００００であることが好ましい（発明３）。

[0013] 上記発明（発明１～３）においては、前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）の質量平均分子量が１０００～５００００であることが好ましい（発明４）。

[0014] 上記発明（発明１～４）においては、触媒として白金族金属系化合物をさらに含有することが好ましい（発明５）。

[0015] 上記発明（発明１～５）においては、架橋剤（Ｄ）をさらに含有すること

が好ましい（発明 6）。

[0016] 上記発明（発明 6）において、前記ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアルケニル基の数は、前記ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.005～0.1 であることが好ましい（発明 7）。

[0017] 上記発明（発明 6, 7）において、前記ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアリール基の数は、前記ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.01～0.5 であることが好ましい（発明 8）。

[0018] 上記発明（発明 6～8）において、前記ポリオルガノシロキサン（B）が含有するアルケニル基の数は、前記ポリオルガノシロキサン（B）が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.0005～0.01 であることが好ましい（発明 9）。

[0019] 上記発明（発明 6～9）において、前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）が含有するアルケニル基の数は、前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.05～0.35 であることが好ましい（発明 10）。

[0020] 上記発明（発明 6～10）において、前記剥離剤組成物における架橋剤（D）の含有量は、前記ポリオルガノシロキサン（A）、前記ポリオルガノシロキサン（B）および前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）が含有するアルケニル基の数に対して、架橋剤（D）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.0～5.0 となる量であることが好ましい（発明 11）。

[0021] 第 2 に本発明は、基材と、少なくとも前記基材の一方の面に形成された剥離剤層とを備えた、セラミックグリーンシート成型用の剥離フィルムであって、前記剥離剤層は、前記剥離剤組成物（発明 1～11）を使用して形成されてなることを特徴とするセラミックグリーンシート成型用剥離フィルムを提供する（発明 12）。

発明の効果

[0022] 本発明に係る剥離剤組成物を使用して得られる剥離フィルムまたは本発明に係るセラミックグリーンシート成型用剥離フィルムによれば、セラミックスラリーの塗工性に優れ、具体的には、剥離剤層の表面にセラミックスラリーを塗工し乾燥させたときに、セラミックスラリーの塗工端部が収縮し、当該塗工端部の厚みが厚くなる、いわゆる端部収縮が発生することが抑制される。また、本発明に係る剥離剤組成物を使用して得られる剥離フィルムまたは本発明に係るセラミックグリーンシート成型用剥離フィルムによれば、成型したセラミックグリーンシートの剥離性にも優れ、非常に低い剥離力でセラミックグリーンシートを剥離剤層から剥離することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施形態について説明する。

〔剥離剤組成物〕

本実施形態に係る剥離剤組成物は、

1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつシロキサン骨格における少なくとも 1 個のケイ素原子の両側鎖にアリール基を有するポリオルガノシロキサン (A) と、

アリール基を有さず、かつ 1 分子中の両末端のみにアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン (B) と、

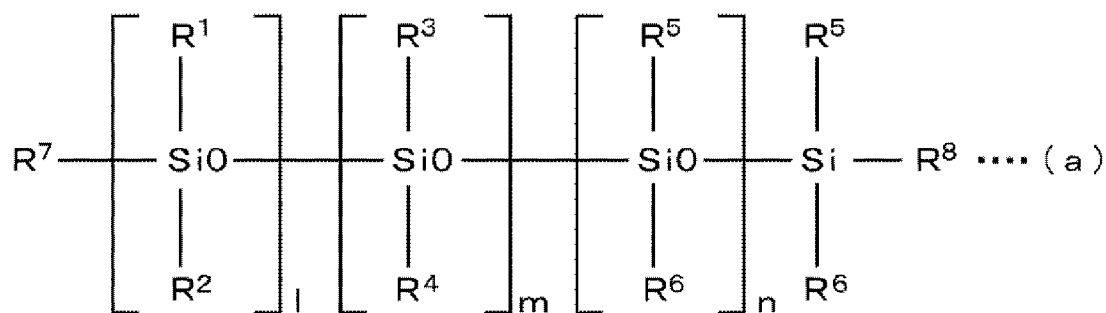
アリール基を有さず、オルガノシロキサン骨格を含む分岐鎖を有し、かつ 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) と

を含有し、

好ましくはさらに架橋剤 (D) および／または触媒 (E) を含有する。

[0024] ポリオルガノシロキサン (A) は、下記の一般式 (a) で示されるケイ素含有化合物の重合体である。

[化1]



[0025] 式 (a) 中、 l は 1 以上の整数である。また、 R^1 および R^2 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。 R^1 および R^2 は同一であっても異なってもよい。 R^1 および R^2 は、好ましくはメチル基である。

[0026] 式 (a) 中、 m は 1 以上の整数である。また、 R^3 および R^4 はアリール基であり、 R^3 および R^4 は同一であっても異なってもよいが、同一であることが好ましい。これにより、ポリオルガノシロキサン (A) は、シロキサン骨格におけるケイ素原子の両側鎖にアリール基を有することとなる。この構造により、剥離剤組成物を基材に塗布したときに、得られる剥離剤層においてポリオルガノシロキサン (A) は、ポリオルガノシロキサン (B) に対して、剥離剤層の基材側に偏在し、それによって後述する効果が得られると考えられる。

