(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
2018年5月3日(03.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/079337 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/037491

(22) 国際出願日： 2017年10月17日(17.10.2017)

(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 2016-210876 2016年10月27日(27.10.2016) JP

(71) 出願人: リンテック株式会社 (**LINTEC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町２３番２３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 裕一 (**MORI Yuichi**); 〒1730001 東京都板橋区本町２３番２３号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 慶一 (**SATO Keiichi**); 〒1730001 東京都板橋区本町２３番２３号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 深谷 知巳 (**FUKAYA Tomomi**); 〒1730001 東京都板橋区本町２３番２３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１５号 赤坂ウイングビル４階 特許業務法人ＳＡＮＳＵＩ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, 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, 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, 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, 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, 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)）

(54) **Title:** RELEASE SHEET

(54) 発明の名称： 剥離シート

(57) **Abstract:** A release sheet which is provided with a substrate and a release agent layer that is provided on at least one surface of the substrate, and which is configured such that: the release agent layer is formed from a release agent composition that contains a cationically polymerizable compound containing no polysiloxane skeleton, a releasing component and a cationic polymerization initiator; and the blending amount of the cationically polymerizable compound is higher than the blending amount of the releasing component and the blending amount of the cationic polymerization initiator in the release agent composition. This release sheet is novel and exhibits good releasability.

(57) 要約：基材と、前記基材の少なくとも一方の面側に設けられた剥離剤層とを備えた剥離シートであって、前記剥離剤層が、ポリシロキサン骨格を含まないカチオン重合性化合物と、剥離成分と、カチオン重合開始剤とを含有する剥離剤組成物から形成されており、前記剥離剤組成物中において、前記カチオン重合性化合物の配合量が、前記剥離成分の配合量および前記カチオン重合開始剤の配合量のそれぞれよりも多い剥離シート。かかる剥離シートは、良好な剥離性を有する新規なものである。

WO 2018/079337 A1

明　細　書

発明の名称 ： 剥離シート

技術分野

[0001] 本発明は、剥離シートに関するものであり、好ましくは、粘着シートの粘着剤層が積層される剥離シート、セラミックグリーンシートの製造に使用可能な剥離シート等に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から、粘着シートの製造において、基材の表面に剥離剤層を設けた剥離シートが使用されている。例えば、剥離シートの剥離剤層における基材とは反対側の面（本明細書において「剥離面」という場合がある。）上に、粘着シートの粘着剤層を形成するための粘着剤組成物の塗布液を塗布し、乾燥させることで粘着剤層を形成した後、当該粘着剤層における剥離シートとは反対の面に粘着シート用の基材を積層することで、剥離剤層と基材とからなる粘着シートを得ることができる。このとき、剥離シートは粘着シートに積層された状態となっているが、これらをこの状態のまま保管することで、剥離シートを、粘着シートの粘着剤層における被着体と接触させる面（本明細書において「粘着面」という場合がある。）の保護のために使用することもできる。

[0003] また、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形し、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。このような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、上記のような剥離シートの剥離面上に塗工することにより成形することができる。

[0004] このような剥離シートにおいて、剥離剤層は、一般的に、剥離成分を含有する剥離剤組成物を用いて形成される。特許文献１～５には、剥離成分としてカチオン重合性シリコーン樹脂を用いて剥離剤層が形成された剥離シート

が開示されている。このカチオン重合性シリコーン樹脂は、カチオン重合開始剤の存在下において、紫外線等の刺激を受けて硬化する。特許文献１～５の剥離シートでは、カチオン重合性シリコーン樹脂とカチオン重合開始剤とを含有する組成物を基材の片面側に塗工し、その塗工膜に対して紫外線を照射し、当該塗工膜を硬化させることで、剥離剤層を形成している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第４６２２０７９号

特許文献2：特許第５０６１４０５号

特許文献3：特許第４６２６０５５号

特許文献4：特開２０１２－２０６５０９号

特許文献5：特許第５７８６７９８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、剥離シートの剥離面が積層される対象としては、多種多様なものが考えられる。このような対象に対しては、それぞれに最適な剥離シートを使用することが求められる。そのため、剥離シートの選択肢を増やす観点等から、新規の剥離シートの開発が進められている。

[0007] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、良好な剥離性を有する新規の剥離シート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

[0008] 上記目的を達成するために、第１に本発明は、基材と、前記基材の少なくとも一方の面側に設けられた剥離剤層とを備えた剥離シートであって、前記剥離剤層が、ポリシロキサン骨格を含まないカチオン重合性化合物と、剥離成分と、カチオン重合開始剤とを含有する剥離剤組成物から形成されており、前記剥離剤組成物中において、前記カチオン重合性化合物の配合量が、前記剥離成分の配合量および前記カチオン重合開始剤の配合量のそれぞれより

も多いことを特徴とする剥離シートを提供する（発明１）。

[0009] 上記発明（発明１）に係る剥離シートでは、剥離剤層を形成する際、剥離剤組成物中に主剤として含まれるカチオン重合性化合物が、カチオン重合開始剤の作用によりカチオン重合する。その結果、剥離剤組成物が硬化し、剥離成分を含む剥離剤層が良好に形成される。そして、剥離剤層中に含まれる剥離成分により、剥離シートが良好な剥離性を発揮することができる。

[0010] 上記発明（発明１）において、前記カチオン重合性化合物は、エポキシ化合物であることが好ましい（発明２）。

[0011] 上記発明（発明２）において、前記エポキシ化合物は、１分子中に３個以上のエポキシ基を有することが好ましい（発明３）。

[0012] 上記発明（発明１，２）において、前記エポキシ化合物は、分子量が２００以上、２０００以下であることが好ましい（発明４）。

[0013] 上記発明（発明１～４）において、前記剥離成分は、シリコーン系剥離成分、フッ素系剥離成分および長鎖アルキル系剥離成分からなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい（発明５）。

