(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
2023年12月7日(07.12.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/234140 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 7/04 (2020.01) *C09D 5/02* (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) *C09D 183/05* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 183/07* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/019324

(22) 国際出願日： 2023年5月24日(24.05.2023)

(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 2022-087332 2022年5月30日(30.05.2022) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目１３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 西 山 公 典 (**NISHIYAMA,Masanori**); 〒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).

(74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事務所(**UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE**); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１３－９ 新大阪ＭＴビル１号館２階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

WO 2023/234140 A1

(54) **Title:** SILICONE-RELEASANT POLYESTER FILM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： シリコーン離型ポリエステルフィルム、及びその製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a silicone-releasant polyester film that exhibits appropriate easy releasability and is suitable for use as, for example, a carrier film in producing multilayer ceramic capacitors and which enables even extremely thin films to be peeled off without breaking or being otherwise damaged; and a method for producing the silicone-releasant polyester film. The silicone-releasant polyester film includes a coating layer formed from a release coating composition comprising: an aqueous dispersion (1) of a silicone (A) having a number-average molecular weight of 25,000 or higher and having three or more alkenyl groups in the molecule; an aqueous dispersion (2) of a silicone (B) having a number-average molecular weight of 25,000 or less and having alkenyl groups in the molecule only at both ends thereof; an aqueous dispersion (3) of a silicone (C) having a number-average molecular weight of 10,000 or less and having a directly Si-atom-bonded hydrogen atom represented by Si-H group; and a platinum-based catalyst. When the total solid content of the silicone (A), silicone (B), and silicone (C) is taken as 100 parts by mass, the release coating composition contains 80 parts by mass or more of the silicone (A), 2-20 parts by mass of the silicone (B), and 2-20 parts by mass of the silicone (C).

(57) 要約：積層セラミックコンデンサ製造時のキャリアフィルム等としても好適に使用することのできる、例えば、非常に薄い膜であっても破れる等の破損することなく剥離できる適切な軽剥離性に優れたシリコーン離型ポリエステルフィルム、及びその製造方法等を提供する。数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、白金系触媒、を含む離型用コーティング組成物を用いて形成される塗布層を有するシリコーン離型ポリエステルフィルムであって、前記シリコーン（Ａ）、前記シリコーン（Ｂ）、及び、前記シリコーン（Ｃ）の固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、前記シリコーン（Ａ）は８０質量部以上、前記シリコーン（Ｂ）は２質量部以上２０質量部以下、及び、前記シリコーン（Ｃ）は２質量部以上２０質量部以下で含有する、シリコーン離型ポリエステルフィルム。

［続葉有］

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, 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, ME, 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 ：

シリコーン離型ポリエステルフィルム、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン離型ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくは、例えば、積層セラミックコンデンサ製造時に使用されるセラミックグリーンシート成形等において、軽剥離から重剥離までの成型に適した剥離性と密着性を有し、上記シート等の破れや変形の発生を防止することができるシリコーン離型ポリエステルフィルム、及びその製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサの製造には、セラミックグリーンシート成形用キャリアフィルムとして離型フィルムが使用される。特に寸法安定性、耐熱性の点で、離型フィルムの基材としてポリエステルフィルムが使用される。近年、積層セラミックコンデンサの小型化・大容量化が進む一方で、車載用への高信頼性が必要となり、セラミックグリーンシートの品質向上の要求が高まりつつある。

[0003] セラミックグリーンシートの薄膜化および高信頼性化に伴い、乾燥後のシートの厚みが数μｍ以下という領域になっている。そのため、キャリアフィルムには特に軽剥離性が求められている。薄膜化によりセラミックグリーンシートの剛性が低くなり、従来の離型フィルムの剥離力ではグリーンシートを剥離する際に破れや変形が生じてしまい、チップ不良率が悪化するため、軽剥離性が求められている。

[0004] そこで、離型フィルムの剥離力を軽くすることが求められ、例えば、シリコーンの架橋構造を制御することにより剥離力を調整する方法が提案されている（例えば、特許文献１）。しかし、このように離型層の架橋構造を制御する方法は、特殊構造を有するポリマーや架橋剤の新たな設計が必要となったり、紫外線照射や電子線照射等の際により強力なエネルギーが必要となっ

たりするため、コストが高くなるという問題がある。

[0005] また、架橋構造を有するシリコーン樹脂と、架橋構造を有さないシリコーン樹脂とからなる離型層が提案されている（例えば、特許文献２）。しかし、この方法では、離型層を形成するための塗布剤の溶媒が有機溶剤であるため、塗工や乾燥時の有機溶剤処理設備が大掛かりになり、また揮発させた有機溶剤処理のランニングコストもかかり、結果としてコストが高くなるという問題がある。

[0006] さらに、作業環境面の問題や、有機溶剤爆発火災等の安全面等の問題がある。また、有機溶剤を使用しない方法も提案されている（例えば、特許文献３）が、この方法では、塗剤の粘度上昇により取り扱いが煩雑になり、均一塗工がしにくいといった問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００６－７６８９号公報

特許文献2：特開２００８－２５４２０７号公報

特許文献3：特開２００３－１９２９８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記状況を鑑み、例えば、積層セラミックコンデンサ製造時のキャリアフィルム等としても好適に使用することのできる、非常に薄い膜であっても破れる等の破損することなく剥離できる適切な軽剥離性に優れたシリコーン離型ポリエステルフィルム、及びその製造方法等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] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ある特定のポリジメチルシリコーンを用い、離型層形成過程における架橋密度を可能な限り最大化させることによって、上記課題が解決できることを見出し、本

発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は以下のシリコーン離型ポリエステルフィルム（シリコーン離型性ポリエステルフィルム）を提供する。

[0011] ［１］

数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、

数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、

白金系触媒、

を含む離型用コーティング組成物を用いて形成される塗布層を有するシリコーン離型ポリエステルフィルムであって、

上記シリコーン（Ａ）、上記シリコーン（Ｂ）、及び、上記シリコーン（Ｃ）の固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、上記シリコーン（Ａ）は８０質量部以上、上記シリコーン（Ｂ）は２質量部以上２０質量部以下、及び、上記シリコーン（Ｃ）は２質量部以上２０質量部以下で含有する、シリコーン離型ポリエステルフィルム。

[0012] ［２］

上記シリコーン（Ａ）は、１分子中にアルケニル基を両末端及び側鎖に有する、［１］に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[0013] ［３］

上記シリコーン（Ａ）のアルケニル基は、ビニル基である［１］又は［２］に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[0014] ［４］

上記シリコーン（Ｂ）のアルケニル基は、ビニル基である、［１］～［３］のいずれかに記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[0015] ［５］

上記シリコーン（Ａ）及び上記シリコーン（Ｂ）のアルケニル基は、ビニル基である、［１］～［４］のいずれかに記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[0016] ［６］

上記白金系触媒の含有量は、上記シリコーン（Ａ）及び上記シリコーン（Ｂ）の合計量に対して１２０ｐｐｍ以上である、［１］～［５］のいずれかに記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[0017] ［７］

積層セラミックコンデンサ製造におけるセラミックグリーンシート成形に用いられる、［１］～［６］のいずれかに記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[0018] また、本発明は以下のシリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法を提供する。

