

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-148537  
(P2004-148537A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 8 B 1/30</b>	B 2 8 B 1/30 1 O 1	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 27/00</b>	B 3 2 B 27/00 L	4 G O 5 2
<b>B 3 2 B 27/36</b>	B 3 2 B 27/36	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-313321 (P2002-313321)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成14年10月28日 (2002.10.28)	(72) 発明者	水野 直樹 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社フィルム開発研究所敦賀フィルムセンター内
		(72) 発明者	松本 治男 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社フィルム開発研究所敦賀フィルムセンター内
		(72) 発明者	馬場 俊一郎 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社フィルム開発研究所敦賀フィルムセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックシート製造用離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】透明性や巻き取り性に優れ、巻き出し時の静電気の発生及び析出異物やピンナーバブルなどの欠点が少なく、かつ離型層を形成させるフィルム表面の平滑性に優れ、さらに薄膜のセラミックシートを積層した際のピンホール欠点が少ないセラミックシート製造用離型フィルムを提供する。

【解決手段】積層二軸配向ポリエステル基材フィルムの片面に、離型層を設けたセラミックシート製造用離型フィルムであって、前記基材フィルムは、一方の最外層Aが粒子を含有し、他方の最外層Bが離型層を形成する面で、かつ粒子を実質上含有せず、前記基材フィルムは溶媒で溶解る過後の残渣におけるアルカリ土類金属原子及びS b原子の含有量が、0.5ppm以下、かつ275 での熔融比抵抗が特定範囲にあり、さらに前記離型フィルムは全光線透過率が88%以上であることを特徴とするセラミックシート製造用離型フィルム。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重合触媒としてアンチモン化合物を用いて得た、アルカリ土類金属化合物及びリン化合物を含有するポリエステルからなり、かつ少なくとも2層以上の積層構造からなる二軸配向ポリエステルフィルム（基材フィルム）の片面に、離型層を設けたセラミックシート製造用離型フィルムであって、前記基材フィルムは、一方の最外層（A層）が粒子を含有し、他方の最外層（B層）が離型層を形成する面であり、かつ粒子を実質上含有せず、前記基材フィルムを溶媒に溶解し、その溶液を平均孔径10 μmのメンブランフィルターでろ過した後のフィルター上の残渣におけるアルカリ土類金属原子及びアンチモン原子の含有量が、ポリエステル1kg当たり各々0.5mg以下であり、かつ275での溶融比抵抗が0.15～0.45（×10<sup>8</sup>・cm）であり、さらに前記離型フィルムは全光線透過率が88%以上であることを特徴とするセラミックシート製造用離型フィルム。

10

## 【請求項 2】

前記基材フィルムのA層に含有する不活性粒子の平均粒径d（nm）とA層の厚さt（nm）が下記式（1）を満足することを特徴とする請求項1記載のセラミックシート製造用離型フィルム。

$$0.5 \leq t/d \leq 1.5 \quad \dots (1)$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

20

本発明は、積層セラミックコンデンサー等に用いるセラミックシート製造用離型フィルムに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

携帯電話をはじめとする通信機器の急激な普及にともない、積層セラミックコンデンサーの需要が拡大してきている。積層セラミックコンデンサーは、一時的に電気を蓄える特性を使い電流を安定させる目的で電子回路に不可欠な部材であり、通信機器をはじめとする電子機器には数多くの積層セラミックコンデンサーが使用されている。

## 【0003】

積層セラミックコンデンサー用セラミックシートを製造する際に、工程用キャリアフィルムとして、機械的強度、寸法安定性、耐熱性、価格等の点より、二軸延伸ポリエステルの少なくとも片面に、シリコン系皮膜を設けた離型フィルムが一般的に使用されている（例えば、特許文献1～4参照）。

30

## 【0004】

## 【特許文献 1】

特開昭60-141553号公報

## 【特許文献 2】

特開平3-231812号公報

## 【特許文献 3】

特公平4-59207号公報

40

## 【特許文献 4】

特公平6-2393号公報

## 【0005】

しかしながら、近年、積層セラミックコンデンサーの小型・高容量化のために、セラミックシート層の厚さをより薄膜化し、かつ多層に積層することが要望されている。セラミックシート層の厚みは、従来の7～10 μm程度から、現在では3～5 μm程度まで薄くなってきており、さらに1～2 μm程度の厚みのものも検討されてきている。

## 【0006】

基材フィルム用原料として用いるポリエステルは、重合触媒としてアンチモン化合物が、熱安定剤としてリン化合物が一般的に使用されている。また、フィルム製造時には、フィ

50

ルムの厚み均一性とキャスト速度を向上させるために、押出口金から熔融押出した未延伸シートを回転冷却ドラム表面で冷却する際に、冷却ドラムの表面に静電気を印加する、いわゆる、静電密着キャスト法が従来から使用されている。静電密着キャスト法において、原料となるポリエステルは比抵抗が高いと、冷却ドラムにシートを静電密着させた際、密着力が不足し、いわゆる、ピンナーバブルが発生しやすくなる。

【0007】

また、アンチモン化合物は還元されやすく、金属アンチモンとして不溶性の異物（粗大粒子）が析出したり、また、アルカリ土類金属化合物と芳香族ジカルボン酸またはエステルオリゴマー間での反応、およびアルカリ土類金属化合物とリン化合物間での反応により、不溶性の異物が析出する場合がある。

10

【0008】

静電密着性を改善するために、ポリエチレンテレフタレートの重合時に特定量のアルカリ金属化合物と、アルカリ土類金属原子とリン原子の原子比が特定範囲の値となるように、アルカリ土類金属化合物とリン化合物を添加すること、さらに触媒に起因する不溶性の異物の析出を少なくするために、これらの化合物の添加時期を特定の範囲にすることが知られている（例えば、特許文献5参照）。

【0009】

【特許文献5】

特公平3-54129号公報

【0010】

フィルム中の異物を減少させる対策として、ポリエステルを熔融押出しする際に、フィルターを用いて異物を濾別することによって、清澄度を高める方法が一般に採用されている。しかしながら、フィルターを用いて異物を濾別する方法は有効ではあるが、異物の形態、例えば前記に記載した不溶性の析出物などのように、せん断により変形しやすい異物は、フィルターでも除去しきれない場合があることが分かった。

20

【0011】

セラミックシートの薄膜化にともない、従来は問題とならなかった基材フィルム表面の比較的高い突起や析出異物やピンナーバブルなどの微小欠点も、セラミックシートのピンホールの原因となる問題が顕在化してきた。

【0012】

また、離型フィルムの基材フィルムに異物や欠点による高い突起があると、離型フィルムをロール状に巻いて保管後、セラミックシートを積層するために離型フィルムを巻き出した際に、離型層の反対面の突起によって離型層が局部的に剥がれセラミックシートの加工性に著しい悪影響を与えることも問題となっている。

30

【0013】

さらに、この離型フィルムの離型層表面にセラミックシート（グリーンシート）を積層し、ロール状に巻いて保管しておいた場合、離型層と反対面の突起がセラミックシートに凹状に転写され、この凹状に転写された部分が、セラミックシートの形状欠陥となる問題もあった。

【0014】

これらの問題もセラミックシートの厚みの極薄化にともない、より顕在化してきた問題である。

40

【0015】

さらに、離型フィルム上に形成されたセラミックシートの欠点検査（ピンホール）では、欠点を透過光によって検出するために、セラミックシート製造用の工程用キャリアフィルムとして、全光線透過率が高い、透明性に優れるフィルムが要望されている。

【0016】

一般に、基材フィルムには、易滑性や巻き取り性を良好にするために、フィルム中に粒子が含有させ、フィルム表面に凹凸を形成させる方法が用いられている。フィルム中に粒子を含有させる方法として、ポリエステルの製造時に粒子を添加する方法（外部粒子添加法

