(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118418560 A
(43)申请公布日 2024.08.02

(21)申请号 202410600052.6
(22)申请日 2020.06.03
(30)优先权数据
2019-120950 2019.06.28 JP
(62)分案原申请数据
202080047117.9 2020.06.03
(71)申请人 东洋纺株式会社
地址 日本
(72)发明人 重野健斗 柴田悠介 中谷充晴
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 韩平
(51)Int.Cl.
B32B 27/36(2006.01)
B32B 27/06(2006.01)
B32B 33/00(2006.01)
B28B 13/06(2006.01)
H01G 4/30(2006.01)
H01G 4/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

陶瓷生片制造用脱模薄膜

(57)摘要

提供:即使厚度为1μm以下的超薄层陶瓷生片,也能以低且均匀的力剥离、不担心产生由于带电而附着于薄膜的异物所导致的不良的陶瓷生片制造用脱模薄膜。一种陶瓷生片制造用脱模薄膜,其将聚酯薄膜作为基材、形成前述基材的一个表面的层作为表面层A、形成另一个表面的层作为表面层B时,脱模层直接层叠于前述表面层A或夹着其他层层叠于前述表面层A,使前述脱模层与表面层B接触,在50℃气氛下、10kPa的压力下保持48小时后,将前述脱模层与前述表面层B剥离时的脱模层的带电量为±5kV以下。

CN 118418560 A

1.一种陶瓷生片制造用脱模薄膜,其将聚酯薄膜作为基材、形成所述基材的一个表面的层作为表面层A、形成另一个表面的层作为表面层B时,脱模层直接层叠于所述表面层A或夹着其他层层叠于所述表面层A,

使所述脱模层与表面层B接触,在50℃气氛下、10kPa的压力下保持48小时后,将所述脱模层与所述表面层B剥离时的脱模层的带电量为±5kV以下,

在表面层A和表面层B的表面未设置抗静电层,表面层A和表面层B不含有抗静电剂,

所述表面层B为包含粘结剂树脂和颗粒的易滑涂布层,

所述脱模层是使至少包含脱模剂和三聚氰胺系化合物的组合物固化而成的,所述脱模层形成用组合物不含有抗静电剂,

所述三聚氰胺系化合物的重均聚合度为1.7以下。

2.根据权利要求1所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,使所述脱模层与所述表面层B重叠时的静摩擦系数μs低于0.30。

3.根据权利要求1所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,所述三聚氰胺系化合物在所述脱模层中的含有率相对于所述脱模层形成用组合物的固体成分为80质量%以上。

4.根据权利要求1所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,所述三聚氰胺系化合物的重均分子量为400以上且1000以下。

5.根据权利要求1所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,表面层A实质上不含有无机颗粒。

6.根据权利要求1所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,表面层B含有颗粒,所述颗粒的至少一部分为二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒,相对于表面层B的质量,颗粒的总计含有率为5000～15000ppm。

7.一种陶瓷生片的制造方法,其是使用权利要求1～6中任一项所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜成型为陶瓷生片的陶瓷生片的制造方法,成型后的陶瓷生片具有0.2μm～1.0μm的厚度。

8.一种陶瓷电容器的制造方法,其采用权利要求7所述的陶瓷生片的制造方法。

陶瓷生片制造用脱模薄膜

[0001] 本申请是申请日为2020年06月03日、申请号为202080047117.9、发明名称为“陶瓷生片制造用脱模薄膜”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及陶瓷生片制造用脱模薄膜,更详细而言,涉及:制造超薄层的陶瓷生片时能够抑制平面不良、剥离不良等工序不良的发生、且使脱模薄膜为低带电量从而减少对脱模薄膜的异物附着、能够抑制异物混入陶瓷生片中的超薄层的陶瓷生片制造用脱模薄膜。

背景技术

[0003] 以往,以聚酯薄膜为基材、在其上层叠有脱模层的脱模薄膜被用于层叠陶瓷电容器、陶瓷基板等陶瓷生片成型用途。近年来,随着层叠陶瓷电容器的小型化/大容量化,陶瓷生片的厚度也有薄膜化的倾向。陶瓷生片通过在脱模薄膜上涂覆含有钛酸钡等陶瓷成分和粘结剂树脂的浆料并干燥而成型。在成型后的陶瓷生片上印刷电极,从脱模薄膜剥离后,将陶瓷生片层叠、加压,进行焙烧,涂布外部电极,从而制造层叠陶瓷电容器。在聚酯薄膜的脱模层表面成型为陶瓷生片的情况下,脱模层表面的微小突起对成型的陶瓷生片造成影响,存在变得容易产生凹陷、针孔等缺陷的问题。因此,逐渐开发了多种用于实现具有优异的平坦性的脱模层表面的方法(例如专利文献1)。

[0004] 然而,近年来,推进陶瓷生片的进一步薄膜化,逐渐要求1.0μm以下、更详细而言0.2μm～1.0μm的厚度的陶瓷生片。因此,存在于脱模层表面的极小凹凸也转印至成型后的陶瓷生片上,造成厚度不均,有导致不良的担心。

[0005] 因此,近年来,逐渐开发出各种用于实现脱模层的平滑化的方法。例如有如下方法:在脱模层与基材之间设置平滑化层从而填埋由基材中所含的颗粒所产生的凹凸,来改善脱模层表面的平滑性(例如专利文献2)。另外,提出了如下方案:使设有脱模层的一侧的基材表面为实质上不含有颗粒的层,从而提高脱模层表面的平滑性(例如专利文献3)。

[0006] 然而,专利文献2、3的方法中,脱模层变得平滑,从而存在脱模薄膜变得容易带电的课题。更具体说明时,将薄膜卷取为卷状时,脱模层与相反侧的表面(背面)的接触面积变大,因此,由于薄膜的卷边、运输时的振动等而脱模层与相反侧的表面(背面)彼此摩擦,有变得更容易带电的倾向。脱模薄膜如果带电,则工序中的极微小的环境异物、切割时产生的薄膜屑由于静电而变得容易附着,混入陶瓷生片中,有导致不良的担心。

[0007] 作为抑制脱模薄膜带电的方法,可以举出如下方法:使脱模层含有抗静电剂的方法;在与脱模层相反侧的面、脱模层与基材薄膜的中间层设置抗静电涂布层的方法;等(例如、专利文献4、5)。然而,如专利文献4那样,使脱模层中含有抗静电剂时,有与脱模成分的相溶性差的抗静电剂聚集而成为粗大突起的担心。另外,有对表面特性、固化性造成不良影响、超薄层的陶瓷生片的剥离性变得不充分的担心。另外,如专利文献5那样,在与脱模层相反侧的面、脱模层与基材薄膜的中间层设置抗静电层的情况下,加工工序增加,抗静电剂通

常昂贵因此导致成本上升,在经济方面存在较大课题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2000-117899号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2009-208236号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2015-033811号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2014-189007号公报

[0014] 专利文献5:国际公开第2016/133092号

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明是以上述现有技术的课题作为背景而作出的。即,想要提供:维持脱模薄膜的脱模层表面的高平滑性、且剥离力低且均匀、进而脱模薄膜的带电量低、能成型为厚度为1μm以下的超薄层品中缺陷也少的陶瓷生片的陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:使用聚酯薄膜,在聚酯薄膜的表面层A直接设置脱模层或夹着其他层设置脱模层,所述脱模层是使包含特定的脱模剂和三聚氰胺系化合物的组合物固化而成的,从而可以提供平滑性和陶瓷生片的剥离性优异、且带电量少的陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0019] 即,本发明包含以下的构成。

[0020] 1.一种陶瓷生片制造用脱模薄膜,其将聚酯薄膜作为基材、形成前述基材的一个表面的层作为表面层A、形成另一个表面的层作为表面层B时,脱模层直接层叠于前述表面层A或夹着其他层层叠于前述表面层A,且使前述脱模层与表面层B接触,在50℃气氛下、10kPa的压力下保持48小时后,将前述脱模层与前述表面层B剥离时的脱模层的带电量为±5kV以下。

[0021] 2.根据上述第1所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,使前述脱模层与前述表面层B重叠时的静摩擦系数μs低于0.30。

[0022] 3.根据上述第1或第2所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,在表面层A和表面层B的表面未设置抗静电层,表面层A和表面层B不含有抗静电剂。

[0023] 4.根据上述第1~第3中任一项所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,前述脱模层是使至少包含脱模剂和三聚氰胺系化合物的组合物固化而成的,前述脱模层形成用组合物不含有抗静电剂,前述三聚氰胺系化合物的重均聚合度为1.7以下,且前述三聚氰胺系化合物在前述脱模层中的含有率相对于前述脱模层形成用组合物的固体成分为80质量%以上。