[0027] アリール基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、 α -キシリル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

[0028] 式 (a) 中、 n は 1 以上または 2 以上の整数である。 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも 2 個はアルケニル基であり、すなわち、1 分子中では少なくとも 2 個はアルケニル基である。例えば、 R^7 および R^8 の両方がアルケニル基であってもよいし (n は 1 以上)、 R^7 および R^8 の片方がアルケニル基であり、 R^5 および R^6 の一方または両方がアルケニル基であってもよいし (n は 1 以上)、 R^7 および R^8 がアルケニル基以外の官能基の場合であって、 R^5 および R^6 の両方がアルケニル基 (n は 1 以上)、または R^5 および R^6 の一方がアルケニル

基（ n は2以上）であってもよい。なお、 R^5 および R^6 の両方がアルケニル基のものと、 R^5 および R^6 の一方がアルケニル基のものとが混在していてもよい。各 R^5 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、各 R^6 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0029] アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等が挙げられ、中でもビニル基が特に好ましい。

[0030] R^5 および R^6 におけるアルケニル基以外の官能基は、炭素数1～12のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基である。 R^7 および R^8 におけるアルケニル基以外の官能基としては、 R^5 および R^6 と同様のアルキル基、シラノール基、ヒドロシリル基等が挙げられる。

[0031] ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアリール基の数は、ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアルキル基の数に対して、モル比で0.01～0.5であることが好ましく、特に0.05～0.3であることが好ましい。アリール基の数がこの範囲にあることで、剥離剤組成物を基材に塗布したときに、得られる剥離剤層においてポリオルガノシロキサン（A）は、ポリオルガノシロキサン（B）に対して、剥離剤層の基材側に偏在し、それによって後述する効果が得られると考えられる。

[0032] また、ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアルケニル基の数は、ポリオルガノシロキサン（A）が含有するアルキル基の数に対して、モル比で0.005～0.1であることが好ましく、特に0.01～0.05であることが好ましい。アルケニル基の数が1分子中に2個以上あることで、さらには上記範囲にあることで、後述する効果に寄与する架橋密度の高い架橋構造が形成され得る。

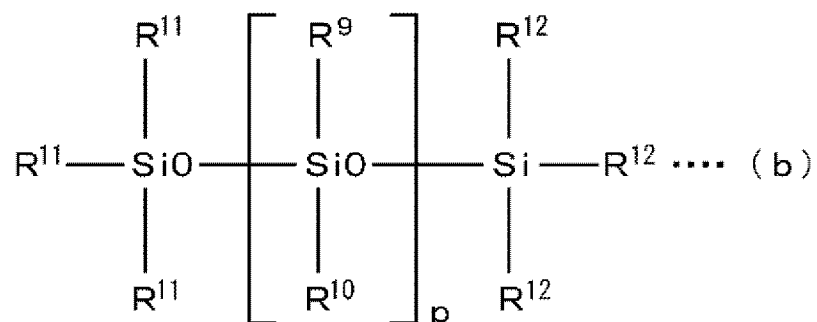
[0033] ポリオルガノシロキサン（A）の質量平均分子量は、100000～800000であることが必要であり、好ましくは150000～600000であり、特に好ましくは200000～380000である。なお、本明細

書における質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定したポリスチレン換算の値である。

[0034] ポリオルガノシロキサン（A）の質量平均分子量が100000未満であると、剥離剤組成物を基材に塗布するときに、ハジキが発生するなど、塗工性が劣り、均一な面状態が得られ難くなる。また、ポリオルガノシロキサン（A）の質量平均分子量が800000を超えると、剥離剤組成物の粘度が上昇し、希釈剤への溶解性が困難となる。

[0035] 一方、ポリオルガノシロキサン（B）は、下記の一般式（b）で示されるケイ素含有化合物の重合体である。

[化2]



[0036] 式（b）中、pは1以上の整数である。また、 R^9 および R^{10} は炭素数1～12のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等であり、アリール基またはアルケニル基であってはならない。 R^9 および R^{10} は同一であっても異なってもよい。 R^9 および R^{10} は、好ましくはメチル基である。このポリオルガノシロキサン（B）が、アリール基を有さないことで、剥離剤組成物を基材に塗布したときに、得られる剥離剤層においてポリオルガノシロキサン（B）は、ポリオルガノシロキサン（A）に対して、剥離剤層の基材と反対面側（剥離剤層の表面側）に偏在し、それによって後述する効果が得られると考えられる。

[0037] 式（b）中、 R^{11} の少なくとも1個はアルケニル基であり、また R^{12} の少なくとも1個はアルケニル基である。すなわち、ポリオルガノシロキサン（B）は、両末端にアルケニル基を有する。アルケニル基としては、ビニル基