50

）が一般的に行われている。

【0017】

しかしながら、一般的に、粒子の屈折率はポリエステル屈折率と相違し、かつ二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する際に粒子の周囲にボイドが形成されるため、二軸延伸ポリエステルフィルム中に粒子を含有させることは、フィルムの透明性を低下させる原因となるばかりでなく、粒子をポリエステル製造時に反応系内に添加した際に粗大凝集物となりやすく、基材フィルム表面に粗大突起が形成される要因ともなっている。

【0018】

このような問題を解消するためには、基材フィルム中に粒子を含有させずに、フィルム表面を平滑にすることが望ましいが、粒子を含まない基材フィルムは摩擦係数が大きくロール状に巻くことが困難であり、さらに巻き出した時に大きな静電気が発生したり、埃が付着しやすくなるなどの問題が発生する。

10

【0019】

すなわち、厚さ1 $\mu$ m以下のセラミックシートを製造する際に、セラミックシートのピンホール欠陥率が小さく、透明性に優れ、且つ、巻き取り性にも優れ、巻きだし時の静電気発生が小さい、セラミックシート製造用離型フィルムを得ることは極めて困難であった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

すなわち、本発明の目的は、前記の従来の問題点を解消し、透明性や巻き取り性に優れ、巻き出し時の静電気の発生及び析出異物やピンナーバブルなどの欠点が少なく、かつ離型層を形成させるフィルム表面の平滑性に優れ、さらに薄膜のセラミックシートを積層した際のピンホール欠陥が少ないセラミックシート製造用離型フィルムを提供することにある。

20

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明は、重合触媒としてアンチモン化合物を用いて得た、アルカリ土類金属化合物及びリン化合物を含有するポリエステルからなり、かつ少なくとも2層以上の積層構造からなる二軸配向ポリエステルフィルム（基材フィルム）の片面に、離型層を設けたセラミックシート製造用離型フィルムであって、前記基材フィルムは、一方の最外層（A層）が粒子を含有し、他方の最外層（B層）が離型層を形成する面であり、かつ粒子を実質上含有せず、前記基材フィルムを溶媒に溶解し、その溶液を平均孔径10 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過した後のフィルター上の残渣におけるアルカリ土類金属原子及びアンチモン原子の含有量が、ポリエステル1kg当たり各々0.5mg以下であり、かつ275 $\mu$ mでの溶融比抵抗が0.15~0.45( $\times 10^8 \cdot \text{cm}$ )であり、さらに前記離型フィルムは全光線透過率が88%以上であることを特徴とするセラミックシート製造用離型フィルムである。

30

【0022】

好ましい実施形態は、前記基材フィルムのA層に含有する不活性粒子の平均粒径d(nm)とA層の厚さt(nm)が下記式(1)を満足することを特徴とする前記記載のセラミックシート製造用離型フィルムである。

40

$$0.5 \leq t/d \leq 15 \quad \dots (1)$$

【0023】

【発明の実施の形態】

(原料ポリエステル)

本発明のセラミックシート製造用離型フィルムは、少なくとも2層以上の積層構造を有する二軸配向ポリエステルフィルムからなる基材フィルムの片面に、離型層を設けた構成からなる。前記フィルム原料となるポリエステル（以下、単にポリエステルともいう）は、重合触媒にアンチモン化合物を使用し、かつ、アルカリ土類金属化合物とリン化合物を添加して、得られるポリエステルである。

【0024】

50

さらに、該ポリエステル<sup>275</sup>での溶融比抵抗が $0.15 \sim 0.45 (\times 10^8 \cdot \text{cm})$ であり、かつ、当該ポリエステルを溶媒に溶解し、その溶液を平均孔径 $10 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過した後のフィルター上の残渣におけるアルカリ土類金属原子およびアンチモン原子の含有量、すなわち、当該ポリエステル中の不溶性のアルカリ土類金属塩および金属アンチモンが、それぞれ、当該ポリエステル $1 \text{kg}$ 当たり金属原子として $1 \text{mg}$ 以下となるように調製されたものである。

【0025】

前記の<sup>275</sup>での溶融比抵抗とは、<sup>275</sup>で溶融したポリエステル中に2本の電極（ステンレス針金）を置き、 $120 \text{V}$ の電圧を印加した時の電流（ $i_o$ ）を測定し、これを次式に当てはめて求めた比抵抗値 $S_i (\cdot \text{cm})$ である。

10

$$S_i (\cdot \text{cm}) = (A / L) \times (V / i_o)$$

[ A : 電極間面積 ( $\text{cm}^2$ )、L = 電極間距離 ( $\text{cm}$ )、V = 電圧 (V) ]

【0026】

かかるポリエステル<sup>275</sup>での溶融比抵抗（比抵抗値  $i (\cdot \text{cm})$ ）は、ポリエステルを静電密着キャスト法で製膜する際の静電密着性の指標として用いており、これが $0.15 \sim 0.45 (\times 10^8 \cdot \text{cm})$ の範囲であれば、良好な静電密着性が得られて、ピンナーバブルも発生せず、厚みの均一性に優れたフィルムを安定に形成することができる。かかる溶融比抵抗が $0.15 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 未満であると、不溶性の異物が多量に存在して高度の清澄度が得られない。逆に、 $0.45 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ を超えるようなものは、シートの表面に静電気が十分に析出されず、良好な静電密着性が得られず、ピンナーバブルが発生する。

20

【0027】

また、前記ポリエステル中の不溶性のアルカリ土類金属塩および金属アンチモンは、ポリエステルチップ $100 \text{g}$ を水洗乾燥してから、パラクロロフェノールとテトラクロルエタンの $75 : 25$ （質量比）の混合溶媒に溶解し、この溶液を、親水性ポリテトラフルオロエチレン製の平均孔径 $10 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、フィルターを乾燥後、フィルター上の残渣中のアルカリ土類金属原子およびアンチモン原子を定量し、これをポリエステル $1 \text{kg}$ 当りの量（ $\text{mg}$ ）に換算することで得られる。

【0028】

かかるポリエステル中の不溶性のアルカリ土類金属塩および金属アンチモンがともに金属原子として $1 \text{mg}$ 以下であれば、ポリエステル中における不溶性の異物（粗大粒子）が極めて少なく、製膜して得られるフィルムも析出異物が少ない。一方、不溶性のアルカリ土類金属塩および金属アンチモンの少なくとも一方が $1 \text{mg}$ を超える場合、そのようなポリエステルは不溶性の異物（粗大粒子）が比較的多く生成しており、これから得られるフィルムは清澄度の低いものとなる。

30

【0029】

本発明の基材フィルムの原料となるポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、もしくはこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体よりなるフィルムが挙げられる。

【0030】

40

これらの中でも、主たるエステル単位（繰り返し単位）がエチレンテレフタレートからなるものが好適であり、具体的には、全エステル単位（繰り返し単位）の好ましくは $80$ モル%以上、より好ましくは $90 \sim 100$ モル%がエチレンテレフタレートからなるものが好適である。

【0031】

また、ポリエステル共重合体を用いる場合、主成分のポリエステルとは異なる組成のジカルボン酸成分及び/またはグリコール成分を共重合成分として用いる。共重合成分の質量比は、フィルム強度、透明性、耐熱性の点から、 $20$ 質量%未満とすることが好ましい。

【0032】

共重合成分であるジカルボン酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカル

50

ボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、及び2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；トリメリト酸及びピロメリト酸等の多官能カルボン酸等が挙げられる。

【0033】

また、共重合成分であるグリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール及びネオペンチルグリコール等の脂肪酸グリコール；p-キシレングリコール等の芳香族グリコール；1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール；平均分子量が150~20000のポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0034】

前記ポリエステル重合触媒として使用するアンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイド等が挙げられ、これらはいずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。特に三酸化アンチモンが好ましい。