[0024] 5.根据上述第1~第4中任一项所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,前述脱模层形成用组合物中所含的脱模剂为含有羧基的聚有机硅氧烷。

[0025] 6.根据上述第1~第5中任一项所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,表面层A实质上不含有无机颗粒。

[0026] 7.根据上述第1~第6中任一项所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜,其中,表面层B含

有颗粒,前述颗粒的至少一部分为二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒,相对于表面层B的质量,颗粒的总计含有率为5000～15000ppm。

[0027] 8.一种陶瓷生片的制造方法,其是使用上述第1～第7中任一项所述的陶瓷生片制造用脱模薄膜成型为陶瓷生片的陶瓷生片的制造方法,成型后的陶瓷生片具有0.2μm～1.0μm的厚度。

[0028] 9.一种陶瓷电容器的制造方法,其采用上述第8所述的陶瓷生片的制造方法。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的超薄层的陶瓷生片制造用脱模薄膜的带电量少,脱模层的表面平滑,且陶瓷生片的剥离性优异,因此,能够抑制异物混入陶瓷生片中、产生缺陷,可以有效地制造0.2～1.0μm的超薄层的陶瓷生片。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明详细地进行说明。

[0032] 本发明的陶瓷生片制造用脱模薄膜优选的是,脱模层直接层叠于成为基材的聚酯薄膜的表面层A或夹着其他层层叠于成为基材的聚酯薄膜的表面层A,在表面层A以及与表面层A相反侧的表面层B不设置抗静电层。而且,优选的是,脱模层不含有抗静电剂,且是使至少包含三聚氰胺系化合物和聚有机硅氧烷的组合物固化而成的。

[0033] 本发明的陶瓷生片制造用脱模薄膜优选具有不易带电的脱模层。关于带电,更具体说明时,脱模薄膜制造工序中在脱模层加工后卷取薄膜,以卷状保管时经时增加的带电有时成为问题。例如,卷状的薄膜的带电量如果大,则切割工序、陶瓷生片成型工序中,工序中的极微小的环境异物、切割时产生的薄膜屑变得容易附着于薄膜。附着于薄膜的这些异物混入陶瓷生片中而有导致不良的担心,因此,优选为具有不易带电的脱模层的脱模薄膜。

[0034] 作为评价带电的不易性的一例,对使脱模层与表面层B接触、施加载荷并保持恒定时间后的脱模层的带电量进行评价,从而可以确认。该评价方法中,可以以模型评价以卷状保管薄膜时经时地增加的带电量。对详细的评价方法后述。

[0035] 以后述的评价方法测得的脱模层的带电量优选±5kV以下,例如为±3.4以下,进一步优选±3kV以下,绝对值的值越小越优选。通过使脱模层的带电量为±5kV以下,从而以卷状保管薄膜时的经时带电量的增加少,异物可以不易附着于薄膜,故优选。脱模层的带电量越小越优选,但可以为0.1kV以上,也可以为0.3kV以上。

[0036] 需要说明的是,本发明中抗静电剂是指:离子导电性的高分子化合物、π电子共轭系的高分子化合物等以及导电性填料、金属层、金属氧化物层等出于赋予导电性的目的而使用的物质。作为离子导电性的高分子化合物,可以举出含铵基化合物、聚醚化合物、磺酸化合物、甜菜碱化合物等。作为π电子共轭系的高分子化合物,可以举出聚乙炔、聚苯撑、聚苯胺、聚吡咯、聚异硫茚(Polyisothianaphthene)、聚噻吩等。作为导电性填料,可以举出金、银、铜、铝、镍、钛、铁、锌、锡等金属类、它们的合金类的填料、纤维、金属氧化物填料(不包括二氧化硅、二氧化钛等专门出于滑动性等导电性以外的目的而使用者)、覆金属合成纤维、碳纳米管等导电性碳纤维等。另外,本发明中抗静电层是指:含有前述那样的抗静电剂发挥抗静电效果的层。

[0037] (聚酯薄膜)

[0038] 构成用作本发明中的基材的聚酯薄膜的聚酯没有特别限定,可以使用将作为脱模薄膜用基材通常一般使用的聚酯进行薄膜成型而得到的聚酯薄膜,优选可以为由芳香族二元酸成分和二醇成分构成的结晶性的线状饱和聚酯,例如进而适合的是,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯或以这些树脂的构成成分为主成分的共聚物,尤其特别适合的是,由聚对苯二甲酸乙二醇酯形成的聚酯薄膜。对于聚对苯二甲酸乙二醇酯,对苯二甲酸乙二醇酯的重复单元优选90摩尔%以上,更优选95摩尔%以上,可以使少量的其他二羧酸成分、二醇成分共聚,从成本的方面出发,优选的是仅由对苯二甲酸和乙二醇制造的聚酯薄膜。另外,在不妨碍本发明的薄膜的效果的范围内,可以添加公知的添加剂、例如抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、结晶化剂等。出于双方向的弹性模量的高度等理由,聚酯薄膜优选为双轴取向聚酯薄膜。

[0039] 上述聚酯薄膜的特性粘度优选0.50～0.70dl/g、更优选0.52～0.62dl/g。特性粘度为0.50dl/g以上的情况下,拉伸工序中不会发生大量断裂而优选。相反地,0.70dl/g以下的情况下,裁切成规定的制品宽度时的裁切性良好,不会发生尺寸不良,故优选。另外,原料粒料优选充分进行真空干燥。

[0040] 本发明中的聚酯薄膜的制造方法没有特别限定,可以采用以往一般使用的方法。例如可以如下得到:将前述聚酯在挤出机中进行熔融,挤出成薄膜状,在旋转冷却鼓上进行冷却,从而得到未拉伸薄膜,将该未拉伸薄膜进行单轴或双轴拉伸,由此可以得到。双轴拉伸薄膜可以以如下方法得到:将纵向或横向的单轴拉伸薄膜沿横向或纵向进行依次双轴拉伸的方法、或将未拉伸薄膜沿纵向和横向进行同时双轴拉伸的方法。

[0041] 本发明中,聚酯薄膜拉伸时的拉伸温度优选设为聚酯的二次转变点(Tg)以上。优选沿纵、横各自的方向进行1～8倍、特别是2～6倍的拉伸。

[0042] 上述聚酯薄膜的厚度优选12～50μm、进一步优选15～38μm、更优选19μm～33μm。薄膜的厚度如果为12μm以上,则薄膜生产时、脱模层的加工工序、陶瓷生片等的成型时,没有由于热而发生变形的担心而优选。另一方面,薄膜的厚度如果为50μm以下,则使用后废弃的薄膜量不会变得极多,在减小环境负荷方面是优选的。

[0043] 上述聚酯薄膜基材可以为单层,但优选为2层以上的多层。对于将形成前述聚酯薄膜基材的一个表面的层作为表面层A、形成另一个表面的层作为表面层B,将脱模层层叠于表面层A上的方案,进行以下的说明。表面层A优选实质上不含有无机颗粒。另一方面,表面层B优选含有颗粒等。作为脱模薄膜的层叠构成,将涂布脱模层的一侧的层作为表面层A、其相反面的层作为表面层B、这些以外的中间层作为层C时,可以举出厚度方向的层构成为脱模层/A/B、或脱模层/A/C/B等层叠结构。当然层C可以为多个层构成。

[0044] 表面层B可以为通过所谓共挤出法与表面层A一起将聚酯作为主要构成树脂而形成的层,但可以在聚酯薄膜的与表面层A相反表面上作为涂布层设置。表面层B为前述涂布层的情况下,表面层B优选包含粘结剂树脂和颗粒而构成,该情况下,表面层B也可以称为易滑涂布层。

[0045] 本发明中的聚酯薄膜基材中,形成涂布脱模层的面的表面层A优选实质上不含有无机颗粒。此时,表面层A的区域表面平均粗糙度(Sa)优选7nm以下。Sa如果为7nm以下,则层叠的超薄层陶瓷生片成型时不易引起针孔等的发生而优选。可以说表面层A的区域表面平均粗糙度(Sa)越小越优选,但也可以为0.1nm以上。此处,在表面层A上设置后述的锚固涂层

等的情况下,优选涂层中实质上不含有无机颗粒,优选层叠涂层后的区域表面平均粗糙度(Sa)落入前述范围。本发明中,“实质上不含有无机颗粒”是指:用荧光X射线分析定量无机元素时为50ppm以下、优选为10ppm以下、最优选为检测限以下的含量。这是由于,即使不积极地向薄膜中添加无机颗粒,也有来自外来异物的污染成分、原料树脂或薄膜的制造工序中的附着于生产线、装置的污染物剥离而混入薄膜中的情况。