[0014] 上記発明（発明１～５）において、前記剥離成分は、前記カチオン重合性化合物と反応可能な反応性基を有することが好ましい（発明６）。

[0015] 上記発明（発明６）において、前記剥離成分は、反応性ポリオルガノシロキサンであることが好ましい（発明７）。

[0016] 上記発明（発明１～７）において、前記剥離剤層における前記基材とは反対側の面において測定される表面自由エネルギーは、２５ｍＪ／ｍ^{2}以上、３５ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが好ましい（発明８）。

[0017] 上記発明（発明１～８）において、前記剥離シートは、セラミックグリーンシート製造工程用であることが好ましい（発明９）。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、良好な剥離性を有する新規の剥離シートが提供される。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明の一実施形態に係る剥離シートは、基材と、基材の一方の面側に設けられた剥離剤層とを備えて構成される。

[0020] 本実施形態に係る剥離シートでは、剥離剤層が、ポリシロキサン骨格を含まないカチオン重合性化合物と、剥離成分と、カチオン重合開始剤とを含有する剥離剤組成物から形成されている。

[0021] また、本実施形態に係る剥離シートでは、剥離剤組成物中において、カチオン重合性化合物の配合量が、剥離成分の配合量およびカチオン重合開始剤の配合量のそれぞれよりも多い。すなわち、本実施形態に係る剥離剤組成物では、カチオン重合性化合物が主剤として配合される。

[0022] 本実施形態に係る剥離シートの剥離剤層は、上述した剥離剤組成物が硬化してなるものである。この硬化は、主剤として含まれるカチオン重合性化合物が、カチオン重合開始剤の作用によりカチオン重合することで生じる。そのため、カチオン重合性化合物は十分に重合することができ、良好に硬化した剥離剤層が形成される。さらに、剥離剤層が剥離成分を含有することにより、剥離シートが良好な剥離性を発揮することができる。

[0023] なお、カチオン重合とは、一般的に、カチオンが活性種となって、カチオン重合性化合物の重合が進行する反応をいう。この反応は、カチオン重合開始剤によって開始される。

[0024] １.基材

本実施形態に係る剥離シートにおける基材としては、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フィルムが挙げられる。これらのプラスチックフィルムは、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、埃等による塗工不良等を効果的に防止することができる。

[0025] 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及び操作性の面から好ましく用いられる。

[0026] 基材の厚さは、１０μｍ以上であることが好ましく、特に１５μｍ以上であることが好ましく、さらには２０μｍ以上であることが好ましい。また、当該厚さは、３００μｍ以下であることが好ましく、特に２００μｍ以下であることが好ましく、さらには１２５μｍ以下であることが好ましい。

[0027] ２.剥離剤層

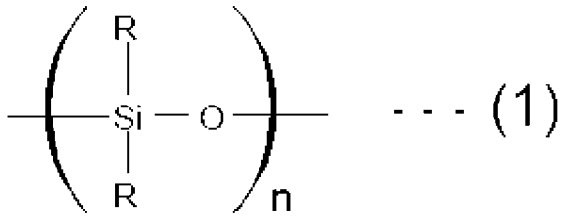
本実施形態に係る剥離シートにおいて、剥離剤層は、カチオン重合性化合物と、剥離成分と、カチオン重合開始剤とを含有する剥離剤組成物から形成されている。

[0028] （１）カチオン重合性化合物

カチオン重合性化合物としては、カチオン重合により重合体を形成することが可能であって、ポリシロキサン骨格を含まない化合物を使用することができる。

[0029] ここで、ポリシロキサン骨格とは、共有結合により繋がったケイ素原子と酸素原子とが交互に存在する骨格をいい、具体的には、下記の一般式（１）で表される構造をいう。

[化1]



（式中、Ｒはそれぞれ、水素原子または有機基であり、ｎは、任意の正の整数である。）

[0030] カチオン重合性化合物の具体例としては、エポキシ基、オキセタニル基等の環状エーテルを有する化合物が挙げられ、特に、多官能な化合物の種類が豊富であることから、エポキシ基を有するエポキシ化合物を使用することが好ましい。

[0031] 上記エポキシ化合物は、１分子中に３個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。また、上記エポキシ化合物は、１分子中に１０個以下のエポキシ基を有するものであることが好ましく、特に９個以下のエポキシ基を有するものであることが好ましく、さらには８個以下のエポキシ基を有するものであることが好ましい。１分子中におけるエポキシ基の数が３個以上であることで、エポキシ化合物はカチオン重合し易くなり、それにより、剥離剤組成物が良好に硬化した剥離剤層を形成し易くなる。その結果、剥離剤層が優れた耐溶剤性を示すものとなるとともに、本実施形態に係る剥離シートを巻き取った際にブロッキングが生じ難くなる。また、１分子中におけるエポキシ基の数が１０個以下であることで、剥離成分との良好な相溶性が得られる。

[0032] 上記エポキシ化合物は、分子量が２００以上であることが好ましく、特に２５０以上であることが好ましく、さらには３００以上であることが好ましい。また、上記エポキシ化合物は、分子量が２０００以下であることが好ましく、特に１５００以下であることが好ましく、さらには１２５０以下であることが好ましい。エポキシ化合物の分子量が２００以上であることで、剥離剤組成物を基材に塗布する際に塗布面にはじきが現れにくい。また、エポキシ化合物の分子量が２０００以下であることで、剥離剤組成物または剥離

剤組成物を含有する塗工液の粘度が比較的低いものとなる。そのため、剥離剤組成物または当該塗工液を使用して、表面にスジ欠点等の発生が抑制され平滑性に優れた剥離剤層を形成することができる。

[0033] 本実施形態に係る剥離シートにおいて使用できるエポキシ化合物の例としては、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等のビスフェノール類のグリシジルエーテル；レゾルシノール、フェニルノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール樹脂類のグリシジルエーテル；その他の多価アルコール類のグリシジルエーテル；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の多価カルボン酸類のグリシジルエステル；アミン、アニリン類のエピクロルヒドリン付加物よりなるグリシジルアミン型エポキシ化合物；ビニルシクロヘキサンジエポキシド、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－ジシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシ）シクロヘキシル－５，５－スピロ（３，４－エポキシ）シクロヘキサン－ｍ－ジオキサン等のように、分子内の炭素－炭素二重結合を例えば酸化することによりエポキシが導入された、いわゆる脂環型エポキシドを挙げることができる。