10

【0035】

当該アンチモン化合物は、最終的に得られるポリエステルに対するアンチモン原子の含有量が100~200ppmとなる量を添加するのが好ましく、100ppm未満であると重合生産性が低下し、逆に、200ppmを超えると、不溶性の異物を生じやすくなる。より好ましいアンチモン原子の含有量は140~170ppmである。

【0036】

なお、重合触媒には、前記アンチモン化合物以外のものを併用してもよく、該アンチモン化合物以外の重合触媒としては、例えば、ゲルマニウム化合物、チタン化合物などが挙げられる。これらの使用量は、それぞれ、最終的に得られるポリエステルに対するゲルマニウム原子またはチタン原子の含有量が多くても50ppm以下となる量である。

20

【0037】

また、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、アルカリ土類金属化合物としては、例えば、(1)アルカリ土類金属の水酸化物およびその水和物、(2)酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩等の低級脂肪族カルボン酸塩およびその水和物、(3)安息香酸塩、4-メチルフェニルカルボン酸塩、ナフチルカルボン酸塩等の芳香族カルボン酸塩およびその水和物、(4)メトキシド、エトキシド等のアルコキシド類等が挙げられる。なかでも、水酸化物およびその水和物、酢酸塩およびその水和物が好ましい。ここで、アルカリ土類金属原子としては、Mg、Ca、Sr、Ba等が挙げられる。

30

【0038】

アルカリ土類金属化合物の好適な具体例としては、酢酸カルシウム、酢酸カルシウム1水和物、酢酸マグネシウム、酢酸マグネシウム四水塩、酢酸バリウムが挙げられる。なかでも、酢酸カルシウム1水和物、酢酸マグネシウム四水塩が特に好適である。

【0039】

当該アルカリ土類金属化合物は、最終的に得られるポリエステルに対するアルカリ土類金属原子の含有量が40~70ppmとなる量添加するのが好ましく、40ppm未満であると、そのようなポリエステルは溶融比抵抗が十分に低下せず、製膜時に十分な静電密着性が得られにくく、逆に、70ppmを超えると、そのようなポリエステルは、不溶性の異物の生成量が多くなり、好ましくない。より好ましいアルカリ土類金属原子の含有量は50~60ppmである。

40

【0040】

本発明で使用するリン化合物は、例えば、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられ、具体例としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジメチル、フェニールホスホン酸ジメチル、フェニールホスホン酸ジエチル、フェニールホスホン酸ジフェニール等が挙げられる。これ

50

らはいずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。また、これらのうちでもリン酸トリメチルおよび/またはリン酸が好ましい。

【0041】

当該リン化合物は、最終的に得られるポリエステルに対するリン原子の含有量が20~55ppmとなる量添加するのが好ましく、20ppm未満であると、そのようなポリエステルは耐熱性が低下し、また、熔融比抵抗が十分に低下せず、逆に、55ppmを超えると、不溶性の異物(アルカリ土類金属塩)の生成量が多くなり、好ましくない。より好ましいリン原子の含有量は35~45ppmである。

【0042】

また、ポリエステルの固有粘度は、0.45~0.70dl/gの範囲が好ましい。固有粘度が0.45dl/g未満では、フィルム延伸時に破断が多発しやすくなる。一方、固有粘度が0.70dl/gを越えると、濾圧上昇が大きくなり高精度濾過が困難となる傾向がある。 10

【0043】

また、本発明は、直接エステル化法、エステル交換法のいずれの方法においても生産することができるが、本発明においては原単位や生産性の点から直接エステル化法の方が好ましい。以下に、直接エステル化法を用いたポリエステルの製造例を説明する。

【0044】

本発明において、基材フィルムの原料として用いるポリエステルは、重合触媒にアンチモン化合物を使用し、かつ、アルカリ土類金属化合物とリン化合物を添加して製造でき、その際に次の(a)~(c)の条件を満たすことが好ましい。 20

(a) 缶内を常圧以上の圧力とした、少なくとも3缶以上のエステル化反応缶を用いてエステル化反応を行う。

(b) アルカリ土類金属化合物は、前記3缶以上のエステル化反応缶のうちの第2番目以降のエステル化反応缶に添加する。

(c) リン化合物は前記3缶以上のエステル化反応缶のうちのアルカリ土類金属化合物を添加するエステル化反応缶以降のエステル化反応缶であって、少なくとも2缶以上の反応缶に分けて添加する。

【0045】

すなわち、前記(a)~(c)の条件を満足することは、以下の技術的意味を有する。 30  
エステル化反応缶の缶内を減圧状態にすると、アルカリ土類金属化合物およびリン化合物が逃散してしまう。従って、これを避けるためにエステル化反応缶の圧力を常圧以上にする。圧力の上限は29.4kPaが好ましい。29.4kPaを超えると、ジエチレングリコール(DEG)の副生量が増加し、ポリエステルの軟化点を低下させ、フィルムの製膜時にフィルムの破断等を生じて、製膜作業を悪化させてしまう。

【0046】

エステル化反応缶内に、ジカルボン酸(またはそのジアルキルエステル)とグリコールを供給すると、エステル化反応によって、ジカルボン酸-グリコールジエステルおよび/またはそのオリゴマーを生成する(例えば、テレフタル酸とエチレングリコールを供給した場合、ビス-( -ヒドロキシエチルテレフタレート)および/またはそのオリゴマーを生成する。)が、第1エステル化反応缶では生成するオリゴマーの酸価が大きく、この段階でアルカリ土類金属化合物を供給(添加)すると、アルカリ土類金属化合物とジカルボン酸間で不溶性の異物が生成しやすくなる。従って、アルカリ土類金属化合物を2缶目以降のオリゴマーの酸価が小さいエステル化反応缶に供給する。 40

【0047】

リン化合物は液状のものが多く、リン化合物をアルカリ土類金属化合物が存在しない反応缶に添加すると、逃散して反応系に有効に取り込まれなくなる。従って、アルカリ土類金属化合物の存在下に添加する(アルカリ土類金属化合物と反応させる)のが好ましく、そのために、リン化合物を、アルカリ土類金属化合物を供給(添加)する反応缶と同じ反応缶に添加する。また、リン化合物は1つの反応缶に添加するよりも、2つ以上の反応缶に 50

分けて添加することによって、不溶性の異物の低減効果がより高くなる。

【0048】

アルカリ土類金属化合物は前記のように第2番目以降のエステル化反応缶に供給（添加）すればよいが、第3番目以降のエステル化反応缶に供給（添加）すれば、生成オリゴマーの酸価がより小さくなっており、不溶性の異物の低減効果がより高くなり、好ましい。

【0049】

なお、かかる本発明のポリエステル製造方法において、重合触媒であるアンチモン化合物の添加時期は特に制限されない。すなわち、エステル化反応における初期段階で添加しておいても、その後に添加してもよい。また、アルカリ土類金属化合物およびリン化合物は、供給精度の点からエチレングリコール溶液として添加するのが好ましい。また、3缶以上のエステル化反応缶における缶内（反応系）温度は通常240～280、好ましくは255～265である。240未満では、オリゴマーが固化しやすくなり、反応速度が低下するので、好ましくなく、逆に、280を超えるとDEGの副生量が増大し、また、生成ポリマーの色相が変化する傾向を示すので好ましくない。また、エステル化反応缶はポリエステルの製造効率の観点からは、5缶以下とするのが好ましい。また、最終生成物（ポリマー）はる過してから、チップ化されるのが好ましい。かかるる過には、通常、目開き3～20 $\mu$ m程度のフィルターが使用される。