[0046] 本发明的聚酯薄膜基材中,对于形成涂布脱模层的面的相反面的表面层B,从薄膜的滑动性、空气脱去容易性的观点出发,优选含有颗粒,特别优选使用二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒。含有的颗粒含量优选在表面层B中含有颗粒的总计为5000~15000ppm。此时,表面层B的薄膜的区域表面平均粗糙度(Sa)优选1~40nm的范围、更优选5~35nm的范围。二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒的总计为5000ppm以上,Sa为1nm以上的情况下,将薄膜卷起为卷状时,可以使空气均匀挥散,卷绕外观良好、平面性良好,从而变得适于制造超薄层陶瓷生片。另外,二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒的总计为15000ppm以下、Sa为40nm以下的情况下,不易发生润滑剂的聚集,不形成粗大突起,因此,制造超薄层的陶瓷生片时品质稳定而优选。

[0047] 作为上述表面层B中含有的颗粒,除二氧化硅和/或碳酸钙以外,还可以使用非活性的无机颗粒和/或耐热性有机颗粒等。从透明性、成本的观点出发,更优选使用二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒,作为此外能使用的无机颗粒,可以举出氧化铝-二氧化硅复合氧化物颗粒、羟基磷灰石颗粒等。另外,作为耐热性有机颗粒,可以举出交联聚丙烯酸类颗粒、交联聚苯乙烯颗粒、苯并胍胺系颗粒等。而且,使用二氧化硅颗粒的情况下,优选多孔的胶体二氧化硅,使用碳酸钙颗粒的情况下,从防止润滑剂脱落的观点出发,优选用聚丙烯酸系的高分子化合物实施了表面处理的轻质碳酸钙。

[0048] 添加至上述表面层B的颗粒的平均粒径优选0.1μm以上且2.0μm以下、特别优选0.5μm以上且1.0μm以下。颗粒的平均粒径如果为0.1μm以上,则脱模薄膜的滑动性良好而优选。另外,平均粒径如果为2.0μm以下,则不担心在由脱模层表面的粗大颗粒所导致的陶瓷生片中产生针孔而优选。

[0049] 上述表面层B中可以含有原材料不同的颗粒2种以上。另外,也可以含有同种的颗粒而平均粒径不同者。

[0050] 在表面层A的相反侧的面设置上述易滑涂布层作为表面层B的情况下,优选以在聚酯薄膜的制膜中涂覆的在线涂布设置。设置易滑涂布层的情况下,对于基于易滑涂布层的表面层B的区域表面平均粗糙度(Sa),出于与上述同样的理由,区域表面平均粗糙度(Sa)也优选为1~40nm的范围。

[0051] 前述基于易滑涂布层的表面层B的膜厚优选2μm以下、更优选1μm以下、进一步优选0.8μm以下、特别优选0.5μm以下。涂布层的膜厚如果为2μm以下,则不会担心产生粘连而优选。

[0052] 作为构成易滑涂布层的粘结剂树脂,没有特别限定,作为聚合物的具体例,可以举出聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂、聚乙烯基系树脂(聚乙烯醇等)、聚亚烷基二醇、聚亚烷基亚胺、甲基纤维素、羟基纤维素、淀粉类等。它们之中,从颗粒的保持、密合性的观点出发,优选使用聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂。另外,考虑易滑涂布层的硬度的情况下,特别优选丙烯酸类树脂。另外,作为构成聚酯基材薄膜上的易滑涂布层的其他

优选的粘结剂树脂,可以举出聚酯树脂、氨基甲酸酯树脂。作为聚酯树脂,优选共聚聚酯。需要说明的是,聚酯树脂可以经聚氨酯改性。作为氨基甲酸酯树脂,可以举出聚碳酸酯聚氨酯树脂。进而,丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂可以组合使用,也可以组合使用上述其他粘结剂树脂。

[0053] 本发明中,为了在形成表面层B的易滑涂布层中形成交联结构,易滑涂布层可以包含交联剂而形成。通过含有交联剂,从而可以进一步改善易滑涂布层的硬度。作为具体的交联剂,可以举出脲系、环氧系、三聚氰胺系、异氰酸酯系、噁唑啉系、碳二亚胺系等。特别是在可以改善交联密度的方面,特别优选噁唑啉系、碳二亚胺系交联剂。另外,为了促进交联反应,可以根据需要适宜使用催化剂等。

[0054] 形成表面层B的易滑涂布层中,为了对表面赋予滑动性,优选包含润滑剂颗粒。颗粒可以为无机颗粒也可以为有机颗粒,没有特别限定,可以举出(1)二氧化硅、高岭石、滑石、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、沸石、氧化铝、硫酸钡、炭黑、氧化锌、硫酸锌、碳酸锌、氧化锆、二氧化钛、缎白、硅酸铝、硅藻土、硅酸钙、氢氧化铝、水埃洛石、碳酸钙、碳酸镁、磷酸钙、氢氧化镁、硫酸钡等无机颗粒、(2)丙烯酸类或甲基丙烯酸类、氯乙烯系、乙酸乙烯酯系、尼龙、苯乙烯/丙烯酸类、苯乙烯/丁二烯系、聚苯乙烯/丙烯酸类、聚苯乙烯/异戊二烯系、聚苯乙烯/异戊二烯系、甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸丁酯系、三聚氰胺系、聚碳酸酯系、脲系、环氧系、氨基甲酸酯系、酚系、苯二甲酸二烯丙酯系、聚酯系等的有机颗粒,为了对涂布层赋予适度的滑动性,特别优选使用二氧化硅。

[0055] 设有上述脱模层的一侧的层即表面层A中,从减少针孔的观点出发,为了防止润滑剂等颗粒的混入,优选不使用再生原料等。

[0056] 设有上述脱模层的一侧的层即表面层A的厚度比率优选为基材薄膜的全部层厚度的20%以上且50%以下。如果为20%以上,则薄膜内部不易受到来自表面层B等中所含的颗粒的影响,区域表面平均粗糙度Sa容易满足上述的范围而优选。如果为基材薄膜的全部层的厚度的50%以下,则可以增加基于共挤出的表面层B、上述中间层C中的再生原料的使用比率,环境负荷变小而优选。

[0057] 另外,从经济性的观点出发,除上述表面层A以外的层(表面层B或前述的中间层C)可以使用50~90质量%的薄膜屑、PET瓶的再生原料。该情况下,也优选表面层B中所含的润滑剂的种类、量、粒径以及区域表面平均粗糙度(Sa)满足上述的范围。

[0058] 另外,为了改善之后涂布的脱模层等的密合性等,在表面层A和/或表面层B的表面在制膜工序内的拉伸前或单轴拉伸后的薄膜上可以设置涂层,也可以实施电晕处理等。

[0059] 但优选在表面层A、表面层B上不具有抗静电层,优选在表面层A、表面层B中不含有抗静电剂。具有中间层C的情况下,优选中间层C也不含有抗静电剂。通过形成不具有抗静电层、抗静电剂的构成,可以廉价地提供剥离力小的脱模薄膜。

[0060] (脱模层的结构)

[0061] 本发明的脱模层中,优选不含有抗静电剂,所述脱模层是使至少包含三聚氰胺系化合物和聚有机硅氧烷的组合物固化而成的。

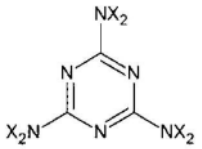
[0062] 对于本发明的脱模层,为了抑制剥离时发生的脱模层的变性,使剥离力低且均匀,优选交联密度大且成为高弹性模量。此处,脱模层的弹性模量是指:压缩方向的弹性模量。另外,形成交联密度大、高弹性模量的脱模层,从而以卷状保管薄膜时的经时带电量的增加

被抑制,故优选。如果提高脱模层的弹性模量,则在卷保管时脱模层与接触的表面层B的滑动性改善(变得容易滑动)。脱模层如果变得容易滑动,则对薄膜面沿垂直方向施加的压力变得容易向水平方向逸出,因此,能够减少以卷状保管时的与表面层B的密合力,能够抑制带电,故优选。

[0063] 另外发现:为了抑制带电量,提高脱模层的交联密度是重要的。通过提高脱模层的交联密度,从而存在于脱模层内的三聚氰胺树脂之间的电子迁移变得容易,变得不易带电,故优选。为了提高脱模层的交联密度,优选提高三聚氰胺系化合物的反应性。对反应性高的三聚氰胺系化合物,详细如后述。