[0034] その他の多価アルコール類のグリシジルエーテルを構成する多価アルコール類としては、グリセリン、ジグリセロール、糖アルコール類、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビフェニル骨格、ジシクロヘキサジエン骨格、ナフタレン骨格等を有する多価アルコールが挙げられる。

[0035] これらのエポキシ化合物の中でも、１分子中に３個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましい。１分子中に３個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、３価以上の水酸基を有するアルコール類のグリシジルエーテルが好ましい。このようなアルコール類としては、グリセリン（３価）、ジグリセロール（４価）、トリメチロールプロパン（３価）、ジトリメチロールプロパン（４価）、ペンタエリスリトール（４価）、ジペンタエリスリトール（４価）や、エリトリトール（４価）、キシリトール（５価）、アラビトール（５価）、ソルビトール（６価）、マンニトール（６価）、ガラク

チトール（６価）等の糖アルコール類、ビスフェノールＡジグリセロールエーテル（４価）等の上記したエポキシ化合物の開環化合物、等が挙げられる。

[0036] これらのエポキシ化合物は、１種を単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。上記エポキシ化合物の中でも、反応性の高さや入手しやすさという観点から、ジグリセロールのグリシジルエーテルであるジグリセロールポリグリシジルエーテルやソルビトールポリグリシジルエーテルを使用することが好ましい。

[0037] 前述の通り、本実施形態に係る剥離剤組成物において、カチオン重合性化合物は主剤として配合される。これにより、カチオン重合性化合物のカチオン重合が効果的に進行し、その結果、剥離剤層が良好に形成される。具体的に、カチオン重合性化合物の剥離剤組成物中の配合量は、５０質量％超であることが好ましく、特に７５質量％以上であることが好ましく、さらには９０質量％以上であることが好ましい。また、当該配合量は、９９．９質量％以下であることが好ましく、特に９９．７５質量％以下であることが好ましく、さらには９９．５質量％以下であることが好ましい。当該配合量が５０質量％超であることで、十分量のカチオン重合性化合物をもって当該カチオン重合性化合物の重合体によるネットワーク（三次元網目構造）を良好に形成し、十分に硬化した剥離剤層を得やすくなる。また、当該配合量が９９．９質量％以下であることで、カチオン重合開始剤および剥離成分の配合量を相対的に多くすることが可能となり、カチオン重合を効果的に進行させ易くなるとともに、所望の剥離性を達成し易くなる。

[0038] （２）剥離成分

剥離成分としては、剥離剤層に剥離性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、シリコーン系剥離成分、フッ素系剥離成分、長鎖アルキル系剥離成分、アルキド系剥離成分、オレフィン系剥離成分、アクリル系剥離成分およびゴム系剥離成分からなる群から選択される少なくとも１種を使用することができる。これらの中でも、剥離剤層に所望の剥離性を付与し易い

という観点から、シリコーン系剥離成分、フッ素系剥離成分および長鎖アルキル系剥離成分からなる群から選択される少なくとも１種を使用することが好ましく、特にシリコーン系剥離成分を使用することが好ましい。

[0039] 剥離成分は、カチオン重合性化合物と反応可能な反応性基を有することが好ましい。これにより、剥離剤層において、カチオン重合性化合物がカチオン重合してできる重合体に、剥離成分が固定されることが可能となる。その結果、剥離剤層においてより良好なネットワークが形成され、硬化性がさらに優れたものとなるとともに、本願発明に係る剥離シートの剥離面が積層される対象に対して、剥離剤層から剥離成分が移行することを抑制することができる。

[0040] 上記反応性基としては、カチオン重合性化合物と反応可能であれば、特に制限されず、例えば、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、無水カルボキシル基等が挙げられる。カチオン重合性化合物が反応性基を有する場合、剥離成分は当該反応性基と同じ反応性基を有することが好ましい。これにより、剥離成分は、カチオン重合性化合物との反応性に優れたものとなり、剥離剤層内の前述したネットワークに化学結合によって強固に取り込まれ易くなる。特に、カチオン重合性化合物がエポキシ基を有する場合、剥離成分も反応性基としてエポキシ基を有することが好ましい。

[0041] 剥離成分における上記反応性基の位置は、特に制限はなく、例えば、剥離成分が直鎖状構造を有する場合または直鎖状構造の主鎖を含む場合には、当該直鎖状構造の末端に反応性基が位置していてもよく、または当該直鎖状構造の側鎖に反応性基が位置していてもよい。末端に位置する場合、直鎖状構造の片末端に位置していてもよく、または両末端に位置していていもよい。側鎖に位置する場合、側鎖自体が反応性基であってもよく、または側鎖の一部が反応性基であってもよい。また、反応性基は、末端および側鎖の両方に位置していてもよい。これらの中でも、剥離成分は、少なくとも側鎖として反応性基を有することが好ましい。これにより、剥離剤層において、剥離成分を含む三次元網目構造が形成され易くなり、本願発明に係る剥離シートの

剥離面が積層される対象に対して、剥離剤層から剥離成分が移行し難くなる。

[0042] 本実施形態に係る剥離シートにおいて、剥離成分は、前述の通りシリコーン系剥離成分であることが好ましく、特に、反応性ポリオルガノシロキサンであることが好ましい。反応性ポリオルガノシロキサンは、カチオン重合性化合物との反応性に優れるとともに、反応性ポリオルガノシロキサンを使用することで、より優れた剥離性を達成できる。その結果、良好に硬化した剥離剤層を備えるとともに、より優れた剥離性を発揮する剥離シートを得ることができる。