[0019] ［８］

シリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法であって、

数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、

数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、

白金系触媒、

を含む離型用コーティング組成物を用いて形成される塗布層を形成する工程を含み、

上記シリコーン（Ａ）、上記シリコーン（Ｂ）、及び、上記シリコーン（Ｃ）の固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、シリコーン（Ａ）は８０質量部以上、シリコーン（Ｂ）は２質量部以上２０質量部以下、及び、シリコーン（Ｃ）は２質量部以上２０質量部以下で含有する、

シリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法。

[0020] ［９］

上記シリコーン（Ａ）は、１分子中にアルケニル基を両末端及び側鎖に有する、［８］に記載の製造方法。

[0021] ［１０］

上記シリコーン（Ａ）及び上記シリコーン（Ｂ）のアルケニル基は、ビニル基である、［８］又は［９］に記載の製造方法。

発明の効果

[0022] 本発明のシリコーン離型ポリエステルフィルムは、上記構成を有することにより、シート成形用の離型フィルムとして、非常に薄い膜であっても破れる等の破損することなく剥離できる、適度に低い剥離強度を有し、離型層の均一性に優れた離型性ポリエステルフィルムを提供することができる。このような特性を具備する本発明の離型性ポリエステルフィルムは、例えば、セラミック積層コンデンサに用いられるセラミックグリーンシートを成形するためのキャリアフィルムとして好適に用いることができる。

[0023] また、本発明のシリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法は、上記特性を具備するシリコーン離型ポリエステルフィルムを、効率よく簡便に得ることを可能とする。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

[0025] ＜シリコーン離型ポリエステルフィルム＞

本発明のシリコーン離型ポリエステルフィルムは、

数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、

数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と

直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、

白金系触媒、

を含む離型用コーティング組成物を用いて形成される塗布層を有するシリコーン離型ポリエステルフィルムであって、

前記シリコーン（Ａ）、前記シリコーン（Ｂ）、及び、前記シリコーン（Ｃ）の固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、前記シリコーン（Ａ）は８０質量部以上、前記シリコーン（Ｂ）は２質量部以上２０質量部以下、及び、前記シリコーン（Ｃ）は２質量部以上２０質量部以下で含有する。

[0026] 〔ポリエステルフィルム〕

本発明のポリエステルフィルムには、公知のポリエステルを適宜用いることができるが、例えば、以下に示すものが好適に用いることができる。

[0027] （ポリエステル）

本発明における基材フィルム（以下、「基材」と記載する場合がある）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、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、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（１，４－シクロヘキシレンジメ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。なかでも、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り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。

[0028] 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、結晶化剤等を添加してもよい。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。

[0029] 上記ポリエステルフィルムの固有粘度は、０．５０ｄｌ／ｇ以上０．７０ｄｌ／ｇ以下が好ましく、０．５２ｄｌ／ｇ以上０．６５ｄｌ／ｇ以下がより好ましい。固有粘度が０．５０ｄｌ／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、０．７０ｄｌ／ｇ以下の場合、所定の製品幅に裁断するときの裁断性がよく、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。

[0030] 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。

[0031] 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できる。例えば、上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、上記未延伸フィルムを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又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できる。

[0032] 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（Ｔｇ）以上とすることが好ましい。縦、横おのおのの方向に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。

[0033] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが１２μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、さらに好ましくは１６μｍ以上５０μｍ以下であり、より好ましくは、１９μｍ以上３３μｍ以下である。フィルムの厚みが１２μｍ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１００μｍ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らず、環境負荷を小さくする

上で好ましい。

[0034] 上記ポリエステルフィルム基材は、単層であっても２層以上の多層であっても構わない。例えば、基材フィルムは、粒径１．０μｍ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とを有するポリエステルフィルムであってもよい。好ましくは、表面層Ａは、粒径１．０μｍ以上の無機粒子を実質的に含まない。

[0035] この態様において、表面層Ａに、粒径１．０μｍ未満１ｎｍ以上の粒子は存在してもよい。表面層Ａが、粒径１．０μｍ以上の粒子、例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。

[0036] 一態様において、表面層Ａは、粒径１．０μｍ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。

[0037] 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、更に効果的に、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。

[0038] 例えば、粒径１．０μｍ未満の粒子を実質的に含有しない表面層Ａは、粒径１．０μｍ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。

[0039] ここで、本発明において、「粒子を実質的に含有しない」とは、例えば、１．０μｍ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５０ｐｐｍ以下、好ましくは１０ｐｐｍ以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。これは積極的に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１．０μｍ以上の粒子を実質的に含まない」とは、積極的に粒径１．０μｍ以上の粒子を含まないことを意味する。

[0040] 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、無機粒子等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。

[0041] 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等の積層構造があげられる。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を設けることが好ましい。

[0042] 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、特にシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることが好ましい。含有される無機粒子含有量は、表面層Ｂ中に無機粒子の合計で５０００ｐｐｍ以上１５０００ｐｐｍ以下含有することが好ましい。

[0043] このとき、表面層Ｂのフィルムの領域表面平均粗さ（Ｓａ）は、１ｎｍ以上４０ｎｍ以下の範囲であることが好ましい。より好ましくは、５ｎｍ以上３５ｎｍ以下の範囲である。シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が５０００ｐｐｍ以上、Ｓａが１ｎｍ以上の場合には、フィルムをロール状に巻き上げるときに、空気を均一に逃がすことができ、巻き姿が良好で平面性良好により、超薄層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、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が１５０００ｐｐｍ以下、Ｓａが４０ｎｍ以下の場合には、滑剤の凝集が生じにくく、粗大突起ができないため、超薄層の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。

[0044] 上記Ｂ層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等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。また、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等があげられる。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等があげられる。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。

[0045] 上記表面層Ｂに添加する無機粒子の平均粒子径は、０．１μｍ以上２．０μｍ以下が好ましく、０．３μｍ以上１．０μｍ以下が特に好ましい。無機粒子の平均粒子径が０．１μｍ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２．０μｍ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。

[0046] また、後に塗布する離型層等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／又は表面層Ｂの表面に製膜工程内の延伸前又は一軸延伸後のフィルムにコート層を設けてもよく、コロナ処理等を施すこともできる。

[0047] 本発明において、上記シリコーン離型ポリエステルフィルムのセラミックシート剥離性は、例えば、以下のように測定することができる。調製したスラリーを離型ポリエステルフィルムの塗布層上に乾燥後厚みが２μｍ等となるように均一塗工した後、乾燥させセラミックシートを形成する。次いで、セラミックシートが形成された離型ポリエステルフィルムを２５ｍｍ×１５０ｍｍ等のサイズに裁断し、セラミックシート側に粘着テープを貼合わせ、試験片を作製する。

[0048] 得られた試験片を、例えば、２３℃、湿度５０％条件化で２４時間調湿し、次いで引っ張り試験機を用いて剥離角度９０°、剥離速度１０ｍ／分等でセラミックシート（粘着テープ側）を剥離し、剥離強度を測定する。セラミ

ックシートの剥離強度については、例えば、実施例の条件の場合、上記剥離強度が０．６０Ｎ／ｍｍ未満のものを好ましいものとし、０．５５以下の場合をより好ましいものと評価できる。

[0049] 〔離型用コーティング組成物〕

本発明の離型用コーティング組成物は、

数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、

数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、

白金系触媒、

を含む。

[0050] 本発明におけるアルケニル基を含有シリコーン成分は、少なくとも分子量の異なる２成分から構成される。

[0051] （アルケニル基含有シリコーン（Ａ））

本発明において、数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）（以下、「シリコーン（Ａ）」、「アルケニル基含有シリコーン（Ａ）」という場合がある）が用いられる。