10

【0050】

本発明において、基材の二軸配向ポリエステルフィルムは、少なくとも2層以上の積層構造からなり、離型層を設ける側の最外層（B層）中には実質的に粒子を含有させない。B層中に粒子を含有させると、粒度分布の広い粒子の場合、粗大粒子の混入が避けられず、また粒子の凝集物によって、離型層を設けた際に離型層表面に高い突起が形成され、薄膜セラミックシートにピンホール欠陥となる頻度が増加する。なお、前記の「実質的に粒子を含有しない」とは、ケイ光X線で定量分析した際に粒子含有量が検出限界以下となる程度の微量の粒子を含有してもよいことを意味する。これは、粒子を添加しなくても、コンタミなどによりフィルム中に微量の粒子が混入することがあるためである。なお、本発明という粒子とは、特許請求の範囲で規定した不溶性のアンチモン原子やアルカリ土類金属原子を含む析出異物は含まない。

20

【0051】

しかしながら、基材フィルムに粒子を含有させないと、滑り性、ブロッキング性、巻き上げ性などのハンドリング性が悪化するとともに、ロール状に巻き上げたフィルムを巻き出す際に静電気の発生が顕著になる。したがって、基材フィルムの離型層を設ける面と反対面の最外層には、フィルム表面に適度な凹凸を付与させるために、粒子を含有させることが好ましい。

30

【0052】

透明性を大きく悪化させない粒子であれば、粒子の種類としては特に限定されない。例えば、非晶性合成シリカ、コロイダルシリカ、ガラスフィラー、炭酸カルシウム、シリカ-アルミナ複合酸化物、などの無機粒子が好適である。

【0053】

ポリエステルフィルムに前記粒子を含有させる方法としては、公知の方法を組み合わせ採用し得る。例えば、重合時添加法の場合、ポリエステルの製造する際の、エステル化反応前の時点、もしくはエステル化反応終了後から重縮合反応開始前の時点、でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し、重縮合反応を行うことが好ましい。また、ベント付き混練押出機を用いエチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行うことができる。

40

【0054】

これらの中でも、重合時添加法が好ましい。すなわち、ポリエステル原料の一部となるグリコール中で凝集体無機粒子を均質分散させた後、ビーズミルによる解砕処理、遠心分離処理、濾過処理したものを、重合反応系に添加する方法である。粒子径が小さくなると、

50

単位質量当たりの粒子の全表面積は増加するため、熱により凝集が加速される。そのため、エステル化反応前の低温状態にある原料の残部に粒子を添加することが好ましい。この方法は、シリカのような酸化物粒子に好適である。しかしながら、炭酸カルシウムの場合には酸価の高い時点で添加するとジカルボン酸のカルシウム塩が生成し好ましくない。

【0055】

また、予め粒子を均一に分散させ、かつ高濃度で含有するポリエステルペレットを、粒子を含有しないペレットにブレンドして混練押出しする方法（マスターバッチ法）により、更にポリエステル中での滑剤凝集物を低減することができ、基材フィルム表面の粗大突起数も少なくすることができるため好適である。

【0056】

本発明の離型フィルムは、全光線透過率が88.0%以上であることが必要である。全光線透過率が88.0%未満であると、セラミックシートの欠点検査時において、微小な欠点が検出されにくいため好ましくない。

【0057】

離型フィルムの光線透過率を高くするためには、前記のような積層構造を有する基材フィルムを用いることのほかに、離型層と反対面の基材フィルムのA層に含有させる粒子の平均粒径及び含有量を適正化することが重要である。A層に含有させる粒子の含有量は、前記の全光線透過率の範囲を維持できれば特に制限されないが、巻き取り性、耐擦り傷性を確保しつつ高い全光線透過率を得るためには、下記のような構成にすることが好ましい。

【0058】

例えば、平均粒径2.5 $\mu$ mの凝集体粒子を使用する場合には、基材フィルムのA層に対し、100~1000ppm含有させることが好ましく、特に好ましくは200~600ppmである。また、平均粒径0.6 $\mu$ mの粒子を使用する場合には、基材フィルムのA層に対し、1000~10000ppm含有させることが好適である。

【0059】

また、前記PETフィルムには、本発明における効果を阻害しない範囲で、他の機能性を付与するために、各種の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、帯電防止剤、UV吸収剤、安定剤等が挙げられる。

【0060】

次に、本発明のセラミックシート製造用離型フィルムの製造方法について、基材フィルムとして、少なくとも2層以上の積層構造を有する二軸配向ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを用いた場合を例にして説明する。

【0061】

各層に用いるフィルム原料（PETのペレット）を別々に乾燥したのち、各フィルム原料を貯蔵しているホッパーから、2または3台以上の押出機にそれぞれ供給し、2層以上のマニホールドまたは合流ブロック（例えば角型合流部を有する合流ブロック）を用いて、Tダイのスリット部から2層以上のシートを共押出し、キャストイングロール上で静電気を印加しながら冷却固化せしめて2層以上の積層構造を有する未延伸シートを作る。

【0062】

サイロから各層のフィルム原料（PETのペレット）を押し出し機の上部にあるホッパーに移送する際に、通常、所定の配管を用いて空送で行うが、この際の空気には埃などが混入している。このような空気中の埃は、空送時にペレットの表面に付着し、異物混入の原因になる。したがって、ペレットの空送時には、空気からの埃の混入を防止するために、HEPAフィルターにより清浄化された空気を用いることが好ましい。HEPAフィルターは、公称濾過精度0.5 $\mu$ m以上の埃を95%以上カットできる性能を有するフィルターを用いることが好ましい。

【0063】

前記の溶融押し出しの際に、溶融PET樹脂を約280℃に保たれた任意のメルトラインで、樹脂中に含まれる異物を除去するために高精度濾過を行うことが好ましい。溶融PET樹脂の高精度濾過に用いられる濾材は、特に限定はされないが、ステンレス焼結体の濾

10

20

30

40

50

材の場合、S i、T i、S b、G e、C uを主成分とする凝集物及び高融点有機物の除去性能に優れ好適である。

【0064】

さらに、濾材の濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）は、20 $\mu$ m以下が好ましく、特に好ましくは15 $\mu$ m以下である。濾材の濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）が20 $\mu$ mを超えると、20 $\mu$ m以上の大きさの異物が十分除去できない。濾材の濾過粒子サイズ（初期濾過効率95%）が20 $\mu$ m以下の濾材を使用して溶融樹脂の高精度濾過を行うことにより、生産性が低下する場合があるが、粗大粒子による突起の少ないフィルムを得る上で重要な工程である。

【0065】

前記で得られた未延伸PETシートを80~120 に加熱したロールで長手方向に2.5~5.0倍延伸して一軸配向PETフィルムを得る。さらに、フィルムの端部をクリップで把持して80~180 に加熱された熱風ゾーンに導き、予熱した後、幅方向に2.5~5.0倍に延伸する。引き続き、160~240 の熱処理ゾーンに導き、1~60秒間の熱処理を行い、結晶配向を完了させる。この熱処理工程中で、必要に応じて、幅方向あるいは長手方向に1~12%の弛緩処理を施してもよい。

【0066】

前記の各製膜工程は、クラス5000以下、特に溶融押し出し工程においてはクラス1000以下に制御し、クリーンな雰囲気中でフィルムを製造することが好ましい。

【0067】

本発明の離型フィルムに用いる基材フィルムの厚みは、好ましくは12~100 $\mu$ m、より好ましくは25~50 $\mu$ mである。厚みが12 $\mu$ m未満では、剛性が不十分となり、セラミックシートを製造する際のキャリアーフィルムとしての機能が低下する場合がある。一方、厚みが100 $\mu$ mを超えると、作業性が劣るほかに、セラミックシートを剥離した後の離型フィルムは廃棄されるため、厚みが厚くなった分コスト高となる。

【0068】

また、基材フィルムの離型層を設ける面とは反対面の最外層（A層：粒子を含有する層）の厚みは特に限定はされないが、全光線透過率と滑剤凝集物による高い突起を少なくするために、厚みを1~10 $\mu$ mとすることが好適である。