、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等が挙げられ、中でもビニル基が特に好ましい。 R^{12} におけるアルケニル基以外の官能基は、炭素数1～12のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基である。各 R^{11} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、各 R^{12} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0038] ポリオルガノシロキサン（B）が、その1分子中の両末端のみにアルケニル基を有することで、後述する効果に寄与する架橋密度の低い架橋構造が形成され得る。

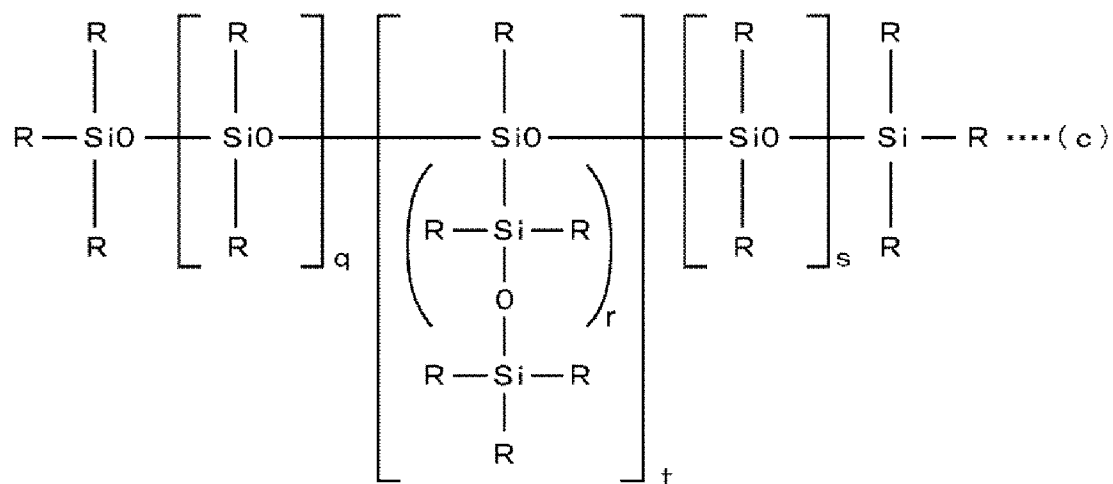
[0039] ポリオルガノシロキサン（B）が含有するアルケニル基の数は、ポリオルガノシロキサン（B）が含有するアルキル基の数に対して、モル比で0.0005～0.01であることが好ましく、特に0.001～0.005であることが好ましい。

[0040] ポリオルガノシロキサン（B）の質量平均分子量は、好ましくは50000～800000、特に好ましくは100000～700000、さらに好ましくは300000～500000である。

[0041] ポリオルガノシロキサン（B）の質量平均分子量が50000未満であると、後述する効果に寄与する架橋密度の低い架橋構造が形成されにくくなるおそれがある。また、ポリオルガノシロキサン（B）の質量平均分子量が800000を超えると、剥離剤組成物の粘度が上昇し、希釈溶剤への溶解が困難となるおそれがある。また、剥離剤組成物の硬化性が悪くなり、セラミックグリーンシートへのシリコン転移量が増加するおそれもある。

[0042] 分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）は、オルガノシロキサン骨格を含む分岐鎖を有するオルガノシロキサンオリゴマーであり、下記の一般式（c）で示される。

[化3]



[0043] 式(c)中、q、r、sおよびtは1以上の整数である。また、Rはアリール基ではなく、Rの少なくとも2個はアルケニル基である。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等が挙げられ、中でもビニル基が特に好ましい。Rにおけるアルケニル基以外の官能基は、炭素数1～12のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられ、好ましくはメチル基である。各Rは、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0044] 上記のように、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）がアリアル基を有さないことで、剥離剤組成物を基材に塗布したときに、得られる剥離剤層において、ポリオルガノシロキサン（A）が剥離剤層の基材側に偏在し、ポリオルガノシロキサン（B）が剥離剤層の基材と反対面側（剥離剤層の表面側）に偏在することを妨げず、それによって後述する効果が得られる。

[0045] また、上記のように、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）は1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するが、アルケニル基が存在する部位は、主鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよいし、それら両方であってもよい。

[0046] 分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するアルケニル基の数は、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するアルキル基の数

に対して、モル比で0.05～0.35であることが好ましく、特に0.1～0.2であることが好ましい。アルケニル基の数が1分子中に2個以上あることで、さらには上記範囲にあることで、後述する効果に寄与する架橋密度を有する架橋構造が形成され得る。

[0047] 分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の質量平均分子量は、好ましくは1000～50000、特に好ましくは2000～30000、さらに好ましくは3000～10000である。

[0048] 分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の質量平均分子量が1000未満であると、剥離剤組成物の塗工液の粘度を低下させる可能性があり、その場合、剥離剤組成物を塗工した際にハジキ等が発生し、均一な塗工面が得られ難くなるおそれがある。また、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の質量平均分子量が50000を超えると、後述する効果に寄与する架橋密度を有する架橋構造が形成され難くなるおそれがある。