[0052] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）は、１分子中にアルケニル基を両末端及び側鎖に有することが好ましい。

[0053] また、上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）のアルケニル基は、１分子中に少なくとも３個以上含有するものであるが、例えば、４以上、５以上、６以上等であってもよい。また、上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）のアルケニル基の数の上限は、本発明の効果を奏するものであればよく、例えば、３０以下、２０以下、１５以下、１０以下等とすることができる。上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）のアルケニル基は、１分子中に２個以下

では架橋反応性が低下し、セラミックシートの剥離が重くなる。

[0054] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）として、例えば、下記の一般式（Ｉ）で示される構造を有するオルガノポリシロキサンが例示される。

$$R^1{}_aR^2{}_bSiO_{(4-a-b)/2} \quad \cdots (I)$$

（式（Ｉ）中、Ｒ[1]は、炭素数２～８のアルケニル基、Ｒ[2]は、アルキル基又はアリール基から選択される炭素数１～１６の１価の飽和炭化水素基であり、ａは０～３、ｂは０～２で、かつａ＋ｂ≦３を満たす整数をそれぞれ表す。）

[0055] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）は、直鎖状構造、分岐鎖状構造のいずれでもよく、また部分的に交差結合を有するもの、さらにこれらの混合物、のいずれであってもよい。

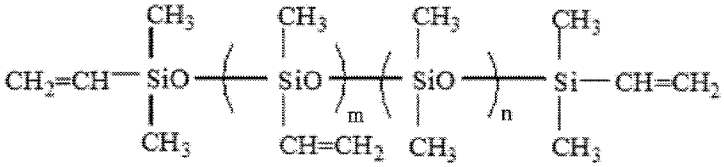
[0056] Ｒ[1]で表される炭素数２～８のアルケニル基として、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。これらの中でも特にビニル基が好ましい。

[0057] また、Ｒ[2]で表されるアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、またアリール基としてフェニル基、トリル基等が挙げられる。中でも、Ｒ[2]の置換基の８０モル％以上がメチル基であることが、軽剥離性の点で好ましい。

[0058] また、上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）中の全ケイ素原子に対し、例えば、アルケニル基を有するケイ素原子が０．０５～２０モル％の範囲であることが、組成物の硬化速度およびポットライフの点から好ましい。アルケニル基を有するケイ素原子の割合が下限に満たないときは組成物の硬化速度が低下し、フィルム製膜中に硬化状のシリコーン被膜を効率的に形成し難くなることがある。また、アルケニル基を有するケイ素原子の割合が上限を超える範囲では組成物のポットライフが短くなることがある。

[0059] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）として、例えば、下記式（１－１）で表されるシリコーン等をあげることができる。

[化1]



・・・式（１－１）

（式（１－１）中、ｍは２．５であり、ｎは４００である。）

[0060] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）は、公知の方法で製造することができる。また、本発明におけるアルケニル基含有シリコーンは水分散体（水分散体（１））の状態で上記組成物に含有されることが好ましい。

[0061] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）を水分散体（水分散体（１））にする場合、上記水分散体（１）１００質量部中の上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）の含有量は、例えば、１質量部以上８０質量部以下とすることができ、３質量部以上７５質量部以下、５質量部以上７０質量部以下、１０質量部以上６５質量部以下、又は、１５質量部以上６０質量部以下等であってもよい。上記含有量は、１０質量部以下の場合は、エマルジョンの長期安定性が悪化することがあり、８０質量部以上の場合は、粘度が高くなり分散性が悪化することがある。

[0062] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）の数平均分子量は、２５０００以上であり、例えば、２６０００以上、２７０００以上、２８０００以上、３００００以上等であってもよい。上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）の数平均分子量の上限値は、本発明の効果を奏するものであればよく、例えば、４５０００以下、４００００以下等とすることができる。また、５０００以上になると水分散体のエマルジョンが不安定になる場合がある。

[0063] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ａ）の含有量は、アルケニル基を含むシリコーン（Ａ）及びシリコーン（Ｂ）とＳｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）との含有量の固形分合計を１００質量部とした場合、８０質量部以上９６質量部以下であることが好ましく、例えば、８５質量部以上９５質量部以下、８８質量部以上９４質量部以下、９０質量部以上９２質量部以下等であって

もよい。上記含有量は、９６質量部以上になると、高分子シリコーンが増え、架橋密度が下がってしまう。また、上記含有量は、８０質量部以下になると高分子シリコーンと低分子シリコーンの架橋点が低下し架橋密度が下がってしまう。

[0064] （アルケニル基含有シリコーン（Ｂ））

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）（以下、「シリコーン（Ｂ）」、「アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）」という場合がある）が用いられる。

[0065] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）は、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有する。上記の低分子量のアルケニル基含有シリコーン（Ｂ）は、上記の高分子量のアルケニル基含有シリコーン（Ａ）の架橋ネットワークを補完する架橋反応が可能となり、架橋密度を可能な限り最大化させ、セラミックシートとの軽剥離化が可能となるものと推察しているが、上記メカニズムの場合にのみに権利範囲を限定するものではない。

[0066] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）として、例えば、下記の一般式（Ｉ’）で示される構造を有するオルガノポリシロキサンが例示される。

$$R^{1'}{}_{a'}R^{2'}{}_{b'}SiO_{(4-a'-b')/2} \quad \cdots (I')$$

（式（Ｉ’）中、$R^{1'}$は、炭素数２～８のアルケニル基、$R^{2'}$は、アルキル基又はアリール基から選択される炭素数１～１６の１価の飽和炭化水素基であり、ａ’は０～１、ｂ’は０～２で、かつａ’＋ｂ’≦３を満たす整数をそれぞれ表す。）

[0067] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）は、直鎖状構造、分岐鎖状構造のいずれでもよく、また部分的に交差結合を有するもの、さらにこれらの混合物、のいずれであってもよい。

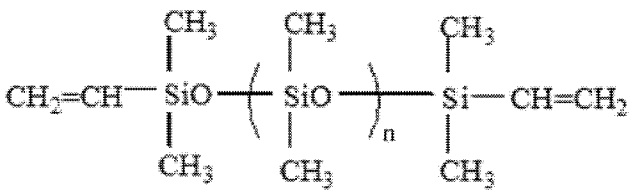
[0068] $R^{1'}$で表される炭素数２～８のアルケニル基として、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。これらの中でも特にビニル基が好ましい。なお、上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）は、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有する。

[0069] また、$R^{2'}$で表されるアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、またアリール基としてフェニル基、トリル基等が挙げられる。中でも、$R^{2'}$の置換基の８０モル％以上がメチル基であることが、軽剥離性の点で好ましい。

[0070] また、上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）中の全ケイ素原子に対し、例えば、アルケニル基を有するケイ素原子が０．０５～２０モル％の範囲であることが、組成物の硬化速度およびポットライフの点から好ましい。

[0071] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）として、例えば、下記式（１－２）で表されるシリコーン等をあげることができる。

[化2]



・・・式（１－２）

（式（１－２）中、ｎは２００である。）

[0072] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）は、公知の方法で製造することができる。また、本発明におけるアルケニル基含有シリコーンは水分散体の状態（水分散体（２））で上記組成物に含有されることが好ましい。