[0043] 上記反応性ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、１０００以上であることが好ましく、特に１５００以上であることが好ましく、さらには２０００以上であることが好ましい。また、当該重量平均分子量は、１０００００以下であることが好ましく、特に５００００以下であることが好ましく、さらには２５０００以下であることが好ましい。当該重量平均分子量が１０００以上であることで、所望の剥離性を達成し易くなる。また、当該重量平均分子量が１０００００以下であることで、剥離剤組成物または剥離剤組成物を含有する塗工液の粘度が比較的低いものとなり、剥離剤組成物または当該塗工液を使用して、表面にスジ欠点等の発生が抑制され平滑性に優れた剥離剤層を形成することができる。

[0044] 上記反応性ポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ変性ポリジメチルシロキサンが挙げられる。特に、剥離剤組成物または剥離剤組成物を含有する塗工液による塗膜の面状態に優れるとともに、当該塗膜の硬化性にも優れるという観点から、側鎖にエポキシ基を有するエポキシ変性ポリジメチルシロキサンを使用することが好ましい。

[0045] 上記エポキシ変性ポリジメチルシロキサンとしては、例えば市販の化合物を使用することができる。このような化合物の製品名を挙げると、側鎖にエポキシ基を有するエポキシ化合物として、いずれも信越化学工業社から発売される、製品名「Ｘ－２２－３４３」、製品名「ＫＦ－１０１」、製品名「

ＫＦ－１００１」、製品名「Ｘ－２２－２０００」、製品名「ＫＦ－１０２」、製品名「Ｘ－２２－４７４１」、製品名「ＫＦ－１００２」等が挙げられる。また、両末端にエポキシ基を有するエポキシ化合物として、いずれも信越化学工業社から発売される、製品名「Ｘ－２２－１６３Ｃ」、製品名「Ｘ－２２－１６９Ｂ」等が挙げられる。また、片末端にエポキシ基を有するエポキシ化合物として、信越化学工業社から発売される、製品名「Ｘ－２２－１７３ＤＸ」等が挙げられる。また、両末端および側鎖にエポキシ基を有するエポキシ化合物として、信越化学工業社から発売される、製品名「Ｘ－２２－９００２」等が挙げられる。これらは、１種を単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0046] 前述した通り、本実施形態に係る剥離シートでは、剥離剤組成物中において、カチオン重合性化合物の配合量が、剥離成分の配合量よりも多い。これにより、主剤として含まれるカチオン重合性化合物のカチオン重合が効果的に進行し、その結果、剥離剤層が良好に形成される。特に、剥離剤組成物中における剥離成分の配合量は、カチオン重合性化合物１００質量部に対して、０．１質量部以上であることが好ましく、特に０．２５質量部以上であることが好ましく、さらには０．５質量部以上であることが好ましい。また、剥離剤組成物中における剥離成分の配合量は、カチオン重合性化合物１００質量部に対して、３０質量部以下であることが好ましく、特に２０質量部以下であることが好ましく、さらには１０質量部以下であることが好ましい。剥離成分の配合量が０．１質量部以上であることで、剥離剤層がより優れた剥離性を発揮することが可能となる。また、剥離成分の配合量が３０質量部以下であることで、カチオン重合性化合物の配合量が相対的に多くなり、これにより、良好に硬化した剥離剤層を得やすくなる。

[0047] （３）カチオン重合開始剤

カチオン重合開始剤としては、カチオン重合性化合物のカチオン重合を開始させることができるものであれば、特に制限されない。特に、カチオン重合開始剤は、活性エネルギー線の照射および加熱の少なくとも一方により、

カチオン重合性化合物のカチオン重合を開始させることができるものであることが好ましい。このようなカチオン重合開始剤を使用することで、カチオン重合の開始を制御することができ、その結果、所望の剥離剤層を容易に形成することが可能となる。活性エネルギー線および熱の中でも、均一に照射することが容易であり、カチオン重合の開始をより容易に制御することが可能であるという観点から活性エネルギー線を使用することが好ましい。また、活性エネルギー線としては、紫外線、電子線等を使用することが可能であるが、これらの中でも、取り扱いが容易であるという観点から紫外線を使用することが好ましい。

[0048] 上記カチオン重合応開始剤としては、スルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ホスホニウム塩系、ジアゾニウム塩系、アンモニウム塩系、フェロセン類系等の光反応開始剤が好ましく、これらは公知のものを使用することができる。以下、具体例を例示するが、これらの化合物に限定されるものではない。また、これらの化合物は、１種を単独で使用してもよく、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0049] スルホニウム塩系の光反応開始剤としては、ビス［４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス［４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス［４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス［４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル－４－（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレー

ト、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス［４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス［４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス［４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス［４－（ジ（４－（２－ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル］スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが挙げられる。

[0050] ヨードニウム塩系の光反応開始剤としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。

[0051] ホスホニウム塩系の光反応開始剤としては、エチルトリフェニルホスホニウムテトラフルオロボレート、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルホスホニウムヘ

キサフルオロアンチモネートなどが好ましい。

[0052] ジアゾニウム塩系の光反応開始剤としては、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、などが好ましい。

[0053] アンモニウム塩系の光反応開始剤としては、１－ベンジル－２－シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、１－ベンジル－２－シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、１－ベンジル－２－シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、１－ベンジル－２－シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、１－（ナフチルメチル）－２－シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、１－（ナフチルメチル）－２－シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、１－（ナフチルメチル）－２－シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、１－（ナフチルメチル）－２－シアノピリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。

[0054] フェロセン系の光反応開始剤としては、（２，４－シクロペンタジエン－１－イル）［（１－メチルエチル）ベンゼン］－Ｆｅ（II）ヘキサフルオロホスフェート、（２，４－シクロペンタジエン－１－イル）［（１－メチルエチル）ベンゼン］－Ｆｅ（II）ヘキサフルオロアンチモネート、（２，４－シクロペンタジエン－１－イル）［（１－メチルエチル）ベンゼン］－Ｆｅ（II）テトラフルオロボレート、（２，４－シクロペンタジエン－１－イル）［（１－メチルエチル）ベンゼン］－Ｆｅ（II）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。