[0049] ポリオルガノシロキサン（A）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の合計量に対するポリオルガノシロキサン（A）の固形成分比率は、40～98質量%であり、好ましくは45～95質量%であり、より好ましくは50～90質量%である。また、ポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサン（B）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の合計量に対するポリオルガノシロキサン（B）の固形成分比率は、2～60質量%であり、好ましくは2～55質量%であり、より好ましくは5～50質量%である。ポリオルガノシロキサン（A）またはポリオルガノシロキサン（B）の固形成分比率が上記範囲から外れると、セラミックスラリーの塗工性またはセラミックグリーンシートの剥離性が著しく低下する。

[0050] 架橋剤（D）としては、ポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサン（B）または分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）を架橋することができるものであれば特に限定されないが、ポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサン（B）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）以外の、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した

水素原子を有するポリオルガノシロキサンが好ましい。かかるポリオルガノシロキサンとしては、例えば、ジメチルハイドロジェンシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサンーメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサンーメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基末端封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、ポリ（ハイドロジェンシルセスキオキサン）等のポリオルガノハイドロジェンシロキサンが挙げられる。

[0051] 架橋剤（D）としてのポリオルガノシロキサンの質量平均分子量は、好ましくは500～5000、特に好ましくは500～2000である。

[0052] 本実施形態に係る剥離剤組成物中における架橋剤（D）の含有量は、ポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサン（B）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）が含有するアルケニル基の数に対して、架橋剤（D）が含有するヒドロシル基等の架橋性官能基の数が、モル比で1.0～5.0となる量であることが好ましく、特に1.5～3.0となる量であることが好ましく、さらには1.8～2.0となる量であることが好ましい。

[0053] 架橋剤（D）は、ポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサン（B）または分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）を架橋することで、得られる剥離剤層に安定した剥離性を付与することができる。

[0054] 触媒（E）としては、本実施形態に係る剥離剤組成物を硬化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。白金族金属系化合物としては、例えば、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、ロジウム等が挙げられる。剥離剤組成物がかかる触媒（E）を含有することで、当該剥離剤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。

[0055] 本実施形態に係る剥離剤組成物中における触媒（E）の含有量は、触媒（E）以外の成分の合計量に対し、1～1000ppm程度であることが好ま

しい。

[0056] 本実施形態に係る剥離剤組成物は、上記成分（A）～（E）の他、反応抑制剤、密着向上剤等を含有していてもよい。

[0057] 以上説明した剥離剤組成物は、上記ポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサン（B）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）を所定の配合比で含有することで、セラミックスラリーの塗工性に優れるとともに、セラミックグリーンシートの剥離性にも非常に優れた剥離剤層を形成することができる。したがって、本実施形態に係る剥離剤組成物によって形成した剥離剤層によれば、剥離剤層の表面にセラミックスラリーを塗工し乾燥させたときに、セラミックスラリーの塗工端部が収縮し、当該塗工端部の厚みが厚くなる、いわゆる端部収縮や、ピンホール、塗布むら等の発生を抑制することができる。また、強度の低い薄膜のセラミックグリーンシートを当該剥離剤層に成型した場合でも、ヒビ、破断等の不具合を発生させることなく、非常に低い剥離力でセラミックグリーンシートを剥離剤層から剥離することができる。この理由は必ずしも明らかではないが、上記のようにポリオルガノシロキサン（A）がアリアル基を有し、ポリオルガノシロキサン（B）が両末端のみにアルケニル基を有すると、ポリオルガノシロキサン（A）が剥離剤層の基材側に偏在し、ポリオルガノシロキサン（B）が剥離剤層の表層側に偏在すると予想され、その結果、端部収縮、ピンホール、塗布むら等の抑制効果が得られると考えられる。さらに、分岐状ポリオルガノシロキサンオリゴマー（C）を含有することにより、剥離剤層における架橋密度が高まり、その結果、セラミックグリーンシートを薄膜化した場合でも、当該セラミックグリーンシートを破断させることなく、剥がすことが可能となる。

[0058] [セラミックグリーンシート成型用剥離フィルム]

本実施形態に係るセラミックグリーンシート成型用剥離フィルム（以下単に「剥離フィルム」という場合がある。）は、基材と、基材の一方の面に形成された剥離剤層とを備えて構成される。

[0059] 基材としては、特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリプロピレンやポリメチルペンテン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニルなどのプラスチックからなるフィルムが挙げられ、単層であってもよいし、同種又は異種の2層以上の多層であってもよい。これらの中でもポリエステルフィルムが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、さらには二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。ポリエチレンテレフタレートフィルムは、加工時、使用時等において、埃等が発生しにくいため、例えば、埃等によるセラミックスラリー塗工不良等を効果的に防止することができる。さらに、ポリエチレンテレフタレートフィルムに帯電防止処理を行うことで、塗工不良等を防止する効果を高めることができる。

[0060] また、この基材においては、その表面に設けられる剥離剤層との密着性を向上させる目的で、所望により片面または両面に、酸化法や凹凸化法などによる表面処理、あるいはプライマー処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸化処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン、紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶射処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は、基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にコロナ放電処理法が効果および操作性の面から好ましく用いられる。