[0073] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）の数平均分子量は、２５０００以下であり、例えば、２４０００以下、２３０００以下、２２０００以下、２１０００以下、２００００、１９０００以下、１８０００以下、１７０００以下等であってもよい。上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）の数平均分子量の下限値は、本発明の効果を奏するものであればよく、例えば、１００００以上、１１０００以上、１２０００以上等とすることができる。上記分子量は、２５０００以上の場合、シリコーンＡとほぼ同等であるため、架橋密度が改善されず、一方、上記分子量が小さすぎる場合、シリコーンＡ間の架橋ネットワークの形成が難しくなってしまう。

[0074] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）は、公知の方法で製造することが

できる。また、上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）は、水分散体（水分散体（２））の状態で上記組成物に含有されることが好ましい。

[0075] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）を水分散体（水分散体（２））にする場合、上記水分散体（２）１００質量部中の上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）の含有量は、例えば、１質量部以上８０質量部以下とすることができ、３質量部以上７０質量部以下、５質量部以上６５質量部以下、１０質量部以上６０質量部以下等、又は、１５質量部以上５５質量部以下等であってもよい。上記含有量は、１０質量部以下の場合は、エマルジョンの長期安定性が悪化することがあり、８０質量部以上の場合は、粘度が高くなり分散性が悪化することがある。

[0076] 上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）の含有量は、アルケニル基を含むシリコーン（Ａ）及びシリコーン（Ｂ）とＳｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）との固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、２質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、例えば、３質量部以上１８質量部以下、４質量部以上１５質量部以下、５質量部以上１０質量部以下等であってもよい。

[0077] （Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ））

本発明における、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）（以下、「シリコーン（Ｃ）」、「Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）」という場合がある）として、下記の一般式（ＩＩ）で示される構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンが例示される。

$$R^3{}_cH_dSiO_{(4-c-d)/2} \quad \cdots (II)$$

（式（ＩＩ）中、R^3は、アルキル基又はアリール基から選択される炭素数１～１６の１価の飽和炭化水素基であり、ｃは０～２、ｄは１～３で、かつｃ＋ｄ≦３を満たす整数をそれぞれ表す。）

[0078] 上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）は、直鎖状構造、分岐鎖状構造のいずれでもよい。

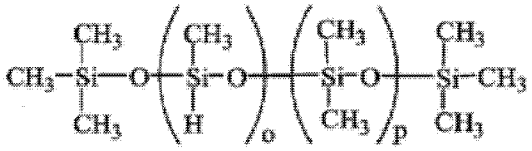
[0079] R^3で表されるアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル

基、ブチル基等、またアリール基として、例えば、フェニル基、トリル基等が、それぞれあげられる。なかでも、R^3の置換基の５０モル％以上がメチル基であることが軽剥離性の点で好ましい。

[0080] 上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）は、硬化特性の観点から、シリコーン１分子中に少なくとも３個、好ましくは５個以上のＳｉ原子に結合した水素原子を有することが好ましい。

[0081] 上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）として、例えば、下記式（２）で表されるシリコーン等をあげることができる。

[化3]



・・・式（２）

（式（２）中、ｏは３０、ｐは３５である）

[0082] 上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）は、公知の方法で製造することができる。また、本発明におけるＳｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）は水分散体（水分散体（３））の状態で上記組成物に含有されることが好ましい。

[0083] 上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）を水分散体（水分散体（３））にする場合、上記水分散体（３）１００質量部中の上記アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）の含有量は、例えば、１質量部以上８０質量部以下とすることができ、３質量部以上７０質量部以下、５質量部以上６０質量部以下、８質量部以上５５質量部以下、又は、１０質量部以上５０質量部以下等であってもよい。上記含有量は、１０質量部以下の場合は、エマルジョンの長期安定性が悪化することがあり、８０質量部以上の場合は、粘度が高くなり分散性が悪化することがある。

[0084] 上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）の数平均分子量は、１００００以下であり、例えば、８０００以下、７０００以下、６０００以下等であってもよい。数平均分子量が１００００以上の場合、架橋剤としての機能が不十分となり、架橋密度を低下させる。また、上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ

）の数平均分子量は、下限値は本発明の作用効果を奏する限り特に制限されないが、例えば、３００以上、５００以上、１０００以上、２０００以上等とすることができる。

[0085] 上記Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）の含有量は、アルケニル基を含むシリコーン（Ａ）及びシリコーン（Ｂ）とＳｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）との含有量の固形分合計を１００質量部とした場合、２質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、例えば、３質量部以上１８質量部以下、４質量部以上１５質量部以下、５質量部以上１０質量部以下等であってもよい。上記含有量が２質量部未満の場合、硬化反応が進行しにくいため十分な塗膜硬度が得られない場合があり、上記含有量が２０質量部を超えた場合、Ｓｉ－Ｈが過剰に表面に析出し、グリーンシートと強く密着するため結果的に重剥離化を引き起こす場合がある。

[0086] （Ｓｉ－Ｈ基数とアルケニル基数との比率）

本発明における離型用コーティング組成物中のＳｉ－Ｈ基数とアルケニル基数（シリコーン（Ａ）及びシリコーン（Ｂ）中のアルケニル基数）との比率（Ｓｉ－Ｈ基数／アルケニル基数）は、１．０～２．０の範囲が好ましい。上記比率が下限に満たないと、過剰のアルケニル基が形成された塗布層中に残留するため、経時剥離強度が変化し易くなる上に架橋密度が低下することで剥離力の均一性及び残留接着率が低下することがある。また、上記比率が上限を越えると、反応性の高いＳｉ－Ｈ基が形成された塗布層中に残留し、剥離力の増加を引き起こすことがある。

[0087] （シリコーン含有量）

本発明における離型用コーティング組成物において、上記組成物の固形分質量を基準としてアルケニル基含有シリコーン固形分（シリコーン（Ａ）及びシリコーン（Ｂ）の固形分の合計量）とＳｉ－Ｈ基含有シリコーン（Ｃ）固形分の合計量は７０質量％以上であることが好ましい。また、それぞれのシリコーン固形分のより好ましい含有量は８０質量％以上９７質量％以下である。ここでシリコーン固形分とは水系溶媒を除いた量を指し、組成物の固

形分質量は各添加剤の固形分の合計量を指す。上記シリコーン固形分の合計量が下限よりも少ないと、塗膜が形成されるフィルム表面に対してシリコーンで被覆される面積が少なくなり、剥離力が重くなり、剥離力の不均一化が生じる場合がある。

[0088] （水系溶媒）

本発明の各シリコーン水分散体を形成する水系溶媒として、水が好ましく用いられる。水系溶媒を用いることにより、離型フィルム製造の工程中に有機溶剤で必要となる防爆設備及び有機溶剤回収設備を用いることなくシリコーン離型層を形成させることができる。

[0089] （乳化剤）

それぞれの水分散体は、水分散体の安定性やせん断耐性を上げるために乳化剤を使用して作製される。乳化剤として、シリコーンの硬化反応に影響を与えないノニオン系乳化剤が好ましい。イオン性を有する乳化剤はシリコーンの硬化反応に影響を与える可能性があり、また塗膜中に局在化、例えば、表面にブリードアウトして離型性に影響を与える場合がある。

[0090] ノニオン系乳化剤としては、ＨＬＢ値が８以上１８以下の範囲が好ましく、例えば、高級アルコール、ないし高級脂肪酸のアルキレンオキシド付加体、高級脂肪酸とアルコールとのアルキレンオキシド付加体のエステル体、アルカノールアミドのアルキレンオキシド付加体、ソルビタンエステルのアルキレンオキシド付加体、高級脂肪酸グリセリドのアルキレンオキシド付加体等のアルキレンオキシド付加型から選ばれる少なくとも１種があげられる。これらは単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。ここで、ＨＬＢ値は、Ｇｒｉｆｆｉｎの計算式により算出される値である。