[0064] 作为本发明中的脱模层中使用的三聚氰胺系化合物,可以使用一般的物质,没有特别限定,优选使三聚氰胺与甲醛缩合而得到的、在1分子中具有各1个以上三嗪环、和羟甲基和/或烷氧基甲基者。具体而言,优选使三聚氰胺与甲醛缩合而得到羟甲基三聚氰胺衍生物,使得到的羟甲基三聚氰胺衍生物与作为低级醇的甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等进行脱水缩合反应而醚化来得到的化合物等。作为羟甲基化三聚氰胺衍生物,例如可以举出单羟甲基三聚氰胺、二羟甲基三聚氰胺、三羟甲基三聚氰胺、四羟甲基三聚氰胺、五羟甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺。可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0065] 为了提高三聚氰胺系化合物的反应性、提高脱模层的弹性模量,优选使用在1分子中具有更多的交联位点的六羟甲基三聚氰胺、六烷氧基甲基三聚氰胺,但更优选反应性更优异的六烷氧基甲基三聚氰胺,特别优选使用六甲氧基甲基三聚氰胺。此时,六羟甲基三聚氰胺是指:下述式(a)中,X为羟甲基(-CH_2-OH)者。六烷氧基甲基三聚氰胺是指:使羟甲基三聚氰胺衍生物用醇进行脱水缩合反应而得到者,且X为(-CH_2-OR,R为碳数1~4的烷基)。六甲氧基甲基三聚氰胺是指:X为(-CH_2-OMe)者。

[0066]  ···(a)

[0067] 上述(a)中的X可以分别相同,也可以不同。而且,上述R可以分别相同,也可以不同。另外,X也可以为(-H)。

[0068] 本发明中使用的三聚氰胺系化合物优选为多个化合物的混合体而不是单一的化合物。由三聚氰胺系化合物中的成为主成分的化合物的结构可以大致分为全醚型(X=-CH_2-OR,R为碳数1~4的烷基)、羟甲基型(X=-CH_2-OH)、亚氨基型(X=-H)。从反应性的观点出发,优选使用全醚型、羟甲基型,更优选全醚型,全醚型中,最优选使用R为甲基的六甲氧基甲基三聚氰胺(CAS号3089-11-0)。越使用该六甲氧基甲基三聚氰胺的含有率高的三聚氰胺系化合物,可以形成反应性越高、越高弹性模量的脱模层。

[0069] 本发明的脱模层中使用的三聚氰胺系化合物中,重均分子量优选250以上且1000以下。更优选重均分子量为300以上且900以下,进一步优选400以上且800以下。重均分子量如果为1000以下,则交联反应容易进行,可以形成交联密度更大的膜,成为轻剥离且低带电量的脱模层,故优选。重均分子量如果为250以上,则交联密度不会变得过大、卷曲不恶化,故优选。需要说明的是,本说明书中的重均分子量是由凝胶渗透色谱法(GPC)测得的标准聚苯乙烯换算的值。

[0070] 三聚氰胺系化合物的重均分子量为250~1000是指:本发明中使用的三聚氰胺系

化合物中包含大量单核体。单核体与2个以上的三聚氰胺衍生物缩合而成的多核体相比,交联位点多而反应性优异,因此,能够形成交联密度大、剥离性优异的脱模层。单核体的含量越多越优选,最优选使用仅由单核体构成的三聚氰胺系化合物。

[0071] 重均分子量也可以用重均聚合度表示。使用的三聚氰胺系化合物的重均聚合度优选1.7以下、更优选1.5以下、进一步优选1.3以下,越小越可以适合使用。重均聚合度如果为1.7以下,则三聚氰胺系化合物中所含的单核体的含量变多从而反应性优异,剥离性优异,可以形成不易带电的脱模层,故优选。需要说明的是,本说明书中的重均聚合度是基于由凝胶渗透色谱法、根据标准聚苯乙烯换算而求出的重均分子量算出的值。

[0072] 三聚氰胺系化合物在其合成过程中含有亚氨基(-NH_2-)者、多核体有时混入。这些三聚氰胺衍生物即使混合,只要三聚氰胺系化合物的重均分子量(即,重均聚合度)为上述范围内,反应性就优异,可以分别适合使用。

[0073] 本发明的脱模层中,三聚氰胺系化合物相对于脱模层形成用组合物的固体成分,优选包含80质量%以上且99.9质量%以下,更优选为90质量%以上且99.9质量%以下、进一步优选为95质量%以上且99.9质量%以下。通过包含三聚氰胺系化合物80质量%以上,从而脱模层由于三聚氰胺系化合物的自交联而可以得到高的交联密度,成为高弹性模量的脱模层,故优选。此时,对于脱模层形成用组合物的固体成分,溶剂、酸催化剂在干燥过程中相当部分会蒸发,因此,实质上可以视为三聚氰胺系化合物与脱模剂的固体成分的总计值。

[0074] 为了促进三聚氰胺系化合物的交联反应,在本发明的脱模层中,优选添加酸催化剂,优选:在脱模层形成用组合物中添加酸催化剂并进行涂布,使其固化。作为使用的酸催化剂,优选使用磺酸系催化剂。

[0075] 作为磺酸系催化剂,例如可以适合使用对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、异丙苯磺酸、十二烷基苯磺酸、二壬基萘磺酸、三氟甲磺酸等,从反应性的观点出发,可以特别适合使用对甲苯磺酸。

[0076] 本发明中使用的磺酸系催化剂也可以使用市售的产品。作为市售品的例子,可以举出DRYER(注册商标)900(对甲苯磺酸、日立化成株式会社制)、NACURE(注册商标)DNNDSA系列(二壬基萘二磺酸、楠本化成株式会社制)、同DNNSA系列(二壬基萘(单)磺酸、楠本化成株式会社制)、同DDBSA系列(十二烷基苯磺酸、楠本化成株式会社制)、同p-TSA系列(对甲苯磺酸、楠本化成株式会社制)等。

[0077] 磺酸系催化剂与羧酸系等其他酸催化剂相比,酸性度高且反应性优异,因此,能够在更低温下对脱模层进行加工。因此,能够抑制加工时的热所导致的薄膜的平面性的降低、卷绕外观的恶化,故优选。

[0078] 酸催化剂的添加量相对于脱模层中所含的三聚氰胺系化合物优选为0.1~10质量%。更优选0.5~8质量%。进一步优选0.5~5质量%。如果为0.1质量%以上,则固化反应变得容易进行而优选。另一方面,如果为10质量%以下,则不担心酸催化剂转移到成型的陶瓷生片上,不担心造成不良影响,故优选。

[0079] 作为本发明的脱模层中使用的脱模剂(改善脱模层的脱模性的添加剂),没有特别限制,可以使用一般的物质,优选使用具有羧基、羟基、氨基、巯基之类的能跟三聚氰胺系化合物反应的官能团的聚有机硅氧烷。其中,更优选使用具有羟基、羧基的聚有机硅氧烷,从剥离性和抗静电的观点出发,最优选使用含有羧基的聚有机硅氧烷。聚有机硅氧烷结构中,

可以适合使用具有聚二甲基硅氧烷结构(简称、PDMS)者。

[0080] 通过作为脱模剂的聚有机硅氧烷含有羧基,从而脱模剂在干燥工序中不体现与三聚氰胺系化合物的强相互作用,变得容易在脱模层表面取向,可以得到良好的剥离性。因此,通过使用含有羧基的聚有机硅氧烷,从而脱模剂的添加量即使少也可以满足剥离性而优选。另外,变得容易在脱模层表面取向,从而脱模层表面的滑动性改善,变得不易带电,故优选。

[0081] 羧基可以导入至聚有机硅氧烷的单末端,也可以导入至两末端,还可以导入至侧链。另外,导入的位置可以为1个,也可以为多个。

[0082] 对于羧基改性的聚有机硅氧烷,可以在聚有机硅氧烷的硅原子上直接键合羧基,也可以借助烷基或芳基在聚有机硅氧烷上键合羧基。然而,借助聚醚、聚酯、聚氨酯等具有重复结构的有机基团在聚有机硅氧烷上键合羧基而成者不怎么优选。

[0083] 作为向属于脱模剂的聚有机硅氧烷中导入的官能团,在1分子中可以具有除羧基以外的其他官能团,但优选仅具有羧基。如果包含除羧基以外的官能团,则与三聚氰胺系化合物的分子间相互作用增大至所需以上,担心变得难以在脱模层表面取向,故不优选。