[0055] これらの光反応開始剤の市販品としては、旭電化工業社製，製品名「ＳＰ－１５０」、「ＳＰ－１５２」、「ＳＰ－１７０」、「ＳＰ－１７２」、「ＣＰ－６６」、「ＣＰ－７７」；ユニオンカーバイド社製，製品名「ＣＹＲＡＣＵＲＥ－ＵＶＩ－６９９０」、［ＣＹＲＡＣＵＲＥ－ＵＶＩ－６９７４］、「ＣＹＲＡＣＵＲＥ－ＵＶＩ－６９９２」；日本曹達社製，製品名「Ｃ

Ｉ－２８５５」、「ＣＩ－２６３９」、「ＣＩ－２７５８」；三新化学工業社製，製品名「サンエイドＳＩ－６０」、「サンエイドＳＩ－８０」、「サンエイドＳＩ－１００」；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製，製品名「イルガキュア２６１」、「イルガキュア２５０」；ローディアジャパン社製，製品名「ロードシル（ＲＨＯＤＯＲＳＩＬ）２０７４」；みどり化学社製，製品名「ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート」；サンアプロ社製，製品名「ＣＰＩ－１００Ｐ」、「ＣＰＩ－１０１Ａ」、「ＣＰＩ－２００Ｋ」；Ｌａｍｂｅｒｔｉ社製，製品名「エサキュア（ＥＳＡＣＵＲＥ）－１０６４」、「エサキュア（ＥＳＡＣＵＲＥ）－１１８７」；日本化薬社製，製品名「カヤキュアーＰＣＩ－２２０」などが挙げられる。

[0056] カチオン重合開始剤としては、硬化速度、安定性、経済性の点から、スルホニウム塩またはヨードニウム塩系の開始剤が好ましい。そのため、上述した市販品の中でも、カチオン重合開始剤として、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製，製品名「イルガキュア２５０」）；サンアプロ社製，製品名「ＣＰＩ－１００Ｐ」、「ＣＰＩ－１０１Ａ」、「ＣＰＩ－２００Ｋ」を使用することが好ましい。

[0057] カチオン重合開始剤は、１種を単独で使用してもよく、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0058] 本実施形態に係る剥離シートにおいて、剥離剤組成物中におけるカチオン重合開始剤の配合量は、カチオン重合性化合物１００質量部に対して、０．１質量部以上であることが好ましく、特に１質量部以上であることが好ましく、さらには２質量部以上であることが好ましい。また、剥離剤組成物中におけるカチオン重合開始剤の配合量は、カチオン重合性化合物１００質量部に対して、１００質量部以下であることが好ましく、特に５０質量部以下であることが好ましく、さらには４０質量部以下であることが好ましい。カチオン重合開始剤の配合量が上記範囲であることで、カチオン重合が効果的に進行し、これにより、良好に硬化した剥離剤層を得やすくなる。

[0059] （４）その他の成分

剥離剤組成物は、前述した成分の他に、帯電防止剤、反応抑制剤、密着向上剤等を含有していてもよい。

[0060] （５）剥離剤組成物の製造

剥離剤組成物は、前述したカチオン重合性化合物と、剥離成分と、カチオン重合開始剤と、所望によりその他の成分とを混合することで製造することができる。得られた剥離剤組成物は、必要に応じて希釈溶媒に希釈し、塗工液としてもよい。

[0061] 上記希釈溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、１－メトキシ－２－プロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、２－ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤などが用いられる。

[0062] このようにして調製された塗工液の濃度・粘度としては、コーティング可能な範囲であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。例えば、剥離剤組成物の濃度が１０質量％以上、６０質量％以下となるように希釈する。なお、塗工液を得るに際して、希釈溶媒等の添加は必要条件ではなく、剥離剤組成物がコーティング可能な粘度等であれば、希釈溶媒を添加しなくてもよい。

[0063] （６）剥離剤層の厚さ

本実施形態に係る剥離シートでは、剥離剤層の厚さが、１０ｎｍ以上であることが好ましく、特に５０ｎｍ以上であることが好ましい。また、当該厚さは、１００００ｎｍ以下であることが好ましく、特に５０００ｎｍ以下であることが好ましい。剥離剤層の厚さが１０ｎｍ以上であることで、所望の剥離性を達成し易くなる。また、剥離剤層の厚さが１００００ｎｍ以下であることで、良好に硬化した剥離剤層を形成し易くなる。

[0064] ３．剥離シートの物性等

本実施形態に係る剥離シートでは、剥離剤層における基材とは反対側の面において測定される表面自由エネルギー（γｔｏｔａｌ）が、２５ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、特に２７ｍＪ／ｍ^{2}以上であることが好ましい。また、当該表面自由エネルギーは、３５ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、特に３３ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。当該自由エネルギーが、２５ｍＪ／ｍ^{2}以上であることで、剥離剤層内で剥離成分とネットワークとの結合が適度に生じ、本実施形態に係る剥離シートが使用される粘着剤やグリーンシートへ剥離成分が転着してしまうことが抑制される。また、当該表面自由エネルギーが、３５ｍＪ／ｍ^{2}以下であることで、剥離成分が剥離剤層表面付近に局在していることになり、本実施形態に係る剥離シートが使用される粘着剤やグリーンシートとの剥離性を効果的に低剥離力とすることができる。

[0065] 本実施形態に係る剥離シートでは、剥離剤層における基材とは反対側の面の最大突起高さＲｐが、２０００ｎｍ未満であることが好ましく、特に５００ｎｍ以下であることが好ましく、さらには５０ｎｍ以下であることが好ましい。最大突起高さＲｐが２０００ｎｍ未満であることにより、剥離シートの剥離面は優れた平滑性を有するものとなる。これにより、当該剥離面に積層される粘着シートやセラミックグリーンシートにおける、当該剥離面と接触する面の平滑性も優れたものとなる。その結果、優れた性能を示す粘着シートや、優れた性能を示す積層セラミック製品を製造することが可能となる。なお、当該最大突起高さＲｐの下限値は特に制限されないものの、例えば、１０ｎｍ以上であることが好ましく、特に２０ｎｍ以上であることが好ましい。