[0091] アルキレンオキシドとして、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドがあげられ、これらのうちの１種を用いても複数用いてもよい。複数用いる場合、ブロック、ランダムの付加形式を問わないが、ＨＬＢ値が８以上１８以下の範囲であることが好ましく、１０以上１５以

下の範囲であることがさらに好ましい。これらのノニオン系乳化剤の中でも、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル等が好ましくあげられる。ＨＬＢ値が上記範囲をはずれるノニオン系乳化剤をシリコーン水分散体の乳化剤として用いると、乳化分散力や水分散体の安定性が低下することがある。ノニオン系乳化剤は、全固形分に対して、０．１質量％以上２０質量％以下の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは０．２質量％以上１５質量％以下の範囲であり、さらに好ましくは０．５質量％以上１０質量％以下の範囲である。この範囲を下回ると乳化が上手くいかない傾向にあり、上回ると重剥離化を引き起こす場合がある。

[0092] （触媒）

本発明の塗布層を構成する離型用コーティング組成物には、上記シリコーン（Ａ）及び／又は上記シリコーン（Ｂ）と、上記シリコーン（Ｃ）とを付加反応させるため、触媒が用いられることが好ましく、特に白金系触媒が好ましい。

[0093] （白金系触媒）

白金系触媒としては公知のものが使用でき、例えば、塩化白金や塩化白金酸があげられる。上記白金系触媒はシリコーンへの分散性を考慮して、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン白金錯体（Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒）を用いてもよく、シリコーンを乳化させる際に同時に分散させることで均一分散性を確保することができる。これらは単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0094] 白金系触媒量は、上記シリコーン（Ａ）の水分散体（１）、上記シリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、並びに、上記シリコーン（Ｃ）の水分散体（３）の合計質量に対し、白金元素の質量が１２０ｐｐｍ以上８００ｐｐｍ以下の範囲で含まれていることが好ましい。上記範囲とすることで、シリコーンの硬化を十分に行うことができる。かつ、シリコーン凝集物の発生を抑制することができ、表面性に優れた離型ポリエステルフィルムを得ることができ

る。白金元素の質量比が上限を超えると、アルケニル基とＳｉ－Ｈ基との付加反応が加速され、シリコーン凝集物を発生させる傾向にある。上記観点から、白金系触媒量は、例えば、６００ｐｐｍ以下、５００ｐｐｍ以下、３００ｐｐｍ以下、２５０ｐｐｍ以下等である。また、白金元素の質量比が下限を下回ると付加反応が進行せず、シリコーンの硬化不良を引き起こす傾向にある。上記観点から、白金触媒量は、例えば、１３０ｐｐｍ以上、１４０ｐｐｍ以上、１５０ｐｐｍ以上、２００ｐｐｍ以上等である。

[0095] （架橋反応抑制剤）

室温における白金系触媒の活性を抑制するために、水性コーティング組成物に架橋反応抑制剤が含有されていることが好ましい。上記架橋反応抑制剤は、好ましくはアルキニル基を有する架橋反応抑制剤である。アルキニル基を有する架橋反応抑制剤としては、アルキニル基を有するものであれば特に限定されないが、具体的には、１－エチニル－１－シクロヘキサノール、４－エチル－１－オクチン－３－オール、３－メチル－１－ドデシン－３－オール、３，７，１１－トリメチル－１－ドデシン－３－オール、１，１－ジフェニル－２－プロピン－３－オール、３－エチル－６－エチル－１－ノニン－３－オール、３－メチル－１－ペンタデシン－３－オール、２，５－ジメチル－３－ヘキシン－２，５－ジオール、３－フェニル－１－ブチン－３－オールが例示される。上記アルキニル基として、例えば、エチニル基を好ましいものとあげることができる。これらは単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。本発明では水性エマルジョンコーティング組成物を採用しているため、水への親和溶解性と白金への配位能のバランス及び沸点から、例示するアルキニル基と水酸基を有する架橋反応抑制剤を使用することが好ましい。

[0096] 架橋反応抑制剤の含有量は、離型層の形成に用いられる水性コーティング組成物質量に対し、好ましくは５ｐｐｍ以上１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは１０ｐｐｍ以上７００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは２０ｐｐｍ以上５００ｐｐｍ以下である。上記架橋反応抑制剤の含有量が下限以上の場合は

、ポットライフが長くなり、室温においてシリコーンの付加硬化反応が進行し難く、シリコーン凝集物が発生し難くなる傾向にある。また上記架橋反応抑制剤の含有量が上限以下であると、相手材をはがした後に相手材にシリコーンが移行し難くなり、熱処理時に揮発する反応抑制剤の量が減少するためオーブン内部の汚染が生じにくい。

[0097] また、白金元素質量に対する上記架橋反応抑制剤の含有量は、例えば、白金元素質量に対し６倍以下が好ましく、さらに５倍以下が好ましく、特に４倍以下がより好ましい。

[0098] エチニル基を有する架橋反応抑制剤としては、エチニル基を有するものであれば特に限定されないが、本発明では水系コーティング組成物を採用しているため、水への溶解性と白金への配位能のバランスおよび揮発性から、１－エチニルシクロヘキサノールを代表とするエチニル基水酸基を有する架橋反応抑制剤を使用することが好ましい。

[0099] （その他成分）

本発明の離形用コーティング組成物には、本発明の課題を損なわない範囲内で、さらに、例えば、基材への密着性付与剤、着色剤、紫外線吸収剤、粒子、帯電防止剤等を添加してもよい。

[0100] （シリコーン水分散体の作製）

本発明の各シリコーン水分散体を作製するにあたり、上述のシリコーン成分、水系溶媒及び乳化剤を用いて乳化させる方法があげられる。これら成分の乳化は公知の方法を用いることができ、例えば、予め作製したシリコーンと乳化剤と、必要に応じてその他成分とを、ホモジナイザー、アジホモミキサー、ウルトラプラネタリーミキサー等の撹拌装置を用いて水系媒体中で機械的に乳化する方法等があげられる。

[0101] また、撹拌翼の大きさ、撹拌速度及び撹拌時間を調整して水分散体の粒径を調整することができる。本発明の各シリコーン水分散体の平均粒径は２００ｎｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１００ｎｍ以上２００ｎｍ以下である。

[0102] 〔塗布層〕

本発明において、本発明の離型用コーティング組成物を用いてポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に塗布層（離型層）が形成される。本発明の塗布層（離型層）は、上記ポリエステルフィルム上に上記離型用コーティング組成物を用いて塗布された後、乾燥が施され、塗布層が形成される。

[0103] 本発明において、塗布層厚みは、乾燥後の厚みとして５ｎｍ以上７０ｎｍ以下が好ましい。塗布層の厚みが下限に満たないと離型特性が不十分となる場合があり、また、上限を超えると剥離強度が増大する他、塗布液を高濃度にしたり、塗工量を増やす必要があるため、塗布し難くなる傾向にある。