[0061] 基材の厚さは、通常10～300 μm であればよく、好ましくは15～200 μm であり、特に好ましくは20～125 μm である。

[0062] 本実施形態における剥離剤層は、前述した剥離剤組成物によって形成される。具体的には、剥離剤層は、基材の一方の面に、剥離剤組成物および所望により有機溶剤を含有する塗工液を塗工した後、乾燥し、硬化させることにより形成される。塗工方法としては、例えば、グラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、スピコート法、ナイフコート法、ロールコート

法、ダイコート法などが使用できる。

[0063] 上記有機溶剤としては特に制限はなく、様々なものを用いることができる。例えばトルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素化合物をはじめ、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびこれらの混合物等が用いられる。

[0064] 上記のように塗工した剥離剤組成物は、熱硬化させることが好ましい。この場合の加熱温度は90～140℃であることが好ましく、加熱時間は10～120秒程度であることが好ましい。

[0065] 剥離剤層の厚さは、特に限定されないが、0.01～3 μm であるのが好ましく、0.03～1 μm であるのがより好ましい。剥離剤層の厚さが0.01 μm 未満であると、剥離剤層を構成する材料等によっては、剥離剤層としての機能が十分に発揮されない場合がある。一方、剥離剤層の厚さが3 μm を超えると、剥離フィルムをロール状に巻き取った際に、ブロッキングが発生し、繰り出しに不具合を生じる場合がある。

[0066] 以上説明した剥離フィルムを使用するには、スロットダイ塗工方式やドクターブレード方式等を用いて、剥離剤層の表面にセラミックスラリーを塗工して乾燥させることにより、セラミックグリーンシートを成型する。このとき、本実施形態に係る剥離フィルムでは、セラミックスラリーの塗工端部が収縮し、当該塗工端部の厚みが厚くなる、いわゆる端部収縮が発生することが抑制され、また、ピンホールや塗布むらの発生も抑制される。一方、強度の低い薄膜のセラミックグリーンシートを剥離剤層に成型した場合でも、ヒビ、破断等の不具合を発生させることなく、非常に低い剥離力、具体的には10 mN/100 mm未満の剥離力でセラミックグリーンシートを剥離剤層から剥離することができる。このように、本実施形態に係る剥離フィルムによれば、セラミックスラリーの塗工性に優れるとともに、セラミックグリーンシートの剥離性にも非常に優れる。

[0067] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって

、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0068] 例えば、基材 1 における剥離剤層の反対側の面や、基材 1 と剥離剤層との間には、帯電防止層等の他の層が設けられてもよい。

実施例

[0069] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0070] [実施例 1]

1 分子中に 2 個以上のビニル基を有し、ビニル基を有さない部分は、ジメチルシロキサン—ジフェニルシロキサン共重合体からなるポリオルガノシロキサン (A) 90.25 質量部と、アリアル基を有さず、かつ 1 分子中の両末端のみにビニル基を有し、その他の官能基はメチル基であるポリオルガノシロキサン (B) 5 質量部と、アリアル基を有さず、オルガノシロキサン骨格を含む分岐鎖を有し、かつ 1 分子中に 2 個以上のビニル基を有し、その他の官能基はメチル基である分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) 4.75 質量部とを混合し、トリメチルシロキシ基末端封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンからなる架橋剤 (D) を添加した後、トルエンを主成分とする有機溶剤で希釈して、固形分濃度 1.5 質量%の剥離剤組成物の塗工液を調製した。なお、ポリオルガノシロキサン (A) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) の合計量に対するポリオルガノシロキサン (A) の固形成分比率 (質量%)、ならびにポリオルガノシロキサン (A)、ポリオルガノシロキサン (B) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) の合計量に対するポリオルガノシロキサン (B) の固形成分比率 (質量%) をそれぞれ表 1 に示す。

[0071] ここで、ポリオルガノシロキサン (A) の質量平均分子量は 360000 であり、ポリオルガノシロキサン (A) が含有するフェニル基の数は、ポリオルガノシロキサン (A) が含有するメチル基の数に対して、モル比で 0.125 であり、ポリオルガノシロキサン (A) が含有するビニル基の数は、

ポリオルガノシロキサン（A）が含有するメチル基の数に対して、モル比で0.025であった。

[0072] ポリオルガノシロキサン（B）の質量平均分子量は440000であり、ポリオルガノシロキサン（B）が含有するビニル基の数は、ポリオルガノシロキサン（B）が含有するメチル基の数に対して、モル比で0.0024であった。

[0073] 分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の質量平均分子量は6000であり、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）が含有するビニル基の数は、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）が含有するメチル基の数に対して、モル比で0.13であった。

[0074] 一方、架橋剤（D）の質量平均分子量は1000であり、剥離剤組成物中における架橋剤（D）の含有量は、ポリオルガノシロキサン（A）、ポリオルガノシロキサン（B）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（D）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で1.91となる量であった。