[0084] 用与三聚氰胺系化合物显示出较强相互作用的羟基等经改性的聚有机硅氧烷在干燥工序中与三聚氰胺系化合物迅速反应,因此,难以在脱模层表面取向,有时不易体现出脱模性。因此,为了具有充分的脱模性,必须增加添加量,但此时脱模层的弹性模量降低,担心剥离力变高。另外,增加聚有机硅氧烷的添加量的情况下,担心陶瓷生片成型时的涂覆性恶化而不优选。

[0085] 本发明中使用的含有羧基的聚有机硅氧烷的重均分子量优选40000以下。更优选30000以下。重均分子量如果为40000以下,则含有羧基的聚有机硅氧烷容易在脱模层表面偏析,从剥离性、带电量的观点出发是优选的。

[0086] 如前述,含有羧基的聚有机硅氧烷更优选为含有羧基的聚二甲基硅氧烷。作为含有羧基的聚二甲基硅氧烷,可以使用X22-3701E(侧链羧基改性聚二甲基硅氧烷、信越化学工业株式会社制)、X22-3710(单末端羧基改性聚二甲基硅氧烷、信越化学工业株式会社制)、X22-162C(两末端羧基改性聚二甲基硅氧烷、信越化学工业株式会社制)、BY16-750(两末端羧基改性聚二甲基硅氧烷、DOW CORNING TORAY株式会社制)、BY16-880(侧链羧基改性聚二甲基硅氧烷、DOW CORNING TORAY株式会社制)、Magnasoft 800L(两末端羧基改性聚二甲基硅氧烷、Momentive公司制)等。

[0087] 作为本发明中的含有羧基的聚二甲基硅氧烷,可以为在含有羧基的丙烯酸类主链上以侧链导入聚二甲基硅氧烷而成的丙烯酸类树脂。作为在含有羧基的丙烯酸类主链上以侧链导入聚二甲基硅氧烷而成的丙烯酸类树脂,可以使用CIMAC(注册商标)US-350、US-352、US-380(以上,东亚合成株式会社制)等。另外,也可以为在一分子中含有羧基和羟基的丙烯酸类主链上以侧链导入聚二甲基硅氧烷而成的丙烯酸类树脂。作为在一分子中含有羧基和羟基的丙烯酸类主链上以侧链导入聚二甲基硅氧烷而成的丙烯酸类树脂,可以使用CIMAC(注册商标)US-450、US-480(以上,东亚合成株式会社制)等。

[0088] 本发明的脱模层中,脱模剂相对于脱模层形成用组合物的固体成分,优选包含0.05质量%以上且5质量%以下。更优选0.1质量%以上且3质量%以下,进一步优选0.1质量%以上且1质量%以下。如果为0.05质量%以上,则不仅剥离性改善,而且脱模层变得容

易滑动,变得不易带电,故优选。另一方面,如果为5质量%以下,则脱模层整体的弹性模量不过度降低而优选。另外,如果为5质量%以下,则从不担心陶瓷生片成型时的涂覆性恶化的方面出发,也优选。此时,对于脱模层形成用组合物的固体成分,溶剂、酸催化剂在干燥过程中相当部分会蒸发,因此,实质上可以视为三聚氰胺系化合物与脱模剂的固体成分的总计值。

[0089] 本发明的脱模层中,可以含有粒径为1μm以下的颗粒等,但从产生针孔的观点出发,优选不含有颗粒等形成突起者。

[0090] 本发明的脱模层中,只要为不妨碍本发明的效果的范围就可以添加其他添加剂等,但优选不含有抗静电剂。通过形成不含有抗静电剂的脱模层,从而与脱模剂、三聚氰胺系化合物的相溶性变差,不担心产生聚集物而破坏脱模层的平滑性,故优选。另外,可以更经济地形成脱模层,故优选。

[0091] (其他特性)

[0092] 本发明中,脱模层的厚度可以根据其使用目的而设定,没有特别限定,优选可以为固化后的脱模涂布层重量成为0.01~1.0μm的范围,更优选0.05~0.8μm、进一步优选0.1~0.6μm,如果为0.1~0.4μm则更优选。脱模层的厚度如果为0.01μm以上,则可以得到剥离性能而优选。另外,如果为1.0μm以下,则可以缩短固化时间,可以保持脱模薄膜的平面性,能够抑制陶瓷生片的厚度不均而优选。另外,脱模层的厚度越小,越不易带电,故优选。

[0093] 为了涂布/成型在其上的陶瓷生片中未产生缺陷,本发明的脱模薄膜的脱模层面期望为平坦,优选区域表面平均粗糙度(Sa)为7nm以下且最大突起高度(P)为100nm以下。进而,更优选区域表面平均粗糙度5nm以下且最大突起高度80nm以下。

[0094] 例如,最大突起高度(P)可以为45nm以下。

[0095] 如果区域表面粗糙度为7nm以下、且最大突起高度为100nm以下,则形成陶瓷生片时未产生针孔等缺陷,成品率良好而优选。可以说区域表面平均粗糙度(Sa)越小越优选,但可以为0.1nm以上,也可以为0.3nm以上。可以说最大突起高度(P)也越小越优选,但可以为1nm以上,也可以为3nm以上。

[0096] 本发明的脱模薄膜优选使用表面层A经高度平坦化的基材薄膜,脱模层的厚度小于0.5μm、进而小于0.2μm,也可以使脱模层表面平滑。因此,即使为使用反应性高的三聚氰胺系化合物的脱模层,也能够抑制卷曲的发生。另外,能够减少使用的溶剂量、树脂量,对环境友好,可以廉价地制成超薄层陶瓷生片成型用的脱模薄膜。

[0097] 对于本发明的脱模薄膜,剥离陶瓷生片时的剥离力优选0.5mN/mm以上且2.0mN/mm以下。更优选0.5mN/mm以上且1.5mN/mm以下。剥离力如果为0.5mN/mm以上,则不担心剥离力不会过轻、输送时陶瓷生片浮起而优选。剥离力如果为2.0mN/mm以下,则不担心剥离时陶瓷生片受到损伤而优选。例如,即使为要求的陶瓷生片的厚度为0.2~1.0μm的极薄品的情况下,本发明的脱模薄膜也可以良好地剥离陶瓷生片。

[0098] 对于本发明的脱模薄膜,使脱模层与表面层B重叠时的静摩擦系数优选低于0.30,例如为0.25以下,更优选低于0.25。静摩擦系数如果低于0.30,则脱模层与表面层B的密合力降低,因此,能够抑制以卷状保管薄膜时产生的卷边、运输中的振动等而产生的带电,故优选。静摩擦系数越小越能抑制带电,故优选,但出于卷取性优选为0.01以上,更优选为0.03以上。

[0099] 对于本发明的脱模薄膜,在不施加张力的情况下以80℃加热5分钟后的卷曲优选3mm以下、更优选1mm以下。当然也优选完全不卷曲。通过设为3mm以下,从而成型为陶瓷生片并印刷电极时卷曲少,能够提高印刷精度,故优选。

[0100] 本发明中,脱模层的形成方法没有特别限定,可以使用如下方法:通过涂布等将溶解或分散有脱模性的树脂的涂液在基材的聚酯薄膜的一个面展开,通过干燥将溶剂等去除后,进行加热干燥、热固化。此时,溶剂干燥、热固化时的干燥温度优选100℃以上且180℃以下、更优选100℃以上且160℃以下、最优选100℃以上且140℃以下。其加热时间优选30秒以下、更优选20秒以下。180℃以下的情况可保持薄膜的平面性,不太担心引起陶瓷生片的厚度不均而优选。如果为140℃以下,则可以进行加工而不有损薄膜的平面性,引起陶瓷生片的厚度不均的担心进一步降低,故特别优选。如果低于100℃,则三聚氰胺的固化反应不充分进行,脱模层的弹性模量会降低,故不优选。

[0101] 本发明中,对涂布脱模涂布层时的涂液没有特别限定,优选添加沸点为90℃以上的溶剂。通过添加沸点为90℃以上的溶剂,从而可以防止干燥时的突沸,可以使涂膜流平,可以改善干燥后的涂膜表面的平滑性。作为其添加量,相对于涂液整体,优选添加10~80质量%左右。

[0102] 作为上述涂液的涂布法,可以应用公知的任意涂布法,例如可以利用凹版涂布法、逆辊涂布法等辊涂布法、线棒等的棒涂法、模涂法、喷涂法、气刀涂布法等一直以来已知的方法。

[0103] (陶瓷生片与陶瓷电容器)