[0104] ポリエステルフィルム上に本発明の離型用コーティング組成物を塗布するにあたり、上記組成物を含む水性塗布液が作製され、水性塗布液の固形分濃度は上記塗布液の質量を基準として２０質量％以下であることが好ましく、さらに好ましくは１質量％以上１０質量％以下である。水性塗布液中の固形分濃度が下限に満たないとポリエステルフィルムへの塗れ性が不足することがある。また固形分濃度が上限を超えると塗液の安定性や塗布層の外観が悪化することがある。固形分濃度を調整する水性溶媒として水が好ましく用いられる。

[0105] 水性塗布液のポリエステルフィルムへの塗布は、任意の段階で実施することができるが、ポリエステルフィルムの製造過程で実施するのが好ましく、さらには配向結晶化が完了する前のポリエステルフィルムに塗布するのが好ましい。

[0106] ここで、結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムとは、未延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向（以下、フィルム連続製膜方向、長手方向、ＭＤ方向と称することがある）又は横方向（以下、縦方向と直交する方向、幅方向、ＴＤ方向と称することがある）のいずれか一方に配向させた一軸配向フィルム、さらには縦方向及び横方向の二方向に低倍率延伸配向させたもの（最終的に縦方向また横方向に再延伸して配向結晶化を完了させる前の二軸延伸フィルム）等を含むものである。なかでも、未延伸フィルム又は一方

向に配向させた一軸延伸フィルムに、上記組成物の水性塗布液を塗布し、そのまま縦延伸及び／又は横延伸と熱固定とを施す、いわゆるインラインコーティングが好ましい。塗布後の延伸工程あるいは熱固定処理によって塗布層を乾燥させてもよく、さらに必要に応じて乾燥工程を加えてもよい。また、触媒を用いて組成物を硬化させ、硬化状の被膜を得る場合には、延伸工程あるいは熱固定処理によって硬化させることができるが、さらに必要に応じて硬化工程を加えてもよい。

[0107] 水性塗布液をポリエステルフィルムに塗布する際には、例えば、塗布性を向上させるための予備処理としてフィルム表面にコロナ表面処理、火炎処理、プラズマ処理等の物理処理を施すか、あるいは組成物と共に前述した乳化剤を濡れ剤として併用することが好ましい。

[0108] 塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用できる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアーナイフコート法、含浸法、カーテンコート法等を単独又は組合せて用いることができる。

[0109] ＜シリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法＞

本発明のシリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法は、

数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、

数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、

白金系触媒、

を含む離型用コーティング組成物を用いて形成される塗布層を形成する工程を含み、

前記シリコーン（Ａ）、前記シリコーン（Ｂ）、及び、前記シリコーン（Ｃ）の固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、シリコーン（Ａ）は

８０質量部以上、シリコーン（Ｂ）は２質量部以上２０質量部以下、及び、シリコーン（Ｃ）は２質量部以上２０質量部以下で含有する。

[0110] 本発明のシリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法は、上記特性を具備するシリコーン離型ポリエステルフィルムを効率よく、簡便に得ることを可能とする。なお、ここで示す製造方法は一例であり、本発明はこれに限定されない。

[0111] 上記製造方法において、各構成については、本明細書中の上記シリコーン離型ポリエステルフィルム等に関する記載を適宜準用することができる。

[0112] 上記製造方法における、水分散体の離型用コーティング組成物を用いて塗布層を形成する工程として、水分散体の離型用コーティング組成物を用いてフィルム上に塗布層を形成する手法であれば、公知の手法を適宜用いることができる。

実施例

[0113] 実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の物性や特性は、下記の方法にて測定又は評価した。また、「部」の表記の場合は、「質量部」を意味する。

[0114] 実施例における各測定・評価等は以下のように行った。

[0115] セラミックシート剥離性

チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）１００質量部、ポリビニルブチラール７質量部、ジオクチルフタレート３質量部を、トルエン：エタノール＝１：１（体積比率）の混合溶媒に加え、ボールミルにて分散させ、スラリーを調整した。

[0116] 得られたスラリーを離型ポリエステルフィルムの塗布層上に乾燥後厚みが２μｍとなるように均一塗工した後、乾燥させセラミックシートを形成した。セラミックシートが形成された離型ポリエステルフィルムを２５ｍｍ×１５０ｍｍに裁断し、セラミックシート側に粘着テープ（日東電工社製、商品名「３１Ｂテープ」）を貼合わせ、試験片を作製した。

[0117] 得られた試験片を、２３℃、湿度５０％条件化で２４時間調湿し、次いで

引っ張り試験機を用いて剥離角度９０°、剥離速度１０ｍ／分でセラミックシート（３１Ｂテープ側）を剥離し、剥離強度を測定した。セラミックシートの剥離強度については、以下の指標に基づき評価した。

○：剥離強度が０．６０Ｎ／ｍｍ未満

×：剥離強度が０．６０Ｎ／ｍｍ以上

[0118] 〔実施例１～２、比較例１～５〕

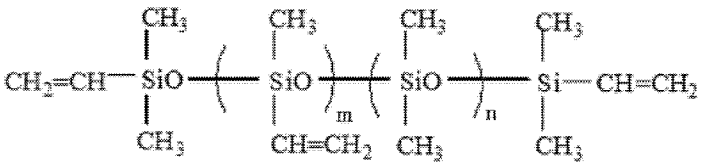
平均粒径０．７μｍの炭酸カルシウムの粒子０．１質量％を含む溶融ポリエチレンテレフタレート（［η］＝０．６４ｄｌ／ｇ、Ｔｇ＝７８℃）を、ダイより押し出し、常法により冷却ドラムで冷却して未延伸フィルムとし、次いで縦方向に３．６倍に延伸した後、表１に示す固形分比率となるように各成分を混合して調製した水性塗布液（固形分濃度３質量％の水分散体）をフィルムの表面に、ロールコーターで均一に塗布した。

[0119] 次いで、この塗布フィルムを約５秒間かけて１１５℃で乾燥及び１４５℃で横方向に４．５倍に延伸し、更に２３０℃で約５秒間熱固定して表１に示す塗布層を有する２５ｕｍの二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

[0120] （アルケニル基含有シリコーン（１）の水分散体（Ａ））

容器内全体を攪拌できる乳化装置（株式会社エヌ・ピー・ラボ製、装置名「ウルトラプラネタリーミキサー」）を用いて、下式（１－１）で表されるアルケニル基を有するシリコーン（数平均分子量：２８０００）９８質量％、及び界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王株式会社製商品名「エマルゲン１０９Ｐ」）２質量％からなる原料を水媒体中で機械的に乳化させて、固形分２０質量％のアルケニル基含有シリコーン水分散体を得た。また、乳化の際の撹拌速度と撹拌時間の調整によりエマルジョン粒径を調整した。

[0121] [化4]



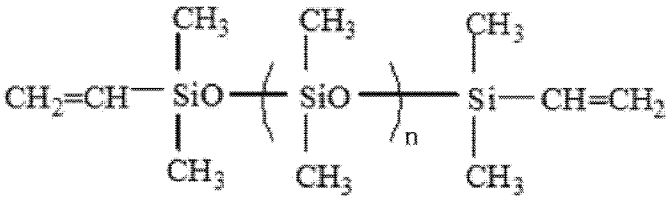
・・・式（１－１）

（式（１－１）中、ｍは２．５であり、ｎは４００である。）

[0122] （アルケニル基含有シリコーン（Ｂ）の水分散体（２））

容器内全体を攪拌できる乳化装置（株式会社エヌ・ピー・ラボ製、装置名「ウルトラプラネタリーミキサー」）を用いて、下式（１－２）で表されるアルケニル基を有するシリコーン（数平均分子量：１４０００）９８質量％、及び、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王株式会社製商品名「エマルゲン１０９Ｐ」）２質量％からなる原料を水媒体中で機械的に乳化させて、固形分２０質量％のアルケニル基含有シリコーン水分散体を得た。また、乳化の際の撹拌速度と撹拌時間の調整によりエマルジョン粒径を調整した。