【0069】

さらに、粒子を含有する最外層（A層）では、粒子の平均粒径d（nm）とA層の厚さt（nm）との関係が0.5 t/d 15になるように、粒子を含有させることが好ましい。t/dが15を越えると、A層表面の摩擦係数が大きくなり、ロール状に巻くことが困難となりやすい。さらに、ロール状に巻き取った離型フィルムを巻き出した際に大きな静電気が発生し、埃が付着しやすくなる。

【0070】

一方、t/dが0.5未満の場合、離型フィルムをロール状に巻いて保管しておいた場合、離型層面とは反対面の突起によって離型層が局部的に剥がれやすくなる。この局部的に剥離した離型層にセラミックシートを積層し、次いで離型層からセラミックシートを剥離する際に、部分的に剥離力が大きくなり、セラミックシートの加工性に悪影響を与える場合がある。さらに、離型フィルムの全光線透過率が低下し、離型フィルム上に形成されたセラミック層の欠点を透過光によって検出する場合の精度が低下する場合もある。

【0071】

また、基材フィルムが3層以上の積層構造を有する場合、中間層には全光線透過率を大幅に低下させない程度の粒子を含有させても構わない。また、フィルム製造時に製品とならなかった屑をペレット化し、回収原料として、中間層に使用してもよい。ただし、粒径が20 $\mu$ mを越すような粒子が存在すると、両最外層に大きな突起を形成させる原因になるため、溶融押し出し時のメルトラインでフィルターにより除去することが好ましい。

【0072】

本発明において、離型層は基材フィルムのB層（粒子を含まない層）の表面に設けること

10

20

30

40

50

が重要な点である。粒子を含むA層上に離型層を設けると、離型層表面にセラミックシート（グリーンシート）を積層し、離型層からセラミックシートを剥離した際に、離型層表面に形成された突起がセラミックシートに凹状に転写され、この凹状に転写された部分が、セラミックシートのピンホール欠陥となる頻度が高くなる。また、微視的に均一な厚みを有する離型層が得られにくく、結果としてセラミックシートの薄膜化に対応できる軽い剥離性を有した離型層が得られにくい場合もある。

【0073】

また、基材フィルムの離型層を設ける面とは反対面には、ロール状に巻き取った離型フィルムを巻き出す際に発生する静電気を低減するために、必要に応じて帯電防止層を設けてもよい。

【0074】

（離型フィルム）

本発明の離型フィルムは、前記の基材フィルム表面の片面に離型層を設けてなる。離型層の成分は特に限定されず、公知の材料を使用することができる。例えば、ポリオレフィン系樹脂、硬化性シリコン樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられるが、セラミックシート製造用の離型フィルムとして使用する際には、剥離力が小さいことが要望されるので、硬化性シリコン樹脂が最も好適である。

【0075】

離型層の構成材料として、硬化性シリコン樹脂を用いる場合、その種類は溶剤付加型、溶剤縮合型、溶剤紫外線硬化型、無溶剤付加型、無溶剤縮合型、無溶剤紫外線硬化型、無溶剤電子線硬化型等があるが、いずれの硬化反応タイプでも用いることができる。

【0076】

本発明で離型層に用いる樹脂として好適に使用できる市販の硬化性シリコン樹脂としては、例えば、信越化学工業（株）製KS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-856、X-62-2422、X-62-2461、KNS-305、KNS-3000、X-62-1256、ダウ・コーニング・アジア（株）製DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210、東芝シリコン（株）製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-6721等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0077】

離型層の形成方法は、特に限定されないが、離型層用塗布液を調製し、これを基材フィルム上に塗布・乾燥する。次いで、熱硬化型シリコン樹脂の場合は熱処理して硬化させ、UVシリコン樹脂ではUVを照射して硬化させる。なお、塗布液は、まず、帯電防止剤、ポリオレフィン樹脂、必要に応じて架橋剤等を有機溶媒に加え、溶液または分散液として調製する。

【0078】

離型層の厚さは、塗工性の面から、0.01～1μmが好ましい。離型層の厚みが0.01μm未満になると、塗工性の面で安定性に欠ける傾向があり、均一な塗膜を得るのが困難となることがある。一方、離型層の厚みが1μmを超えると、フィルム巻取り性が不十分となる傾向がある。

【0079】

本発明において、ポリエステル系フィルムに離型剤を塗布する方法として、バーコート、リバースロールコート、グラビアコート、ロッドコート、エアドクターコート、ドクターブレードコート等、従来から公知の塗工方式を用いることができる。

【0080】

（セラミックシート層の積層）

本発明の離型フィルムは、セラミックシート製造の際にキャリアフィルムとして用いられるものである。一般に、積層セラミックコンデンサ等に使用されるセラミックシートは、チタン酸バリウム、アルミナ等のセラミック粉末を分散させた水系ないし有機系溶媒に、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニル

10

20

30

40

50

アルコール等の高分子バインダーと可塑剤、分散剤とを加えたものを、高速ミキサーやボールミルにより混合分散し、得られたセラミックスラリーをキャリアフィルムである離型フィルムの離型層面にドクターブレード法により $1\ \mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の厚さに塗布、乾燥させた後、離型フィルムから剥離して巻き取ることにより製造することができる。

【0081】

【実施例】

次に、実施例に基づき、本発明の実施態様を説明する。なお、本発明で用いた物性の測定方法ならびに効果の評価方法は以下の通りである。

【0082】

(1) ポリエステルフィルム中の不溶性アルカリ土類金属原子の定量 10  
 ポリエステルフィルム100gをイオン交換水で水洗し、乾燥してから、パラクロロフェノールとテトラクロロエタンの75:25(質量比)の混合溶媒に溶解し、この溶液を、平均孔径 $10\ \mu\text{m}$ の親水性ポリテトラフルオロエチレン製メンブランフィルターでろ過した。該フィルターを乾燥後、白金ルツボに移し、炭酸水素ナトリウム水溶液(5質量%) $0.5\ \text{mol}$ を加え乾燥させた後、550 で灰化してから1.2M-塩酸に溶解し、高周波プラズマ発光分析法により定量分析し、これをポリエステル1kg当りの量に換算することで得られる。

【0083】

(2) ポリエステルフィルム中の不溶性アンチモン化合物の定量 20  
 前記(1)と同様にして得た濾過後のメンブランフィルターを三角フラスコに移し、硫酸/過酸化水素水の混合液で湿式分解させた。次いで、亜硝酸ナトリウムを加えてSb原子を $\text{Sb}^{+5}$ とし、ブリリアントグリーンを添加してSbとの青色錯体を生成させた。この錯体をトルエンで抽出後、吸光度計(島津製作所製、UV-150-02)を用いて、波長 $625\ \text{nm}$ における吸光度を測定し、予め作成した検量線から、試料中のSb原子を比色定量した。さらに、このSb原子の量を、ポリエステル1kg当りの量に換算した。

【0084】

(3) 溶融比抵抗 30  
 275 で溶融させたポリエステル中に2本の電極(ステンレス針金)を置き、電極に120Vの電圧を印加した際の電極間に流れる電流( $i_o$ )を測定し、これを次式に代入して求めた比抵抗値 $S_i(\cdot\text{cm})$ を溶融比抵抗とした。

$$S_i(\cdot\text{cm}) = (A/L) \times (V/i_o)$$

[A:電極間面積( $\text{cm}^2$ )、L=電極間距離( $\text{cm}$ )、V=電圧(V)]

【0085】

(4) ポリエステルの固有粘度  
 フェノール60質量%と1,1,2,2-テトラクロロエタン40質量%の混合溶媒に、ポリエステルチップ(またはポリエステルフィルム)を溶解し、固形分をガラスフィルターで実質的に濾過した後、30にて測定した。

【0086】

(5) ピンナーバブル 40  
 未延伸シートを製造する際、回転冷却ドラムに未延伸シートに静電気を印加した後の未延伸シートを目視観察し、ピンナーバブルが発生したものをx、発生しなかったものをと