[0104] 通常,层叠陶瓷电容器具有长方体状的陶瓷主体。在陶瓷主体的内部,沿厚度方向交替地设有第1内部电极与第2内部电极。第1内部电极在陶瓷主体的第1端面露出。在第1端面上设有第1外部电极。第1内部电极在第1端面与第1外部电极电连接。第2内部电极在陶瓷主体的第2端面露出。在第2端面上设有第2外部电极。第2内部电极在第2端面与第2外部电极电连接。

[0105] 本发明的陶瓷生片制造用脱模薄膜用于制造这种层叠陶瓷电容器。例如可以如下以下制造。首先,使用本发明的脱模薄膜作为载体薄膜,涂布用于构成陶瓷主体的陶瓷浆料并干燥。逐渐追求陶瓷生片的厚度为0.2~1.0μm的极薄品。在涂布、干燥后的陶瓷生片上印刷用于构成第1或第2内部电极的导电层。将陶瓷生片、印刷有用于构成第1内部电极的导电层的陶瓷生片和印刷有用于构成第2内部电极的导电层的陶瓷生片适宜层叠并加压,从而得到母层叠体。将母层叠体切割成多个,制作生陶瓷主体。通过焙烧生陶瓷主体,从而得到陶瓷主体。之后,通过形成第1和第2外部电极,从而可以完成层叠陶瓷电容器。

[0106] 实施例

[0107] 以下中,用实施例对本发明进而详细地进行说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。本发明中使用的特性值用下述的方法评价。

[0108] (表面粗糙度)

[0109] 为使用非接触表面形状测量系统(VertScan R550H-M100)在下述的条件下测定的值。区域表面平均粗糙度(Sa)采用5次测定的平均值,最大突起高度(P)使用的是,测定7次并去除了最大值与最小值的5次的最大值。

[0110] (测定条件)

[0111] • 测定模式:WAVE模式

[0112] • 物镜:10倍

[0113] • 0.5×镜筒透镜

[0114] • 测定面积936μm×702μm

[0115] (解析条件)

[0116] • 水平校正:4次校正

[0117] • 插补处理:完全插补

[0118] (陶瓷浆料的涂覆性评价)

[0119] 将包含下述材料的浆料组合物I搅拌混合10分钟,用珠磨机用直径0.5mm的氧化锆珠分散10分钟,得到1次分散体。之后在1次分散体中加入包含下述材料的料组合物II使得成为(浆料组合物I):(浆料组合物II)=3.4:1.0的比率,使用珠磨机,用直径0.5mm的氧化锆珠2次分散10分钟,得到陶瓷浆料。

[0120] (浆料组合物I)

[0121]

甲苯	22.3质量份
乙醇	18.3质量份
钛酸钡(平均粒径100nm)	57.5质量份
HOMOGENOL L-18(花王株式会社制)	1.9质量份

[0122] (浆料组合物II)

甲苯	39.6质量份
乙醇	39.6质量份

[0123]

邻苯二甲酸二辛酯	3.3质量份
聚乙烯醇缩丁醛(积水化学工业株式会社制 S-LEC BM-S)	16.3质量份
1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸酯	0.5质量份

[0124] 接着,在得到的脱模薄膜样品的脱模面用涂抹器以干燥后的浆料成为1.0μm方式进行涂覆,以60℃干燥1分钟后,按以下的基准评价了涂覆性。

[0125] ○:无凹陷等且能涂覆于整面。

[0126] ×:可见凹陷等片缺陷。

[0127] (陶瓷生片的针孔评价)

[0128] 与前述陶瓷浆料的涂覆性评价同样地,在脱模薄膜的脱模面成型为厚1μm的陶瓷生片。接着,从成型后的带陶瓷生片的脱模薄膜上剥离脱模薄膜,得到陶瓷生片。在得到的陶瓷生片的薄膜宽度方向的中央区域,在25cm^{2}的范围内,从陶瓷浆料的涂布面的相反面照射光,观察光透过而可见的针孔的出现状况,按下述基准进行目视判定。

[0129] ○:未产生针孔

[0130] △:几乎未产生针孔

[0131] ×:产生大量针孔

[0132] (陶瓷生片的剥离性评价)

[0133] 将包含下述材料的浆料组合物I搅拌混合10分钟,使用珠磨机,用直径0.5mm的氧化锆珠分散10分钟,得到1次分散体。之后在1次分散体中加入包含下述材料的浆料组合物II使得成为(浆料组合物I):(浆料组合物II)=3.4:1.0的比率,使用珠磨机,用直径0.5mm的氧化锆珠2次分散10分钟,得到陶瓷浆料。

[0134] (浆料组合物I)

甲苯	22.3质量份
乙醇	18.3质量份

[0135]

钛酸钡(平均粒径100nm)	57.5质量份
HOMOGENOL L-18(花王株式会社制)	1.9质量份

[0136] (浆料组合物II)

甲苯	39.6质量份
乙醇	39.6质量份

[0137]

邻苯二甲酸二辛酯	3.3质量份
聚乙烯醇缩丁醛(积水化学工业株式会社制 S-LEC BM-S)	16.3质量份
1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙基硫酸酯	0.5质量份

[0138] 接着,在得到的脱模薄膜样品的脱模面用涂抹器以干燥后的浆料成为1.0μm的厚度的方式进行涂布,以60℃干燥1分钟,将陶瓷生片成型在脱模薄膜上。用除电机(KEYENCE CORPORATION制、SJ-F020),将得到的带陶瓷生片的脱模薄膜消除静电后,用剥离试验机(协和界面科学株式会社制、VPA-3、负荷传感器载荷0.1N),在剥离角度90度、剥离温度25℃、剥离速度10m/分钟下进行剥离。作为剥离的朝向,在剥离试验机附带的SUS板上粘附双面粘合带(日东电工株式会社制、No.535A),在其上以将陶瓷生片侧与双面胶带粘接的形式固定脱模薄膜,以拉伸脱模薄膜侧的形式进行剥离。算出得到的测定值中、剥离距离20mm~70mm的剥离力的平均值,将该值作为剥离力。测定实施总计5次,采用该剥离力的平均值的值,进行评价。由得到的剥离力的数值按下述基准进行判定。

[0139] ◎:0.5mN/mm以上且1.5mN/mm以下

[0140] ○:大于1.5mN/mm且2.0mN/mm以下

[0141] ×:低于0.5mN/mm、大于2.0mN/mm

[0142] (脱模薄膜的卷曲评价)

[0143] 将脱模薄膜样品切成10cm×10cm尺寸,以不对脱模薄膜施加张力的方式,在热风烘箱中、以80℃进行热处理5分钟。之后,从烘箱取出,冷却至室温后,以脱模面成为上方的方式,将脱模薄膜样品放置在玻璃板上,测定从4角玻璃板浮起的部分的高度。将此时测得的4角的浮起量的平均值作为卷曲量。按以下的基准进行卷曲性的评价。

[0144] ◎:卷曲为1mm以下,几乎不卷曲

[0145] ○:卷曲大于1mm且3mm以下,可见稍卷曲。

[0146] ×:卷曲大于3mm,可见卷曲。

[0147] (重均聚合度的测定方法)

[0148] 分析条件

[0149] 称量试样16mg,溶解于氯仿8ml中。用0.2μm的膜滤器过滤,在以下条件下实施得到的试样溶液的GPC分析。

[0150] 装置:TOSOH HLC-8320GPC

[0151] 柱:K-G+K-802(排阻极限分子量5×10^3)+K-801(排阻极限分子量1.5×10^3)(Shodex)、

[0152] 溶剂:氯仿100%

[0153] 流速:1.0ml/分钟

[0154] 浓度:0.2%

[0155] 注入量:50μL

[0156] 温度:40℃

[0157] 检测器:RI

[0158] 以聚苯乙烯换算算出重均分子量,基于该值算出重均聚合度。聚苯乙烯使用PStQuick系列的PStQuick C(TOSOH)。对于在PStQuick C(TOSOH)中添加的聚苯乙烯中,大幅超过柱的排阻极限分子量的聚苯乙烯Mw2110000、427000、37900,被排除在标准曲线制成之外。

[0159] (带电量)

[0160] 准备将脱模薄膜切成10cm×10cm的评价用样品2张。用除电机(KEYENCE CORPORATION制、SJ-F020)对2张评价用样品进行除电,确认为0kV后,以脱模层成为上侧的朝向,使脱模层与表面层B接触。将接触后的2张样品用称重纸夹持,从其上方施加10.2Kg的载荷(压力10kPa),以50℃保持48小时。48小时后,将温度恢复至室温(25℃)后,将接触的2张评价用样品剥离,用数字静电电位测定器(KSD-1000、春日电机株式会社制)测定与表面层B接触的脱模层的带电量。对于此时测得的带电量,以以下基准进行评价。