[0123] [化5]



・・・式（１－２）

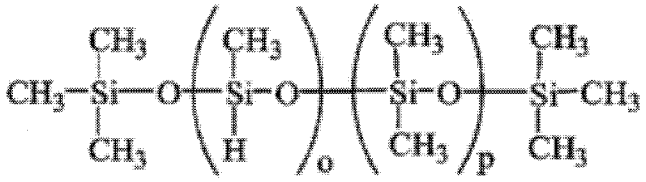
（式（１－２）中、ｎは２００である。）

[0124] （Ｓｉ－Ｈ基を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３））

容器内全体を攪拌できる乳化装置（株式会社エヌ・ピー・ラボ製、装置名「ウルトラプラネタリーミキサー」）を用いて、下式（２）で表される水素基を有するシリコーン（数平均分子量：５０００）９８質量％、及び、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王株式会社製、商品名「エマルゲン１０９Ｐ」）２質量％からなる原料を水媒体中で機械的に乳化させて、固形分１０質量％のＳｉ－Ｈ基含有シリコーン水分散体を得た。また、乳化の際の撹拌速度と撹拌時間の調整によりエマルジョン粒径を調整した。

[0125]

[化6]



・・・式（２）

（式（２）中、ｏは３０、ｐは３５である）

[0126] （白金系触媒）

・反応抑止剤含有白金系触媒：塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（本組成物中、白金金属が質量単位で５００ｐｐｍとなる量）、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテル（花王株式会社製、商品名「エマルゲン１０９Ｐ」）９９．７５質量％、架橋反応抑制剤（１－エチニルシクロヘキサノール０．２質量％、及び、純水で固形分１０質量％の水分散液を作成した。この白金系触媒は優先的に架橋反応抑止剤が配位しているため、反応抑止剤が揮発するまで触媒効果を遅延することができる。

[0127] （シリコーン塗布液調整）

離型用コーティング組成物として、表１に示される配合組成に従って、アルケニル基含有シリコーン水分散体／Ｓｉ－Ｈ基含有シリコーン水分散体／白金系触媒で構成される組成物を用い、５０ｎｍの層厚みとなるように塗布液の固形分濃度１０％になるよう水で希釈し、塗布液を準備した。

[0128] 上記処方及び上記結果を表１に示す。なお、各シリコーンの数値は、固形分の質量部を表す。

[0129]

[表1]

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
シリコーン（A） 固形分比率	wt%	80	90	80	80	90	90	50	50	80
シリコーン（B） 固形分比率	wt%	10	5	20	0	10	0	40	10	10
シリコーン（C） 固形分比率	wt%	10	5	0	20	0	10	10	40	10
白金系触媒	ppm	140	140	140	140	140	140	140	140	90
セラミックシート 剥離性	mN/mm	0.49	0.52	NG （未硬化）	0.63	NG （未硬化）	0.65	0.74	0.98	0.61

[0130] 表１から分かるように、本発明の実施例のフィルムは、２μｍと非常に薄いセラミックシートの対しても剥離性に優れるものであった。これは、各々

所定の架橋可能な高分子量のシリコーンと低分子量のシリコーン及びＳｉ－Ｈ基含有シリコーンを含む特定の構成を用いることで剥離性に優れた膜が得られているためと推察される。一方、比較例１～７においては、架橋が不足して未硬化となったり、適切な軽剥離性が得られない結果となった。

請求の範囲

[請求項1] 数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、

数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、

白金系触媒、

を含む離型用コーティング組成物を用いて形成される塗布層を有するシリコーン離型ポリエステルフィルムであって、

前記シリコーン（Ａ）、前記シリコーン（Ｂ）、及び、前記シリコーン（Ｃ）の固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、前記シリコーン（Ａ）は８０質量部以上、前記シリコーン（Ｂ）は２質量部以上２０質量部以下、及び、前記シリコーン（Ｃ）は２質量部以上２０質量部以下で含有する、

シリコーン離型ポリエステルフィルム。

[請求項2] 前記シリコーン（Ａ）は、１分子中にアルケニル基を両末端及び側鎖に有する、請求項１に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[請求項3] 前記シリコーン（Ａ）のアルケニル基は、ビニル基である、請求項１又は２に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[請求項4] 前記シリコーン（Ｂ）のアルケニル基は、ビニル基である、請求項１又は２に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[請求項5] 前記シリコーン（Ａ）及び前記シリコーン（Ｂ）のアルケニル基は、ビニル基である、請求項１又は２に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[請求項6] 前記白金系触媒の含有量は、前記シリコーン（Ａ）及び前記シリコ

ーン（Ｂ）の合計量に対して１２０ｐｐｍ以上である、請求項１又は２記に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[請求項7] 積層セラミックコンデンサ製造におけるセラミックグリーンシート成形に用いられる、１又は２に記載のシリコーン離型ポリエステルフィルム。

[請求項8] シリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法であって、

数平均分子量が２５０００以上であって、１分子中にアルケニル基を３個以上含有するシリコーン（Ａ）の水分散体（１）、

数平均分子量が２５０００以下であって、１分子中にアルケニル基を両末端のみに有するシリコーン（Ｂ）の水分散体（２）、

数平均分子量が１００００以下である、Ｓｉ－Ｈ基で表されるＳｉ原子と直接結合した水素原子を有するシリコーン（Ｃ）の水分散体（３）、及び、

白金系触媒、

を含む離型用コーティング組成物を用いて形成される塗布層を形成する工程を含み、

前記シリコーン（Ａ）、前記シリコーン（Ｂ）、及び、前記シリコーン（Ｃ）の固形分含有量の合計を１００質量部とした場合、シリコーン（Ａ）は８０質量部以上、シリコーン（Ｂ）は２質量部以上２０質量部以下、及び、シリコーン（Ｃ）は２質量部以上２０質量部以下で含有する、

シリコーン離型ポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項9] 前記シリコーン（Ａ）は、１分子中にアルケニル基を両末端及び側鎖に有する、請求項８に記載の製造方法。

[請求項10] 前記シリコーン（Ａ）及び前記シリコーン（Ｂ）のアルケニル基は、ビニル基である、請求項８又は９に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/019324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 7/04(2020.01)i; ***B05D 5/00***(2006.01)i; ***B05D 7/24***(2006.01)i; ***C09D 5/02***(2006.01)i; ***C09D 183/05***(2006.01)i; ***C09D 183/07***(2006.01)i
FI: C08J7/04 Z CFD; B05D5/00 A; B05D7/24 302Y; B05D7/24 303A; C09D5/02; C09D183/05; C09D183/07

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)

C08J7/04 - 7/06, B05D1/00 - 7/26, C09D1/00 - 10/00, C09D101/00 - 201/10

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	JP 2021-011081 A (TOYOBO FILM SOLUTIONS LTD.) 04 February 2021 (2021-02-04) entire text	1-10
A	JP 2013-525572 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 20 June 2013 (2013-06-20) entire text	1-10
A	JP 61-053326 A (MINNESOTA MINING & MFG. CO.) 17 March 1986 (1986-03-17) entire text	1-10
A	JP 2022-037482 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 09 March 2022 (2022-03-09) entire text	1-10
A	WO 2017/200056 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 23 November 2017 (2017-11-23) entire text	1-10
A	JP 2017-025172 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 02 February 2017 (2017-02-02) entire text	1-10