[0066] 本実施形態に係る剥離シートでは、その剥離面と、粘着シートの粘着面とを貼付した後に、当該粘着シートと当該剥離シートとを剥離する際に要する剥離力は、適宜設定することができるものの、１００ｍＮ／２０ｍｍ以上であることが好ましく、特に１５０ｍＮ／２０ｍｍ以上であることが好ましい

。また、当該剥離力は、２０００ｍＮ／２０ｍｍ以下であることが好ましく、特に１５００ｍＮ／２０ｍｍ以下であることが好ましい。本実施形態に係る剥離シートによれば、前述した剥離剤組成物を使用して剥離剤層が形成されることにより、上述のような剥離性を良好に発揮することができる。なお、粘着シートから剥離シートを剥離する際に要する剥離力の測定方法は、後述する試験例に示す通りである。

[0067] 本実施形態に係る剥離シートでは、その剥離面上に成形されたセラミックグリーンシートから当該剥離シートを剥離する際に要する剥離力は、適宜設定することができるものの、５ｍＮ／２０ｍｍ以上であることが好ましく、特に１０ｍＮ／２０ｍｍ以上であることが好ましい。また、当該剥離力は、１００ｍＮ／２０ｍｍ以下であることが好ましく、特に７５ｍＮ／２０ｍｍ以下であることが好ましい。本実施形態に係る剥離シートによれば、前述した剥離剤組成物を使用して剥離剤層が形成されることにより、上述のような剥離性を良好に発揮することができる。なお、セラミックグリーンシートから剥離シートを剥離する際に要する剥離力の測定方法は、後述する試験例に示す通りである。

[0068] ４．剥離シートの製造方法

本実施形態に係る剥離シートは、一般的な方法により製造することができる。例えば、基材の一方の面に、前述した剥離剤組成物の塗工液を塗工した後、得られた塗膜を硬化させて剥離剤層を形成することで、剥離シートを得ることができる。

[0069] 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、スピンコート法、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。

[0070] 塗工液の溶媒を乾燥させるために上記塗膜を加熱する場合、その温度は、１００℃以上であることが好ましく、特に１２０℃以上であることが好ましい。また、当該温度は、１８０℃以下であることが好ましく、特に１５０℃以下であることが好ましい。当該加熱の時間は、１０秒以上であることが好

ましく、特に１５秒以上であることが好ましい。また、当該加熱の時間は、６０秒以下であることが好ましく、特に３０秒以下であることが好ましい。

[0071] 上記塗膜の硬化は、カチオン重合性化合物のカチオン重合を進行させることより行うことができる。ここにおいて、カチオン重合は、カチオン重合開始剤の種類に応じて、塗膜に対する活性エネルギー線の照射および塗膜の加熱の少なくとも一方を行うことにより開始させることができる。

[0072] 活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線等を使用することができ、特に、取扱いが容易な紫外線が好ましい。

[0073] 紫外線の照射は、高圧水銀ランプ、キセノンランプ等によって行うことができ、紫外線の照射量は、照度が５０ｍＷ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、特に２００ｍＷ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましい。また、当該照度は、５０００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、特に３０００ｍＷ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。また、紫外線の光量は、１０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、特に３０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましい。また、当該光量は、２５０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、特に１５０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましい。紫外線の照射を上記範囲に係る条件にて行うことで、剥離剤組成物をより良好に硬化することが可能となり、良好な剥離剤層を効果的に形成することが可能となる。

[0074] 電子線の照射は、電子線加速器等によって行うことができ、電子線の照射量は、０．１ｋＧｙ以上であることが好ましく、特に１ｋＧｙ以上であることが好ましい。また、当該照射量は、５０ｋＧｙ以下であることが好ましく、特に３０ｋＧｙ以下であることが好ましい。

[0075] 上述した製造方法によれば、カチオン重合性化合物のカチオン重合を効果的に進行させることが可能となり、良好に硬化した剥離剤層が形成することができる。また、このように得られた剥離剤層には剥離成分が含まれるため、剥離シートは良好な剥離性を発揮することができる。

[0076] ５．剥離シートの使用方法

本実施形態に係る剥離シートは、一般的な剥離シートと同様の用途に使用

することができる。

[0077] 例えば、本実施形態に係る剥離シートは、粘着シートの製造において使用することができる。この場合、本実施形態に係る剥離シートの剥離面上に、粘着シートの粘着剤層を形成するための粘着剤組成物の塗布液を塗布し、乾燥させて粘着剤層を形成する。その後、当該粘着剤層における剥離シートとは反対の面に粘着シート用の基材を積層することで、剥離シートが貼付された粘着シートを製造することができる。あるいは、上記の通り形成した粘着剤層における剥離シートとは反対の面に、別の剥離シート、好ましくは本実施形態に係る剥離シートの剥離面を貼合することで、２枚の剥離シートとそれらの間に積層された粘着剤層とからなる両面粘着シートを製造することもできる。また、製造された粘着シートは、剥離シートが貼付された状態で保管することにより、粘着シートの粘着面を剥離シートにより保護することもできる。

[0078] さらに、本実施形態に係る剥離シートは、セラミックグリーンシートを製造するために使用することもできる。例えば、剥離シートの剥離面に対し、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塗工した後、当該セラミックスラリーを乾燥させることで、剥離シートが貼付されたセラミックグリーンシートを製造することができる。

[0079] 本実施形態に係る剥離シートは、剥離剤層が前述した剥離剤組成物を用いて形成されている。特に、剥離剤層の形成の際、剥離剤組成物中に主剤として含まれるカチオン重合性化合物が、カチオン重合開始剤の作用によりカチオン重合することで、剥離剤組成物が硬化する。これにより、剥離成分を含む剥離剤層が良好に形成される。そのため、本実施形態に係る剥離シートは、良好な剥離性を示す。

[0080] 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。

[0081] 例えば、剥離シートにおける基材における剥離剤層の反対側の面や、基材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