【0087】

(6) 全光線透過率(%)  
 ハイズメーター(東京電色工業社製、TC-H3DP)を用いて測定した。

【0088】

(7) 離型フィルム表面の平均突起高さから $10\ \text{nm}$ 以上の高さを有する突起数3次元形状測定装置(マイクロマップ社製、TYPE550)を用い、対物レンズの倍率を50倍にし、waveモードで、面積 $0.16\ \text{mm} \times 0.124\ \text{mm}$ の範囲を、測定場所を変えて50箇所について測定し、その等高線図からフィルム表面の平均突起高さから $10\ \text{nm}$  50

以上の高さを有する突起の個数を読みとり、 $1\text{ mm}^2$  当りに換算した。

【0089】

(8) 巻きだし帯電評価方法

ロール状に巻き取った離型フィルムを、 $20^\circ\text{C}$  で $50\%$  RHの雰囲気下で速度 $55\text{ m/min}$ で巻き出し、ロールからフィルムを巻き出した際の接線の帯電圧を、フィルムロール外側から $20\text{ mm}$ 位置にデジタル静電電位測定器(春日電気社製、KSD0103)を置いて測定した。これを以下の基準で判定した。

○ : 帯電圧の絶対値が $5\text{ kV}$ 以下

× : 帯電圧の絶対値が $5\text{ kV}$ を超える

【0090】

(9) セラミックシートのピンホール

【0091】

セラミックシート付き離型フィルムを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に切断した試料を5枚準備し、1枚ごとに、上面がセラミックシート面となるように前記セラミックシート付き離型フィルムをトレーザートレース台(コクヨ社製)に置き、下面から光をあてセラミックシート面から光が漏れる箇所(ピンホール)の個数を目視観察した。5枚のピンホールの個数を合計し、下記基準により評価した。

○ : ピンホールなし

○ : ピンホール個数 $1 \sim 3$ 個

× : ピンホール個数 $4$ 個以上

【0092】

実施例1

(炭酸カルシウム粒子含有PETのマスターペレット(a)の製造)

光透過型粒度分布測定装置(島津製作所製、SA-CP3)で測定した平均粒子径が $0.6\ \mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子(丸尾カルシウム社製)をエチレングリコール中に混合・分散し、さらに $95\%$ カット径が $30\ \mu\text{m}$ のビスコースレーヨン製フィルターで濾過処理を行い、炭酸カルシウム粒子のエチレングリコールスラリーを得た。

【0093】

次に、炭酸カルシウム粒子を高濃度で含有するPETからなるマスターペレット(a)を以下の方法で得た。

エステル化反応缶を昇温し、 $200^\circ\text{C}$ に到達した時点で、テレフタル酸を $86.4$ 質量部及びエチレングリコールを $64.4$ 質量部からなるスラリーを仕込み、攪拌しながら触媒として三酸化アンチモンを $0.03$ 質量部及び酢酸マグネシウム四水塩を $0.088$ 質量部、トリエチルアミンを $0.16$ 質量部添加した。次いで、加圧昇温を行いゲージ圧 $3.5\text{ kgf/cm}^2$ ( $0.34\text{ MPa}$ )、 $240^\circ\text{C}$ の条件で、加圧エステル化反応を行った。

【0094】

その後、エステル化反応缶内を常圧に戻し、リン酸トリメチル $0.040$ 質量部を添加した。さらに、 $260^\circ\text{C}$ に昇温し、リン酸トリメチルを添加した $15$ 分後に、前記炭酸カルシウム粒子のエチレングリコールスラリーを、生成PETに対し、 $10000\text{ ppm}$ となるよう添加した。 $15$ 分後、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、 $280^\circ\text{C}$ の減圧下で重縮合反応を行った。

【0095】

重縮合反応終了後、 $95\%$ カット径が $28\ \mu\text{m}$ のナスロンフィルター(日本精線(株)製)で濾過処理を行い、ダイスのノズルから熔融したPETを水中にストランド状に押し出し、急冷固化した。次いで、ストランドをカットすることにより、固有粘度が $0.62\text{ dl/g}$ の炭酸カルシウム粒子を $10000\text{ ppm}$ 含有するPETからなるマスターペレット(a)を得た。

【0096】

(ペレット(b)の製造)

10

20

30

40

50

エステル化反応装置として、攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を有する3段の完全混合槽よりなる連続エステル化反応装置を使用し、TPAを2 t o n / h rとし、EGをTPA 1モルに対して2モルとし、三酸化アンチモンを生成PETに対してS b原子が160 p p mとなる量とし、これらのスラリーをエステル化反応装置の第1エステル化反応缶に連続供給し、常圧にて平均滞留時間4時間で255 で反応を行った。

【0097】

次に、前記の第1エステル化反応缶内の反応性生物を連続的に系外に取り出して第2エステル化反応缶に移送し、第2エステル化反応缶内に第1エステル化反応缶から留去されるEGを生成PETに対し8質量%供給した。さらに、生成PETに対してM g原子が65 p p mとなる量の酢酸マグネシウム四水塩を含むEG溶液と、生成PETに対してP原子が20 p p mのとなる量のリン酸トリメチルを含むEG溶液を添加し、常圧にて平均滞留時間1.5時間で260 で反応を行った。

10

【0098】

次に、前記の第2エステル化反応缶内の反応生成物を連続的に系外に取り出して第3エステル化反応缶に供給し、さらに生成PETに対してP原子が20 p p mのとなる量のリン酸トリメチルを含むEG溶液を添加し、常圧にて平均滞留時間0.5時間で260 で反応を行った。

【0099】

前記の第3エステル化反応缶内で生成したエステル化反応生成物を3段の連続重縮合反応装置に連続的に供給して重縮合を行った。さらに、ステンレス焼結体の濾材(公称濾過精度:5 μ m以上の粒子を90%カット)で濾過処理を行い、ダイスのノズルから溶融したPETを水中にストランド状に押し出し、急冷固化した。次いで、ストランドをカットすることにより、極限粘度0.620 d l / gで、粒子を実質上含有していないPETからなるペレット(b)を得た。

20

【0100】

前記のマスターペレット(a)50質量%と、粒子を実質上含有していないPETからなるペレット(b)50質量%とを混合し、180 で8時間減圧乾燥(3 T o r r)した後、混合ペレットをホッパーから押出機1(A層用)に、180 で8時間減圧乾燥(3 T o r r)した、粒子を含有しないペレット(b)を押出機2(B層用)にそれぞれ供給し、285 で溶融した。

30

【0101】

各層の原料ペレットを各々の押出機で溶融し、それぞれステンレス焼結体の濾材(公称濾過精度:10 μ m以上の粒子を90%カット)で濾過した。次いで、矩形積層部を備えた2層合流ブロックで積層し、Tダイのスリット部からシート状にして押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度30 のキャストイングドラムに巻きつけて冷却固化させ、未延伸PETシートを得た。

【0102】

この未延伸PETシートを加熱されたロール群とIRヒーターで100 に加熱し長手方向に3.5倍に延伸し、次いで、この一軸延伸フィルムの端部をクリップで把持して1300 で加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に4.0倍延伸した。さらに、210 にて5秒間熱処理して、厚み5 μ mの炭酸カルシウム粒子含有層(A層)、厚み33 μ mの実質上粒子を含有しない層(B層)の2層からなる積層フィルムを得た。なお、前記製膜工程において、キャストイング工程はクラス1000以下、延伸工程はクラス5000以下のクリーンな環境下で行った。

40

【0103】

(離型フィルムの製造)

次に、紫外線カチオン硬化型シリコーン樹脂(東芝シリコン社製、UV9315)を溶剤(ノルマルヘキサン)中に樹脂固形分濃度が2質量%となるように分散させ、シリコーン樹脂100質量部に対し、1質量部のビス(アルキルフェニル)ヨードニウムヘキサフル