[0075] 上記塗工液100質量部に白金系触媒（信越化学工業社製，PL-50T）を固形分比で10質量部加え、得られた塗工液を、乾燥後の膜厚が0.1 μm となるように、基材としての2軸延伸ポリエステルフィルム（三菱樹脂社製，ダイアホイルT-100，厚さ：38 μm ）上にマイヤーバーコート法により均一に塗工した。次いで、熱風循環式乾燥機にて、135℃で60秒間加熱処理し、シリコーン樹脂剥離剤を硬化させ、基材上に剥離剤層を形成した。その後、シリコーン剥離剤の架橋剤であるポリオルガノハイドロジェンシロキサンの残官能基の影響をなくすため、70℃・dryの条件下にて24時間保管し、剥離フィルムを得た。

[0076] [実施例2]

実施例1で使用したポリオルガノシロキサン（A）47.5質量部と、ポリオルガノシロキサン（B）50質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）2.5質量部とを混合し、架橋剤（D）を、ポリオルガノシロ

キサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で１．９１となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0077] 〔実施例３〕

実施例１で使用したポリオルガノシロキサン（Ａ）８５．５質量部と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）５質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）９．５質量部とを混合し、架橋剤（Ｄ）を、ポリオルガノシロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で１．９１となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0078] 〔実施例４〕

実施例１で使用したポリオルガノシロキサン（Ａ）６３質量部と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）３０質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）７質量部とを混合し、架橋剤（Ｄ）を、ポリオルガノシロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で１．９３となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0079] 〔実施例５〕

実施例１で使用したポリオルガノシロキサン（Ａ）４５質量部と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）５０質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）５質量部とを混合し、架橋剤（Ｄ）を、ポリオルガノシロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で１．９８となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0080] [実施例 6]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (A) 47.5 質量部と、ポリオルガノシロキサン (B) 5 質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) 47.5 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (A)、ポリオルガノシロキサン (B) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.90 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0081] [実施例 7]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (A) 35 質量部と、ポリオルガノシロキサン (B) 30 質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) 35 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (A)、ポリオルガノシロキサン (B) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.92 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0082] [実施例 8]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (A) 25 質量部と、ポリオルガノシロキサン (B) 50 質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) 25 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (A)、ポリオルガノシロキサン (B) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.94 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0083] [実施例 9]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (A) 42.75 質量部と、ポリオルガノシロキサン (B) 5 質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) 52.25 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノ

シロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で１．９０となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0084] 〔実施例１０〕

実施例１で使用したポリオルガノシロキサン（Ａ）２２．５質量部と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）５０質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）２７．５質量部とを混合し、架橋剤（Ｄ）を、ポリオルガノシロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で１．９４となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0085] 〔比較例１〕

実施例１で使用したポリオルガノシロキサン（Ａ）２７質量部と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）７０質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）３質量部とを混合し、架橋剤（Ｄ）を、ポリオルガノシロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で２．０６となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0086] 〔比較例２〕

実施例１で使用したポリオルガノシロキサン（Ａ）１５質量部と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）７０質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）１５質量部とを混合し、架橋剤（Ｄ）を、ポリオルガノシロキサン（Ａ）、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（Ｃ）が含有するビニル基の数に対して、架橋剤（Ｄ）が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で１．９８となるよう添加した以外、実施例１と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0087] [比較例 3]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (B) を使用せずに、ポリオルガノシロキサン (A) 90 質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) 10 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (A) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.90 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0088] [比較例 4]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (A) を使用せずに、ポリオルガノシロキサン (B) 10 質量部と、分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) 90 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (B) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.86 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0089] [比較例 5]

実施例 1 で使用した分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) を使用せずに、ポリオルガノシロキサン (A) 95 質量部と、ポリオルガノシロキサン (B) 5 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (A) およびポリオルガノシロキサン (B) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.91 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0090] [比較例 6]

実施例 1 で使用した分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) を使用せずに、ポリオルガノシロキサン (A) 50 質量部と、ポリオルガノシロキサン (B) 50 質量部とを混合し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン

(A) およびポリオルガノシロキサン (B) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 2.00 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0091] [比較例 7]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (B) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) を使用せずに、ポリオルガノシロキサン (A) 100 質量部のみを使用し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (A) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.90 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0092] [比較例 8]

実施例 1 で使用したポリオルガノシロキサン (A) および分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) を使用せずに、ポリオルガノシロキサン (B) 100 質量部のみを使用し、架橋剤 (D) を、ポリオルガノシロキサン (B) が含有するビニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 3.00 となるよう添加した以外、実施例 1 と同様にして塗工液を調製し、剥離フィルムを作製した。

[0093] [試験例 1] (セラミックスラリー塗工性の評価)

チタン酸バリウム (BaTiO_3 ; 堺化学工業社製, BT-03) 100 質量部、ポリビニルブチラール (積水化学工業社製, エスレック B・K BM-2) 10 質量部およびフタル酸ジオクチル (関東化学社製, フタル酸ジオクチル 鹿 1 級) 5 質量部に、トルエンおよびエタノールの混合液 (質量比 6:4) 115 質量部を加え、ボールミルにて混合分散させて、セラミックスラリーを調製した。