[0082] 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。

[0083] 〔実施例１〕

カチオン重合性化合物としてのジグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス社製，製品名「デナコールＥＸ－４２１」，１分子中におけるエポキシ基の数：３個，分子量：３３４）１００質量部（固形分換算値；以下同じ）と、剥離成分としての側鎖がエポキシ変性されたポリジメチルシロキサン（信越化学社製，製品名「ＫＦ－１０１」，重量平均分子量：２８５００）１．０質量部と、カチオン重合開始剤としてのジフェニル［４－（フェニルチオ）フェニル］スルホニウムヘキサフルオロリン酸塩（サンアプロ社製，製品名「ＣＰＩ－１００Ｐ」）８．０質量部とをメチルエチルケトン中にて混合し、固形分１８質量％の剥離剤組成物の塗布液を得た。

[0084] 得られた剥離剤組成物の塗工液を、マイヤーバー＃５を用いて、基材としての二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製，製品名「ルミラーＳ１０」，厚さ：２３μｍ，両面の最大突起高さＲｐ：４５２ｎｍ）の片面に塗工し、塗膜を形成した。当該塗膜を１２０℃で１５秒間加熱した後、塗膜における基材とは反対の面側から紫外線を照射し（照度：１０００ｍＷ／ｃｍ^2，光量：５０ｍＪ／ｃｍ^2）、厚さ１．０μｍの剥離剤層を形成した。これにより、基材と剥離剤層とが積層されてなる剥離シートを得た。

[0085] なお、基材および得られた剥離剤層の厚さは、反射式膜厚計（フィルメトリックス社製，製品名「Ｆ２０」）を用いて測定した値である。

[0086] 〔実施例２～６，比較例１～２〕

剥離剤組成物中における剥離成分およびカチオン重合開始剤の配合量を表１に示すように変更する以外、実施例１と同様にして剥離シートを製造した。

[0087] 〔試験例１〕（剥離剤層の硬化性の評価）

実施例および比較例で得られた剥離シートの剥離面を、指で１０回擦り、曇り（スミア）および剥離剤層の脱落（ラブオフ）の有無を目視にて確認した。そして、以下の判断基準により、剥離剤層の硬化性を評価した。結果を表１に示す。

〇…スミアおよびラブオフの両方とも確認されなかった。

×…スミアおよびラブオフの少なくとも一方が確認された。

[0088] 〔試験例２〕（粘着シートに対する剥離性の評価）

試験例１において剥離剤層の硬化性について〇という評価を得た実施例１～６および比較例２に係る剥離シートについて、その剥離面に、２０ｍｍ幅のアクリル粘着テープ(日東電工社製，製品名「３１Ｂテープ」）を２ｋｇのハンドローラーによって貼付した。

[0089] ２３℃、５０％ＲＨの条件下で３０分間保管した後、剥離シート側をステンレス板に固定し、引張試験機（島津製作所社製，製品名「ＡＧ－ＩＳ５００Ｎ」）を用いて１８０°の剥離角度、３００ｍｍ／分の剥離速度でアクリル粘着テープ側を剥離し、剥離するのに必要な力（剥離力；ｍＮ／２０ｍｍ）を測定した。

[0090] 得られた剥離力（ｍＮ／２０ｍｍ）に基づいて、以下の判断基準により、粘着シートに対する剥離性を評価した。結果を表１に示す。

〇…剥離力が５００ｍＮ／２０ｍｍ未満である。

×…剥離力が５００ｍＮ／２０ｍｍ以上である。

[0091] 〔試験例３〕（セラミックグリーンシートに対する剥離性の評価）

チタン酸バリウム（$BaTiO_3$；堺化学工業社製，製品名「ＢＴ－０３」）１００質量部、ポリビニルブチラール（積水化学工業社製，製品名「エスレックＢ・ＫＢＭ－２」）１０質量部、およびフタル酸ジオクチル（関東化学社製，製品名「フタル酸ジオクチル鹿１級」）５質量部に、トルエン６９質量部およびエタノール４６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。

[0092] 試験例１において剥離剤層の硬化性について○という評価を得た実施例１～６および比較例２に係る剥離シートについて、製造してから常温で２４時間保管した後、剥離剤層の剥離面に、アプリケーターを用いて上記セラミックスラリーを均一に塗工し、その後、乾燥機にて８０℃で１分間乾燥させた。これにより、剥離シート上に厚さ３μｍのセラミックグリーンシートが得られた。このようにして、セラミックグリーンシート付剥離シートを製造した。

[0093] このセラミックグリーンシート付剥離シートを、２３℃、５０％ＲＨの雰囲気下に２４時間静置した。次に、セラミックグリーンシートにおける剥離シートとは反対側の面に対し、アクリル粘着テープ（日東電工社製，製品名「３１Ｂテープ」）を貼付し、その状態で２０ｍｍ幅に裁断した。これを測定サンプルとした。

[0094] 当該測定サンプルの粘着シート側を平板に固定し、引張試験機（島津製作所社製，製品名「ＡＧ－ＩＳ５００Ｎ」）を用いて１８０°の剥離角度、１００ｍｍ／分の剥離速度でセラミックグリーンシートから剥離シートを剥離し、剥離するのに必要な力（剥離力；ｍＮ／２０ｍｍ）を測定した。

[0095] 得られた剥離力（ｍＮ／２０ｍｍ）に基づいて、以下の判断基準により、セラミックグリーンシートに対する剥離性を評価した。結果を表１に示す。

○…剥離力が１００ｍＮ／２０ｍｍ未満である。

×…剥離力が１００ｍＮ／２０ｍｍ以上である。

[0096] 〔試験例４〕（表面自由エネルギーの測定）

実施例および比較例で得られた剥離シートにおける剥離剤層側の面の表面自由エネルギー（γｔｏｔａｌ）を算出した。具体的には、表面自由エネルギー（γｔｏｔａｌ）、および各成分（分散成分γｄ、極性成分γｐ、水素結合成分γｈ）は、接触角が既知である水、ジヨードメタン、およびブロモナフタレンをプローブ液として用い、接触角計にて剥離剤層に対する各プローブ液の接触角を測定し、得られた接触角から、北崎・畑法（北崎寧昭他、日本接着協会誌、Ｖｏｌ．８，Ｎｏ．３，１９７２，ｐｐ．１３１－１４１