50

オロアンチモネートを硬化触媒として添加し、シリコーン樹脂を含む離型層用塗布液を調製した。

【0104】

前記の積層フィルムのB層面に、離型層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、100で30秒間乾燥した後、紫外線照射装置で紫外線を照射(300mj/cm<sup>2</sup>)し、塗布量が0.10g/m<sup>2</sup>の離型層を有する離型フィルムを得た。なお、前記の離型層を設ける工程は、クラス5000以下のクリーンな環境下で行った。

【0105】

(セラミックシートの積層)

溶剤(トルエン/エタノール=50/50:質量比)中にセラミック粒子(平均一次粒子径が0.6μmのチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)、富士チタン社製)100質量部を混合し、分散メディアとして粒径1.5mmのジルコニアビーズ(充填量:スラリーに対し200質量%)とともにボールミルで24時間分散処理した。

【0106】

次いで、バインダー(ポリビニルブチラール、積水化学工業株式会社製)10質量部及び可塑剤(ポリエチレングリコール)をセラミック粉末とバインダーの総量に対し2質量%混合し、ボールミルで24時間分散し、さらにフィルター(孔径3μm)で濾過処理を行ない、ペースト状のセラミックスラリーを得た。

【0107】

このセラミックスラリーを乾燥後の厚みが1μmになるように、前記離型フィルムの離型層の表面にドクターブレード法にてコートし、100の雰囲気温度の熱風オーブンで5分間乾燥し、セラミックシート付き離型フィルムを得た。

【0108】

得られた2層の積層構造(A層/B層)を有する二軸配向PETフィルム(基材フィルム)、離型フィルム、セラミックシート付き離型フィルムの特性を表1に示す。

【0109】

実施例2

(シリカ粒子含有PETのマスターペレット(c)の製造)

光透過型粒度分布測定装置(島津製作所製、SA-CP3)で測定した平均粒子径が2.5μmの凝集体シリカ粒子(富士シリシア社製、サイリシア)をエチレングリコール中に仕込み、さらに95%カット径が30μmのビスコースレーヨン製フィルターで濾過処理を行ない、シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを得た。

【0110】

次に、シリカ粒子を高濃度で含有するPETからなるマスターペレット(c)を以下の方法で得た。

エステル化反応缶を昇温し、200に到達した時点で、テレフタル酸を86.4質量部及びエチレングリコールを64.4質量部からなるスラリーを仕込み、攪拌しながら触媒として三酸化アンチモンを0.03質量部及び酢酸マグネシウム四水塩を0.088質量部、トリエチルアミンを0.16質量部添加した。次いで、加圧昇温を行いゲージ圧3.5kgf/cm<sup>2</sup>(0.34MPa)、240の条件で、加圧エステル化反応を行った。

【0111】

その後、エステル化反応缶内を常圧に戻し、リン酸トリメチル0.040質量部を添加した。さらに、260に昇温し、リン酸トリメチルを添加した15分後に、前記シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを、生成PETに対し、10000ppmとなるよう添加した。15分後、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応缶に移送し、280の減圧下で重縮合反応を行った。重縮合反応終了後、95%カット径が28μmのナスロンフィルター(日本精線(株)製)で濾過処理を行い、固有粘度が0.62dl/gのシリカ粒子を10000ppm含有するPETからなるマスターペレット(c)を得た。

【0112】

10

20

30

40

50

前記のマスターペレット(c)5質量%と、粒子を実質上含有していないPETからなるペレット(b)95質量%とを混合し、180で8時間減圧乾燥(3 Torr)した後、混合ペレットをホッパーから押出機1(A層用)に、180で8時間減圧乾燥(3 Torr)した、粒子を含有しないペレット(b)を押出機2(B層用)にそれぞれ供給し、285で熔融した。

#### 【0113】

各層の原料ペレットを各々の押出機で熔融し、それぞれステンレス焼結体の濾材(公称濾過精度:10 $\mu$ m以上の粒子を90%カット)で濾過した。次いで、矩形積層部を備えた2層合流ブロックで積層し、Tダイのスリット部からシート状にして押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度30のキャストイングドラムに巻きつけて冷却固化し、未延伸PETシートを得た。

10

#### 【0114】

この未延伸PETシートを加熱されたロール群とIRヒーターで100に加熱し長手方向に3.5倍に延伸し、次いで、この一軸延伸フィルムの端部をクリップで把持して130で加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に4.0倍延伸した。さらに、210にて5秒間熱処理して、厚み5 $\mu$ mのシリカ粒子含有層(A層)、厚み33 $\mu$ mの実質上粒子を含有しない層(B層)の2層からなる積層フィルムを得た。なお、前記製膜工程において、キャストイング工程はクラス1000以下、延伸工程はクラス5000以下のクリーンな環境下で行った。

#### 【0115】

次に、この積層フィルムのB層上に、実施例1と同様にして離型層を設け離型用フィルムを得た。さらに、実施例1と同様にして離型層の表面にセラミックシートを設け、セラミックシート付き離型フィルムを得た。

20

#### 【0116】

得られた2層の積層構造(A層/B層)を有する二軸配向PETフィルム(基材フィルム)、離型フィルム、セラミックシート付き離型フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0117】

##### 実施例3

##### (マスターペレット(d)の製造)

実施例1のマスターペレット(a)の製造において、炭酸カルシウム粒子として、平均粒子径が0.4 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子(丸尾カルシウム社製)を10000ppm用いること以外は実施例1のマスターペレット(a)の製造方法と同様にして、固有粘度が0.62dl/gのマスターペレット(d)を得た。

30

#### 【0118】

A層用のフィルム原料としてマスターペレット(d)のみを用い、かつA層中における炭酸カルシウム粒子の含有量を10000ppmとしたこと以外は実施例1と同様にして、厚み5 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子含有層(A層)、厚み33 $\mu$ mの実質上粒子を含有しない層(B層)の2層からなる積層フィルムを得た。

#### 【0119】

次に、この積層フィルムのB層上に、実施例1と同様にして離型層を設け離型用フィルムを得た。さらに、実施例1と同様にして離型層の表面にセラミックシートを設け、セラミックシート付き離型フィルムを得た。

40

#### 【0120】

得られた2層の積層構造(A層/B層)を有する二軸配向PETフィルム(基材フィルム)、離型フィルム、セラミックシート付き離型フィルムの特性を表1に示す。

#### 【0121】

##### 実施例4

一方の最外層(A層)の原料として、マスターペレット(a)50質量%と、粒子を実質上含有していないペレット(b)50質量%とを混合したペレットを用いた。他方の離型層を設ける側の最外層(B層)の原料として、粒子を実質上含有していないPETからな

50

るペレット ( b ) を用いた。さらに、中間層 ( C 層 ) の原料として、マスターペレット ( a ) 1 質量 % と、粒子を実質上含有していないペレット ( b ) 99 質量 % とを混合したペレットを用いた。

【 0 1 2 2 】

これらの各層用の原料ペレットを別々に、180 で8時間減圧乾燥 ( 3 T o r r ) した後、A層用の原料ペレットを押出機1に、C層用の原料ペレットを押出機2に、B層用の原料ペレットを押出機3に、各ホッパーを通じてそれぞれ供給し、285 で溶解した。

【 0 1 2 3 】

溶解した各原料ペレットを、それぞれステンレス焼結体の濾材 ( 公称濾過精度 : 10  $\mu$  m 以上の粒子を90%カット ) で濾過した。次いで、矩形積層部を備えた3層合流ブロックで積層し、Tダイのスリット部からシート状にして押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度30 のキャストイングドラムに巻きつけて冷却固化し、未延伸PETシートを得た。