[0094] 実施例および比較例にて製造してから常温で 48 時間保管した剥離フィルム (幅: 300 mm) の剥離剤層表面に、上記セラミックスラリーを乾燥後の膜厚が $3\ \mu\text{m}$ になるようにダイコーター (幅 250 mm) を用いて均一に

塗工し、その後、乾燥機にて80℃で1分間乾燥させた。このようにして、セラミックグリーン付剥離フィルムロール300mを製造した。

[0095] 得られたセラミックグリーン付剥離フィルムロール300mにおいて、幅方向端部に端部収縮が発生したかどうかを、目視により確認した。その結果、端部収縮が発生しなかったものを○、端部収縮が発生したものを×とした。さらに、目視で確認できるセラミックスラリーの微少なハジキ、いわゆるピンホール、またはセラミックスラリーの塗工厚みが不均一であることに起因する塗布むらが発生したかどうかを、目視により確認した。目視可能なピンホールおよび塗布むらが発生しなかったものを○、ピンホールまたは塗布むらが発生したものを×とした。結果を表1に示す。

[0096] 〔試験例2〕（グリーンシート剥離性の評価）

試験例1と同様にして得られた剥離フィルムの剥離剤層表面に、試験例1と同様にして調製したセラミックスラリーを、乾燥後の膜厚が3μmになるように、25μmアプリケーターを用いて塗工した。その後、乾燥機にて80℃で1分間乾燥させ、セラミックグリーン付剥離フィルムを得た。

[0097] 得られたセラミックグリーン付剥離フィルムを、室温23度、湿度50%の雰囲気下に24時間静置した後、100mm×100mmの大きさに裁断し、その一辺に、セラミックグリーンシート面側から長さ100mmのアクリル粘着テープ（日東電工社製，31Bテープ）を貼付した。このサンプルを、剥離フィルム面側が平板と接するように当該平板に固定し、アクリル粘着テープを貼付した端辺側を下側にして45°に傾け、剥離試験機（島津製作所社製，AG-IS 500N）に設置した。そして、アクリル粘着テープを貼付した端辺の剥離フィルムをセラミックグリーンシートから剥がし、アクリル粘着テープ側を剥離試験機の治具に取り付けた。この状態にて、剥離速度200mm/minでアクリル粘着テープを垂直上方向に引っ張り、剥離フィルムからセラミックグリーンシートを剥がしたときの剥離力（mN/100mm）を測定した。3回測定し、それらの平均値を評価対象としての剥離力とした。結果を表1に示す。

[0098] また、セラミックグリーンシート成型用剥離フィルムとして特に好ましい剥離力は $10 \text{ mN} / 100 \text{ mm}$ 未満であるため、測定した剥離力が $10 \text{ mN} / 100 \text{ mm}$ 未満のものを○、 $10 \text{ mN} / 100 \text{ mm}$ 以上のものを×として評価した。結果を表 1 に示す。

[0099] [表1]

	(A)成分 (A/(A+C))×100 (質量%)	(B)成分 (B/(A+B+C))×100 (質量%)	(D)成分 アルケニル基/ヒドロシル基 (モル比)	セラミックスラリー塗工性		セラミックグリーンシート剥離性	
				ビニール・ 塗布むら	端部収縮	剥離力 (mN/100mm)	評価
実施例1	95	5	1.91	○	○	9.5	○
実施例2	95	50	1.91	○	○	9.8	○
実施例3	90	5	1.91	○	○	8.5	○
実施例4	90	30	1.93	○	○	8.8	○
実施例5	90	50	1.98	○	○	9.7	○
実施例6	50	5	1.90	○	○	6.8	○
実施例7	50	30	1.92	○	○	7.2	○
実施例8	50	50	1.94	○	○	8.8	○
実施例9	45	5	1.90	○	○	7.2	○
実施例10	45	50	1.94	○	○	9.0	○
比較例1	90	70	2.06	○	○	12.8	×
比較例2	50	70	1.98	○	○	11.6	×
比較例3	90	0	1.90	○	×	9.6	○
比較例4	0	10	1.86	×	×	5.0	○
比較例5	100	5	1.91	○	○	10.1	×
比較例6	100	50	2.00	○	○	11.2	×
比較例7	100	0	1.90	○	○	13.4	×
比較例8	0	100	3.00	○	○	16.3	×