参照）に従って求めた。なお、接触角計としては、接触角計（協和界面科学社製，製品名「全自動接触角計ＤＭ－７０１」）を用いた。結果を表１に示す。

[0097] [表1]

	ｶﾁｵﾝ重合性化合物（質量部）	剥離成分（質量部）	ｶﾁｵﾝ重合開始剤（質量部）	剥離剤層の硬化性の評価	粘着シートに対する剥離性の評価	ｾﾗﾐｯｸｸﾞﾘｰﾝｼｰﾄに対する剥離性の評価	表面自由ｴﾈﾙｷﾞｰ（mJ/m2）
実施例１	100	1.0	4.0	○	○	○	29
実施例２	100	0.5	4.0	○	○	○	28
実施例３	100	1.5	4.0	○	○	○	32
実施例４	100	2.0	4.0	○	○	○	32
実施例５	100	1.0	3.5	○	○	○	31
実施例６	100	1.0	4.5	○	○	○	32
比較例１	100	1.0	0.0	×	－	－	－
比較例２	100	0.0	4.0	○	×	×	42

[0098] 表１に示される通り、実施例に係る剥離シートは、比較例に係る剥離シートと比較して、剥離剤層の硬化性に優れ、且つ良好な剥離性を示すことがわかった。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の剥離シートは、粘着シートの粘着剤層が積層される剥離シート、セラミックグリーンシートの製造に使用可能な剥離シート等として好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 基材と、前記基材の少なくとも一方の面側に設けられた剥離剤層とを備えた剥離シートであって、

前記剥離剤層が、ポリシロキサン骨格を含まないカチオン重合性化合物と、剥離成分と、カチオン重合開始剤とを含有する剥離剤組成物から形成されており、

前記剥離剤組成物中において、前記カチオン重合性化合物の配合量が、前記剥離成分の配合量および前記カチオン重合開始剤の配合量のそれぞれよりも多い

ことを特徴とする剥離シート。

[請求項2] 前記カチオン重合性化合物は、エポキシ化合物であることを特徴とする請求項１に記載の剥離シート。

[請求項3] 前記エポキシ化合物は、１分子中に３個以上のエポキシ基を有することを特徴とする請求項２に記載の剥離シート。

[請求項4] 前記エポキシ化合物は、分子量が２００以上、２０００以下であることを特徴とする請求項２または３に記載の剥離シート。

[請求項5] 前記剥離成分は、シリコーン系剥離成分、フッ素系剥離成分および長鎖アルキル系剥離成分からなる群から選択される少なくとも１種であ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シート。

[請求項6] 前記剥離成分は、前記カチオン重合性化合物と反応可能な反応性基を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シート。

[請求項7] 前記剥離成分は、反応性ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項６に記載の剥離シート。

[請求項8] 前記剥離剤層における前記基材とは反対側の面において測定される表面自由エネルギーは、２５ｍＪ／ｍ^{2}以上、３５ｍＪ／ｍ^{2}以下であることを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載の剥離シー

ト。

[請求項9] 前記剥離シートは、セラミックグリーンシート製造工程用であることを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載の剥離シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/38(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)
Int.Cl. B32B27/00, B32B7/06, B32B27/18, B32B27/38

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X Y	JP 5-25443 A (NITTO DENKO CORPORATION) 02 February 1993, claims, paragraphs [0023]-[0027], examples & US 5376420 A, claims, column 5, line 61 to column 6, line 44, examples	1-2, 4-7 8
X Y	JP 2016-45337 A (KIMOTO CO., LTD.) 04 April 2016, claims, paragraphs [0016]-[0018], [0033], [0044], [0051]-[0064], examples (Family: none)	1-7 8

☒ 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
05 January 2018	16 January 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-500367 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 12 January 1995, claims, page 4, upper right column, line 6 from the bottom to lower left column, line 15, page 5, lower left column, line 3-13, examples & US 5217805 A, claims, column 5, line 8-44, column 7, line 55 to column 8, line 2, examples	1-7 8-9
Y	JP 2016-41790 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 31 March 2016, claims, examples (Family: none)	8
Y	JP 2004-188811 A (NITTO DENKO CORPORATION) 08 July 2004, claims, examples (Family: none)	9
A	JP 2007-269910 A (KANEKA CORPORATION) 18 October 2007, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-111150 A (SAN ALUM KOGYO KK) 14 June 2012, entire text & CN 102476484 A	1-9
E, A	US 9834678 B2 (TANAKA et al.) 05 December 2017, entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３７４９１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/00(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/38(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/00, B32B7/06, B32B27/18, B32B27/38

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
X Y	JP 5-25443 A（日東電工株式会社）1993.02.02, 請求の範囲,段落0023-0027,実施例 &US 5376420 A 請求の範囲,5欄61行-6欄44行,実施例	1-2,4-7 8
X Y	JP 2016-45337 A（株式会社きもと）2016.04.04, 請求の範囲,段落0016-0018,0033-0044,0051-0064,実施例（ファミリーなし）	1-7 8

☑　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	国際調査報告の発送日
０５．０１．２０１８	１６．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｓ　９８４３
加賀　直人
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
X Y	JP 7-500367 A（ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュアリング・カンパニー）1995.01.12, 請求の範囲,4頁右上欄下から6行-左下欄15行,5頁左下欄3行-13行,実施例 & US 5217805 A　請求の範囲,5欄8行-44行,7欄55行-8欄2行,実施例	1-7 8-9
Y	JP 2016-41790 A（住友ベークライト株式会社）2016.03.31, 請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	8
Y	JP 2004-188811 A（日東電工株式会社）2004.07.08, 請求の範囲,実施例（ファミリーなし）	9
A	JP 2007-269910 A（株式会社カネカ）2007.10.18, 全文（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2012-111150 A（サン・アルミニウム工業株式会社）2012.06.14, 全文 & CN 102476484 A	1-9
E, A	US 9834678 B2（TANAKA ET AL.）2017.12.05, 全文（ファミリーなし）	1-9