10

【 0 1 2 4 】

この未延伸PETシートを加熱されたロール群とIRヒーターで100 に加熱し長手方向に3.5倍に延伸し、次いで、この一軸延伸フィルム of 端部をクリップで把持して130 で加熱された熱風ゾーンに導き、幅方向に4.0倍延伸した。さらに、210 にて5秒間熱処理して、平均粒径が0.6  $\mu$  m の炭酸カルシウム粒子を5000 ppm 含有しかつ厚みが5  $\mu$  m のA層、平均粒径が0.6  $\mu$  m の炭酸カルシウム粒子を100 ppm 含有しかつ厚みが28  $\mu$  m のC層 ( 中間層 ) 、粒子を実質上含有せず厚みが5  $\mu$  m のB層の3層からなる積層フィルムを得た。

20

【 0 1 2 5 】

次に、この積層フィルムのB層上に、実施例1と同様にして離型層を設け離型用フィルムを得た。さらに、実施例1と同様にして離型層の表面にセラミックシートを設け、セラミックシート付き離型フィルムを得た。

【 0 1 2 6 】

得られた3層の積層構造 ( A 層 / C 層 / B 層 ) を有する二軸配向PETフィルム ( 基材フィルム ) 、離型フィルム、セラミックシート付き離型フィルムの特性を表1に示す。

【 0 1 2 7 】

比較例 1

30

( ペレット ( e ) の製造 )

エステル化反応装置として、攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を有する2段の完全混合槽よりなる連続エステル化反応装置を使用した。

【 0 1 2 8 】

実施例1記載のペレット ( b ) の製造において、第2エステル化反応缶に供給した酢酸マグネシウムとリン酸トリメチルを第1エステル化反応缶に供給し、さらに第3エステル化反応缶に供給したリン酸トリメチルを第2エステル化反応缶に供給すること ( 第2エステル化反応缶には第1エステル化反応缶から留去されるEGとリン酸トリメチルを供給 ) 以外は、実施例1と同様にして、極限粘度0.620 dl / g のポリエステルペレット ( e ) を得た。

40

【 0 1 2 9 】

実施例2において、A層用の原料ポリマーとして、マスターペレット ( c ) 50 質量 % と、前記の方法で得た、粒子を含有しないPETからなるペレット ( e ) 50 質量 % とを混合したペレットを用い、かつB層用原料ポリマーとして、前記ペレット ( e ) を用い、さらに基材フィルムをクラス10000の環境下で製膜すること以外は実施例2と同様にして、厚み5  $\mu$  m のシリカ粒子含有層 ( A 層 ) 、厚み33  $\mu$  m の実質上粒子を含有しない層 ( B 層 ) の2層からなる積層フィルムを得た。

【 0 1 3 0 】

次に、離型層をクラス10000の環境下で塗工すること以外は実施例2と同様にして、前記積層フィルムのB層上に離型層を設け離型用フィルムを得た。さらに、実施例2と同

50

様にして離型層の表面にセラミックシートを設け、セラミックシート付き離型フィルムを得た。

【0131】

得られた2層の積層構造(A層/B層)を有する二軸配向PETフィルム(基材フィルム)、離型フィルム、セラミックシート付き離型フィルムの特性を表1に示す。

【0132】

比較例2

実施例1において、粒子を実質上含有しないPETからなるペレットとして、ペレット(b)の代わりに、比較例1に記載のPETからなるペレット(e)を用いた以外は実施例1と同様にして、セラミック離型用ポリエステルフィルムを得た。

10

【0133】

比較例3

実施例1のペレット(b)の製造において、粒子を含有しないペレットとして、酢酸マグネシウム四水塩およびリン酸トリメチルを添加しなかったこと以外は実施例1のペレット(b)の製造方法と同様にして、ペレット(f)を得た。

【0134】

実施例1の基材フィルムの製造において、A層用の原料ポリマーとして、マスターペレット(a)50質量%と、粒子を含有しないペレット(f)50質量%とを混合した混合ペレットを用い、B層用の原料ポリマーとして、ペレット(f)を用いること以外は実施例1の基材フィルムの製造方法と同様にして、厚み5 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子含有層(A層)、厚み33 $\mu$ mの実質上粒子を含有しない層(B層)の2層からなる積層フィルムを得た。

20

【0135】

次に、この積層フィルムのB層上に、実施例1と同様にして離型層を設け離型用フィルムを得た。さらに、実施例1と同様にして離型層の表面にセラミックシートを設け、セラミックシート付き離型フィルムを得た。

【0136】

得られた2層の積層構造(A層/B層)を有する二軸配向PETフィルム(基材フィルム)、離型フィルム、セラミックシート付き離型フィルムの特性を表1に示す。

【0137】

30

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A層 (離型層と反対側の最外層)	厚さ(μm)	5	5	5	5	5	5	5
	粒子 ・種類 ・平均粒径(μm) ・含有量(ppm)	CaCO <sub>3</sub> 0.6 5000	SiO <sub>2</sub> 2.5 500	CaCO <sub>3</sub> 0.4 10000	CaCO <sub>3</sub> 0.6 5000	SiO <sub>2</sub> 2.5 5000	CaCO <sub>3</sub> 0.6 5000	CaCO <sub>3</sub> 0.6 5000
	10nm以上の突起数 (ヶ/mm <sup>2</sup> )	1600	800	2700	1700	10500	1600	1600
C層 (中間層)	厚さ(μm)	—	—	—	28	—	—	—
	粒子 ・種類 ・平均粒径(μm) ・含有量(ppm)	—	—	—	CaCO <sub>3</sub> 0.6 100	—	—	—
	厚さ(μm)	33	33	33	5	33	33	33
B層 (離型層側の最外層)	粒子	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	10nm以上の突起数 (ヶ/mm <sup>2</sup> )	120	120	120	150	120	120	120
	フィルター上Sb量(mg/kg)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.1
基材フィルム の特性	フィルター上Mg量(mg/kg)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	3.5	検出限界 以下
	溶融比抵抗(×10 <sup>8</sup> Ω・cm)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	3.90
	ピンナーバブル	○	○	○	○	○	○	×
離型フィルム の特性	全光線透過率(%)	89.0	89.5	89.2	88.0	45.7	89.0	89.0
	セラミックシートのピンホール	○	○	○	○	×	×	×
	巻き出し帯電量(kV)	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

本発明のセラミックシート製造用離型フィルムは、基材フィルム中の不溶性のアルカリ土類金属原子やアンチモン原子を含有する異物やピンナーバブルが少ない。さらに、離型層を設ける基材フィルムの最外層（B層）は粒子を含有していないため平滑である。したがって、厚みの薄いセラミックシートを離型層の表面に積層しても、セラミックシートのピンホールが少ないという特長を有する。一方、離型層を設けた面とは反対側の基材フィルムの最外層（A層）には粒子が含有されているため適度な凹凸を有しているため、基材フィルムや離型フィルムの巻き取り性や巻出し時の帯電は少ない。巻出し時の帯電が小さいため、離型層やセラミックシートを積層する際に埃の付着が低減できるため、セラミックシートのピンホールをさらに少なくすることができる。さらに、基材フィルムの透明性にも優れているため、セラミックシートのピンホール欠点の検査性にも優れている。したがって、厚みが薄いセラミックシート、特に厚さ1  $\mu\text{m}$ 以下の超薄膜セラミックシートの製造に好適である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA08 AA34 AB19 AD00 AK23 AK41A AK41D AK41E AK42 AK52  
AK79 AS00 BA04 BA05 BA07 BA10B BA10C BA13 DE01C EH17  
EH172 EH46 EH462 EJ38 EJ381 EJ382 EJ42 EJ422 EJ54 EJ542  
EJ86 EJ862 GB41 JA06A JA06D JA06E JG03 JK14 JL02 JL14B  
JN01 JN01A JN01D JN01E YY00A YY00D YY00E  
4G052 DA02 DB01