[0100] 表 1 に示される結果から明らかなように、実施例 1～10 で得られた剥離フィルムは、セラミックスラリーの塗工性に優れるとともに、非常に低い剥離力でセラミックグリーンシートを剥離することができ、セラミックグリーンシートの剥離性にも優れるものであった。一方、比較例 1, 2, 5～8 で得られた剥離フィルムは、セラミックスラリーの塗工性には優れるものであったが、比較的高い剥離力でしかセラミックグリーンシートを剥離することができず、セラミックグリーンシートの剥離性に劣るものであった。また、比較例 3, 4 で得られた剥離フィルムは、セラミックグリーンシートの剥離性には優れるが、セラミックスラリーの塗工性に劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の剥離剤組成物は、セラミックグリーンシート成型用剥離フィルムの剥離剤層を形成するのに好適である。また、本発明のセラミックグリーンシート成型用剥離フィルムは、セラミックスラリーの塗工性に優れるとともに、セラミックグリーンシートの剥離性にも非常に優れた剥離フィルムとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつシロキサン骨格における少なくとも1個のケイ素原子の両側鎖にアリール基を有するポリオルガノシロキサン（A）と、
- アリール基を有さず、かつ1分子中の両末端のみにアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（B）と、
- アリール基を有さず、オルガノシロキサン骨格を含む分岐鎖を有し、かつ1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）と
- を含有し、
- 前記ポリオルガノシロキサン（A）および前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の合計量に対する前記ポリオルガノシロキサン（A）の固形成分比率が40～98質量%であり、
- 前記ポリオルガノシロキサン（A）、前記ポリオルガノシロキサン（B）および前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の合計量に対する前記ポリオルガノシロキサン（B）の固形成分比率が2～60質量%である
- ことを特徴とする剥離剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリオルガノシロキサン（A）の質量平均分子量が100000～800000であることを特徴とする請求項1に記載の剥離剤組成物。
- [請求項3] 前記ポリオルガノシロキサン（B）の質量平均分子量が50000～800000であることを特徴とする請求項1または2に記載の剥離剤組成物。
- [請求項4] 前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー（C）の質量平均分子量が1000～50000であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の剥離剤組成物。
- [請求項5] 触媒として白金族金属系化合物をさらに含有することを特徴とする

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の剥離剤組成物。

[請求項6] 架橋剤 (D) をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の剥離剤組成物。

[請求項7] 前記ポリオルガノシロキサン (A) が含有するアルケニル基の数は、前記ポリオルガノシロキサン (A) が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.005 ～ 0.1 であることを特徴とする請求項 6 に記載の剥離剤組成物。

[請求項8] 前記ポリオルガノシロキサン (A) が含有するアリール基の数は、前記ポリオルガノシロキサン (A) が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.01 ～ 0.5 であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の剥離剤組成物。

[請求項9] 前記ポリオルガノシロキサン (B) が含有するアルケニル基の数は、前記ポリオルガノシロキサン (B) が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.0005 ～ 0.01 であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の剥離剤組成物。

[請求項10] 前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するアルケニル基の数は、前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するアルキル基の数に対して、モル比で 0.05 ～ 0.35 であることを特徴とする請求項 6 ～ 9 のいずれか一項に記載の剥離剤組成物。

[請求項11] 前記剥離剤組成物における架橋剤 (D) の含有量は、前記ポリオルガノシロキサン (A)、前記ポリオルガノシロキサン (B) および前記分岐状オルガノシロキサンオリゴマー (C) が含有するアルケニル基の数に対して、架橋剤 (D) が含有するヒドロシリル基の数が、モル比で 1.0 ～ 5.0 となる量であることを特徴とする請求項 6 ～ 10 のいずれか一項に記載の剥離剤組成物。

[請求項12] 基材と、少なくとも前記基材の一方の面に形成された剥離剤層とを備えた、セラミックグリーンシート成型用の剥離フィルムであって、

前記剥離剤層は、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の剥離剤組成物を使用して形成されてなることを特徴とするセラミックグリーンシート成型用剥離フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01)i, B28B1/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08L83/05
(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

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)

C09K3/00, B28B1/30, B32B27/00, C08L83/05, C08L83/07

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2005-314510 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), claims; paragraphs [0008], [0029], [0031], [0044]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2008-150515 A (Lintec Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; paragraphs [0002], [0017] to [0021]; examples & KR 10-2008-0057127 A & CN 101205365 A	1-12



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
14 March, 2012 (14.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-105384 A (TDK Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims & US 2010/0080986 A1 & KR 10-2010-0036950 A & CN 101714456 A	12
A	JP 2-187466 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 July 1990 (23.07.1990), the entire specification (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, B28B1/30(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C09K3/00, B28B1/30, B32B27/00, C08L83/05, C08L83/07

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2005-314510 A (信越化学工業株式会社) 2005. 11. 10, 特許請求の範囲、段落【0008】、【0029】、【0031】、【0044】、実施例 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2008-150515 A (リンテック株式会社) 2008. 07. 03, 特許請求の範囲、段落【0002】、【0017】 - 【0021】、実施例 & KR 10-2008-0057127 A & CN 101205365 A	1-12

☒ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福永 千尋

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

3 8 4 9

C (続き) . 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 2010-105384 A (T D K株式会社) 2010. 05. 13, 特許請求の範囲 & US 2010/0080986 A1 & KR 10-2010-0036950 A & CN 101714456 A	12
A	JP 2-187466 A (信越化学工業株式会社) 1990. 07. 23, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-12