[0161] ◎:带电量的绝对值低于3kV

[0162] ○:带电量的绝对值为3kV以上且5kV以下

[0163] ×:带电量的绝对值超过5kV

[0164] (静摩擦系数)

[0165] 从脱模薄膜卷切出8cm×5cm的面积,制成试样薄膜。将其固定在大小6cm×5cm的具有底面的重4.4kg的金属制长方体底面使得表面层B出现在表面。此时,使试样薄膜的5cm宽度方向与金属长方体的5cm宽度方向对齐,将试样薄膜的长度方向的一边弯折,用粘合带固定在金属长方体的侧面。

[0166] 接着,从相同的脱模薄膜卷切出试样薄膜为20cm×10cm的面积,以脱模层表面出现在表面的方式,将长度方向端部用粘合带固定在平坦的金属板上,放置在其上使得与粘附有试样薄膜的金属制长方体的测定面接触,在拉伸速度100mm/分钟、23℃、65%RH条件下测定。测定进行3次,采用平均值的值作为静摩擦系数(μs)。需要说明的是,测定使用A&D Company制Tensilon万能试验机RTG-1210而进行。

[0167] (聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(PET(I))的制备)

[0168] 作为酯化反应装置,使用由具有搅拌装置、分凝器、原料投入口和产物取出口的3级完全混合槽构成的连续酯化反应装置。使TPA(对苯二甲酸)为2吨/小时,使EG(乙二醇)相对于TPA1摩尔为2摩尔,使三氧化锑相对于生成PET为Sb原子成为160ppm的量,向酯化反应装置的第1酯化反应釜连续供给这些浆料,在常压下,以平均滞留时间4小时、255℃使其反应。接着,将第1酯化反应釜内的反应产物连续地取出至体系外并供给至第2酯化反应釜,向第2酯化反应釜内供给相对于生成PET为8质量%的从第1酯化反应釜蒸馏去除的EG,进而,添加包含相对于生成PET为Mg原子成为65ppm的量的四水乙酸镁盐的EG溶液、和包含相对于生成PET为P原子成为40ppm的量的TMPA(磷酸三甲酯)的EG溶液,在常压下,以平均滞留时间1小时、260℃使其反应。接着,将第2酯化反应釜的反应产物连续地取出至体系外并供给至第3酯化反应釜,用高压分散机(日本精机株式会社制),边在39MPa(400kg/cm^2)的压力下,将经平均处理次数5道次的分散处理的平均粒径为0.9μm的多孔胶体二氧化硅0.2质量%、和相对于碳酸钙附着有1质量%的聚丙烯酸的铵盐的平均粒径为0.6μm的合成碳酸钙0.4质量%分别形成10%的EG浆料而添加,边在常压下以平均滞留时间0.5小时、260℃使其反应。将第3酯化反应釜内生成的酯化反应产物连续地供给至3级连续缩聚反应装置进行缩聚,用95%分割粒径为20μm的不锈钢纤维烧结而得的过滤器进行过滤后,进行超滤并挤出至水中,冷却后切割成小片状,得到特性粘度0.60dl/g的PET小片(以后,简记作PET(I))。PET小片中的润滑剂含量为0.6质量%。

[0169] (聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料(PET(II))的制备)

[0170] 另一方面,上述PET(I)小片的制造中,得到完全不含有碳酸钙、二氧化硅等颗粒的特性粘度0.62dl/g的PET小片(以后,简记作PET(II)。)。

[0171] (层叠薄膜X1的制造)

[0172] 将这些PET小片干燥后,以285℃熔融,通过不同的熔融挤出机以290℃进行熔融,进行95%分割粒径为15μm的不锈钢纤维烧结而得的过滤器、和95%分割粒径为15μm的不锈钢颗粒烧结而得的过滤器的2级过滤,在供料头内使其合流,进行层叠使得PET(I)成为表面层B(反脱模面侧层)、PET(II)成为表面层A(脱模面侧层),以45m/分钟的速度挤出(铸造)成片状,通过静电密合法,在30℃的铸造鼓上使其静电密合并冷却,得到特性粘度为0.59dl/g的未拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯片。层比率按照以各挤出机的排出量计算成为PET(I)/(II)=60质量%/40质量%的方式进行调整。接着,将该未拉伸片用红外线加热器加热后,在辊温度80℃下,通过辊间的速度差,沿纵向拉伸3.5倍。之后,导入拉幅机中,以140℃沿横向进行4.2倍的拉伸。接着,在热固定区中,以210℃进行热处理。之后,沿横向以170℃进行2.3%的松弛处理,得到厚度31μm的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜X1。得到的薄膜X1的表面层A的Sa为1nm、表面层B的Sa为28nm。

[0173] (层叠薄膜X2的制造)

[0174] 作为层叠薄膜X2,使用厚度25μm的E5101(TOYOBOESTER(注册商标)薄膜、东洋纺株式会社制)。E5101成为在表面层A和表面层B中含有颗粒的构成。层叠薄膜X2的表面层A的Sa为24nm、表面层B的Sa为24nm。

[0175] (层叠薄膜X3的制造)

[0176] 作为薄膜原料聚合物,将特性粘度(溶剂:苯酚/四氯乙烷=60/40)为0.62dl/g、且实质上不含有无机颗粒的PET树脂粒料(PETII)在133Pa的减压下、以135℃干燥6小时。之

后,供给至挤出机,在约280℃下熔融挤出成片状,在表面温度保持为20℃的旋转冷却金属辊上骤冷密合固化,得到未拉伸PET片。

[0177] 将该未拉伸PET片在加热后的辊组和红外线加热器中加热至100℃,之后用有圆周速度差的辊组沿长度方向3.5倍,得到单轴拉伸PET薄膜。

[0178] 接着,用棒涂机将下述所示的组成的易滑动涂布液涂布于PET薄膜的单面后,以80℃干燥15秒。需要说明的是,以最终拉伸、干燥后的涂布量成为0.1μm的方式进行调整。然后在拉幅机中、以150℃沿宽度方向拉伸至4.0倍,在固定了薄膜的宽度方向的长度的状态下,以230℃加热0.5秒,进而以230℃进行10秒3%的宽度方向的松弛处理,得到厚度31μm的层叠薄膜X3。层叠薄膜X3为如下构成:表面层A实质上不含有无机颗粒,与表面层A相反侧的面上具有易滑涂布层。前述易滑涂布层为表面层B。表面层A的Sa为1nm、表面层B的Sa为2nm。

[0179] (易滑动涂布液的组成)

水	41.86质量份
异丙醇	35.00质量份

[0180]

丙烯酸类多元醇树脂(固体成分浓度20质量%)	16.57质量份
噁唑啉系交联剂(固体成分浓度25质量%)	5.68质量份
胶体二氧化硅	0.59质量份

[0181] (日产化学制、商品名MP2040、平均粒径200nm、固体成分浓度40质量%)

[0182] 氟系表面活性剂(固体成分浓度10质量%)0.30质量份

[0183] (前述丙烯酸类多元醇树脂的制造)

[0184] 在具备搅拌机、回流式冷凝器、温度计和氮气吹入管的四口烧瓶中,投入甲基丙烯酸甲酯(MMA)77质量份、甲基丙烯酸羟基乙酯(HEMA)100质量份、甲基丙烯酸(MAA)33质量份和异丙醇(IPA)490质量份,边进行搅拌边将烧瓶内升温至80℃。维持烧瓶内为80℃不变地进行3小时搅拌,之后,在烧瓶中添加2,2-偶氮双-2-甲基-N-2-羟基乙基丙酰胺0.5质量份。边将烧瓶内升温至120℃边进行氮气置换后,以120℃搅拌混合物2小时。

[0185] 接着,以120℃进行1.5kPa的减压操作,将未反应的原材料和溶剂去除,得到丙烯酸类多元醇。将烧瓶内恢复至大气压,冷却至室温,添加IPA水溶液(水含量50质量%)840质量份并混合。之后,边搅拌边用滴液漏斗加入三乙胺,进行丙烯酸类多元醇的中和处理直至溶液的pH成为5.5~7.5的范围,得到固体成分浓度为20质量%的丙烯酸类多元醇。

[0186] (上述噁唑啉系交联剂的制造)