☑ 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	Date of mailing of the international search report
22 June 2023	**04 July 2023**
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-083697 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD.) 12 May 2014 (2014-05-12) entire text	1-10
A	JP 2013-202831 A (LINTEC CORP.) 07 October 2013 (2013-10-07) entire text	1-10
A	JP 2003-026925 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 29 January 2003 (2003-01-29) entire text	1-10
A	JP 2011-230469 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 17 November 2011 (2011-11-17) entire text	1-10
A	JP 2010-195015 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD.) 09 September 2010 (2010-09-09) entire text	1-10
A	JP 2009-249570 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 29 October 2009 (2009-10-29) entire text	1-10
A	JP 2011-207106 A (LINTEC CORP.) 20 October 2011 (2011-10-20) entire text	1-10
A	JP 09-216963 A (HOECHST DAIAFUOIRU CO.) 19 August 1997 (1997-08-19) entire text	1-10
A	JP 07-300774 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 14 November 1995 (1995-11-14) entire text	1-10
A	US 2017/0037210 A1 (NAN YA PLASTICS CORPORATION) 09 February 2017 (2017-02-09) whole document	1-10
A	CN 103694892 A (SHENZHEN GUANHENG NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 April 2014 (2014-04-02) whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/019324

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-011081 A	04 February 2021	(Family: none)	
JP 2013-525572 A	20 June 2013	US 2013/0040073 A1 whole document WO 2011/139573 A2 whole document EP 2563848 A2 whole document	
JP 61-053326 A	17 March 1986	US 4594262 A whole document EP 171181 A2 whole document	
JP 2022-037482 A	09 March 2022	(Family: none)	
WO 2017/200056 A1	23 November 2017	CN 108883615 A whole document	
JP 2017-025172 A	02 February 2017	US 2018/0208811 A1 whole document WO 2017/013891 A1 whole document EP 3309194 A1 whole document	
JP 2014-083697 A	12 May 2014	(Family: none)	
JP 2013-202831 A	07 October 2013	US 2015/0119512 A1 whole document	
JP 2003-026925 A	29 January 2003	US 2003/0035965 A1 whole document EP 1277802 A1 whole document	
JP 2011-230469 A	17 November 2011	WO 2011/136123 A1 entire text	
JP 2010-195015 A	09 September 2010	(Family: none)	
JP 2009-249570 A	29 October 2009	CN 101555353 A whole document KR 10-2009-0107918 A whole document	
JP 2011-207106 A	20 October 2011	(Family: none)	
JP 09-216963 A	19 August 1997	US 5672428 A whole document EP 769540 A2 whole document	
JP 07-300774 A	14 November 1995	US 5529837 A whole document EP 669419 A1 whole document	
US 2017/0037210 A1	09 February 2017	TW 201706132 A whole document CN 106010233 A whole document	
CN 103694892 A	02 April 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/019324

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 7/04(2020.01)i; B05D 5/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 183/05(2006.01)i; C09D 183/07(2006.01)i
FI: C08J7/04 Z CFD; B05D5/00 A; B05D7/24 302Y; B05D7/24 303A; C09D5/02; C09D183/05; C09D183/07

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））

C08J7/04 - 7/06, B05D1/00 - 7/26, C09D1/00 - 10/00, C09D101/00 - 201/10

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
A	JP 2021-011081 A (東洋紡フイルムソリューション株式会社) 04.02.2021 (2021-02-04) 全文	1-10
A	JP 2013-525572 A (スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー) 20.06.2013 (2013-06-20) 全文	1-10
A	JP 61-053326 A (ミネソタ　マイニング　アンド　マニユフアクチユアリング　コンパニー) 17.03.1986 (1986-03-17) 全文	1-10
A	JP 2022-037482 A (住友ベークライト株式会社) 09.03.2022 (2022-03-09) 全文	1-10
A	WO 2017/200056 A1 (三菱ケミカル株式会社) 23.11.2017 (2017-11-23) 全文	1-10
A	JP 2017-025172 A (三菱樹脂株式会社) 02.02.2017 (2017-02-02) 全文	1-10

☑ 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
"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	国際調査報告の発送日
22.06.2023	04.07.2023

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）
松浦　裕介 4F 5579
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
A	JP 2014-083697 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 12.05.2014 (2014-05-12) 全文	1-10
A	JP 2013-202831 A (リンテック株式会社) 07.10.2013 (2013-10-07) 全文	1-10
A	JP 2003-026925 A (信越化学工業株式会社) 29.01.2003 (2003-01-29) 全文	1-10
A	JP 2011-230469 A (三菱樹脂株式会社) 17.11.2011 (2011-11-17) 全文	1-10
A	JP 2010-195015 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 09.09.2010 (2010-09-09) 全文	1-10
A	JP 2009-249570 A (信越化学工業株式会社) 29.10.2009 (2009-10-29) 全文	1-10
A	JP 2011-207106 A (リンテック株式会社) 20.10.2011 (2011-10-20) 全文	1-10
A	JP 09-216963 A (ヘキスト　ダイアフォイル　カンパニー) 19.08.1997 (1997-08-19) 全文	1-10
A	JP 07-300774 A (信越化学工業株式会社) 14.11.1995 (1995-11-14) 全文	1-10
A	US 2017/0037210 A1 (NAN YA PLASTICS CORPORATION) 09.02.2017 (2017-02-09) Whole Document	1-10
A	CN 103694892 A (SHENZHEN GUANHENG NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD) 02.04.2014 (2014-04-02) Whole Document	1-10

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/JP2023/019324

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-011081 A	04.02.2021	（ファミリーなし）	
JP 2013-525572 A	20.06.2013	US 2013/0040073 A1 Whole Document WO 2011/139573 A2 Whole Document EP 2563848 A2 Whole Document	
JP 61-053326 A	17.03.1986	US 4594262 A Whole Document EP 171181 A2 Whole Document	
JP 2022-037482 A	09.03.2022	（ファミリーなし）	
WO 2017/200056 A1	23.11.2017	CN 108883615 A Whole Document	
JP 2017-025172 A	02.02.2017	US 2018/0208811 A1 Whole Document WO 2017/013891 A1 Whole Document EP 3309194 A1 Whole Document	
JP 2014-083697 A	12.05.2014	（ファミリーなし）	
JP 2013-202831 A	07.10.2013	US 2015/0119512 A1 Whole Document	
JP 2003-026925 A	29.01.2003	US 2003/0035965 A1 Whole Document EP 1277802 A1 Whole Document	
JP 2011-230469 A	17.11.2011	WO 2011/136123 A1 全文	
JP 2010-195015 A	09.09.2010	（ファミリーなし）	
JP 2009-249570 A	29.10.2009	CN 101555353 A Whole Document KR 10-2009-0107918 A Whole Document	
JP 2011-207106 A	20.10.2011	（ファミリーなし）	
JP 09-216963 A	19.08.1997	US 5672428 A Whole Document EP 769540 A2 Whole Document	
JP 07-300774 A	14.11.1995	US 5529837 A Whole Document EP 669419 A1 Whole Document	
US 2017/0037210 A1	09.02.2017	TW 201706132 A Whole Document CN 106010233 A Whole Document	
CN 103694892 A	02.04.2014	（ファミリーなし）	