[0187] 在具备搅拌机、回流冷凝器、氮气导入管和温度计的烧瓶中,投入异丙醇460.6份,边使氮气缓慢地流动边加热至80℃。向其中分别从滴液漏斗用2小时滴加:预先制备好的包含甲基丙烯酸甲酯126份、2-异丙烯基-2-噁唑啉210份和甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯84份的单体混合物、和包含作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(Japan Hydrazine Industry Co.,Ltd.制"ABN-E")21份和异丙醇189份的引发剂溶液并反应,滴加结束后还继续反应5小时。反应过程中持续流通氮气,将烧瓶内的温度保持为80±1℃。之后,将反应液冷却,得到固体成分浓度25%的具有噁唑啉基的树脂。得到的具有噁唑啉基的树脂的噁唑啉基量为4.3mmol/g,通过GPC(凝胶渗透色谱法)测得的数均分子量为20000。

[0188] (实施例1)

[0189] 将以下组成的脱模层形成物(以作为固体成分换算的量记载,以下相同)在甲乙酮与甲苯与异丙醇的混合溶剂中进行混合,从而制备涂布液。用反向凹印将该涂布液涂覆于层叠薄膜X1的表面层A上,使得干燥后的脱模层膜厚成为0.5μm,以130℃干燥15秒,从而得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。对于得到的脱模薄膜,评价脱模层的带电量、滑动性、表面粗糙度、陶瓷片剥离性、陶瓷片涂覆性、卷曲、针孔,结果得到了良好的评价结果。

[0190] 三聚氰胺系化合物99.7质量份

[0191] (全醚型甲基化三聚氰胺、SANWACHEMICAL CO.,LTD.制、商品名:NIKALAC MW-30M、重均聚合度1.3、主成分为六甲氧基甲基三聚氰胺)

[0192] 脱模剂0.3质量份

[0193] (单末端羧基改性PDMS、信越化学工业株式会社制、商品名:X22-3710、烷基介于二甲基硅氧烷与羧基之间)

[0194] 对甲苯磺酸2.0质量份

[0195] (实施例2、3)

[0196] 将三聚氰胺系化合物和单末端羧基改性PDMS的含量变更为表1所示的量,除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0197] (实施例4)

[0198] 将脱模剂变更为两末端羧基改性PDMS(信越化学工业株式会社制、商品名:X22-162C、烷基介于二甲基硅氧烷与羧基之间),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0199] (实施例5)

[0200] 将三聚氰胺系化合物的含量变更为99.9质量份、脱模剂变更为两末端羧基改性PDMS(信越化学工业株式会社制、商品名:X22-162C、烷基介于二甲基硅氧烷与羧基之间)0.1质量份,除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0201] (实施例6)

[0202] 将脱模剂变更为侧链羧基改性PDMS(信越化学工业株式会社制、商品名:X22-3701E、烷基介于二甲基硅氧烷与羧基之间),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0203] (实施例7)

[0204] 将脱模剂变更为COOH改性共聚丙烯酸类有机硅(东亚合成株式会社制、商品名:CIMAC US-352),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0205] (实施例8)

[0206] 将三聚氰胺系化合物变更为全醚型甲基化三聚氰胺(SANWA CHEMICAL CO.,LTD.制、商品名:NIKALAC MW-30、重均聚合度1.5、主成分为六甲氧基甲基三聚氰胺),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0207] (实施例9)

[0208] 将三聚氰胺系化合物变更为全醚型甲基化三聚氰胺(SANWA CHEMICAL CO.,LTD.制、商品名:NIKALAC MW-390、重均聚合度1.0、主成分为六甲氧基甲基三聚氰胺),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0209] (实施例10)

[0210] 将实施例1的三聚氰胺系化合物(MW-30M)变更为在异丙醇中重结晶得到的全醚型甲基化三聚氰胺(重均聚合度1.1、主成分为六甲氧基甲基三聚氰胺),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0211] (实施例11、12)

[0212] 将脱模层的膜厚变更为表1所示的膜厚,除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0213] (实施例13)

[0214] 涂覆在层叠薄膜X2的表面层A上,除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0215] (实施例14)

[0216] 涂覆在层叠薄膜X3的表面层A上,除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0217] (实施例15)

[0218] 脱模剂使用单末端羟基改性PDMS,除此之外,在表1B所示的条件下,与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。得到的脱模薄膜的带电量为3.5kV、静摩擦系数为0.28、浮起量为0.7,此外,具有良好的陶瓷片涂覆性。另外,得到的脱模薄膜示出与实施例7中得到的脱模薄膜同等程度的剥离力,几乎不产生针孔。

[0219] (实施例16)

[0220] 脱模剂使用单末端氨基改性PDMS,除此之外,在表1B所示的条件下,与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。在表1B所示的条件下,与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。得到的脱模薄膜的带电量为3.9kV、静摩擦系数为0.26、浮起量为0.7,具有良好的陶瓷片涂覆性。另外,得到的脱模薄膜示出与实施例7中得到的脱模薄膜同等程度的剥离力,几乎不产生针孔。

[0221] (比较例1)

[0222] 将三聚氰胺系化合物变更为亚氨基型三聚氰胺树脂(SANWA CHEMICAL CO.,LTD.制、商品名:NIKALAC MX-730、重均聚合度2.4)99.5质量份、脱模剂变更为含聚醚改性羟基的PDMS(BYK Japan株式会社制、商品名:BYK-377)0.5质量份,进行涂覆使得膜厚成为1.0μm,除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0223] (比较例2)

[0224] 将三聚氰胺系化合物变更为亚氨基型三聚氰胺树脂(SANWA CHEMICAL CO.,LTD.制、商品名:NIKALAC MX-730、重均聚合度2.4),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0225] (比较例3)

[0226] 将三聚氰胺系化合物和单末端羧基改性PDMS的含量变更为表1所示的量,除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0227] (比较例4)

[0228] 将三聚氰胺系化合物变更为羟甲基型三聚氰胺树脂(SANWA CHEMICAL CO.,LTD.制、商品名:NIKALAC MS-11、重均聚合度1.8),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0229] (比较例5)

[0230] 将三聚氰胺系化合物变更为亚氨基/羟甲基型三聚氰胺树脂(SANWA CHEMICAL CO.,LTD.制、商品名:NIKALAC MS-001、重均聚合度5.7),除此之外与实施例1同样地得到超薄层陶瓷生片制造用脱模薄膜。

[0231] [表1A]

[0232]

	基材薄膜				脱模层										
	种类	厚度(μm)	表面粗糙度Sa(nm)		三聚氰胺系化合物			脱模剂		催化剂		脱模层厚度(μm)	表面形状(nm)		
			表面层A	表面层B	种类	重均聚合度	脱模层中的比例(质量份)	种类	脱模层中的比例(质量份)	种类	相对于三聚氰胺树脂的比例(质量份)		粗糙度Sa	高度P
实施例1	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	28
实施例2	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.5	单末端羧基改性PDMS	0.5	对甲苯磺酸	2	0.5	1	28
实施例3	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99	单末端羧基改性PDMS	1	对甲苯磺酸	2	0.5	1	27
实施例4	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	两末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	25
实施例5	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.9	两末端羧基改性PDMS	0.1	对甲苯磺酸	2	0.5	1	25
实施例6	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	侧链羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	29
实施例7	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	含羧基丙烯酸类有机硅	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	31
实施例8	X1	31	1	28	全醚型	1.5	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	27
实施例9	X1	31	1	28	全醚型	1	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	27
实施例10	X1	31	1	28	全醚型	1.1	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	27
实施例11	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.2	1	28

PDMS :聚二甲基硅氧烷

[0233] [表1B]

[0234]

	脱模层													
	基材薄膜				三聚氰胺系化合物			脱模剂		催化剂		脱模层厚度（μm）	表面形状（nm）	
	种类	厚度（μm）	表面粗糙度Sa（nm）		种类	重均聚合度	脱模层中的比例（质量份）	种类	脱模层中的比例（质量份）	种类	相对于三聚氰胺树脂的比例（质量份）		粗糙度 Sa	高度 P
			表面层A	表面层B										
实施例12	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	1	1	25
实施例13	X2	25	24	24	全醚型	1.3	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	4	49
实施例14	X3	31	1	2	全醚型	1.3	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	26
实施例15	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	28
实施例16	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.7	单末端氨基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	30
比较例1	X1	31	1	28	亚氨基型	2.4	99.5	含聚醚改性羟基PDMS	0.5	对甲苯磺酸	2	1	1	29
比较例2	X1	31	1	28	亚氨基型	2.4	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	25
比较例3	X1	31	1	28	全醚型	1.3	99.97	单末端羧基改性PDMS	0.03	对甲苯磺酸	2	0.5	1	28
比较例4	X1	31	1	28	羟甲基型	1.8	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	29
比较例5	X1	31	1	28	亚氨基/羟甲基型	5.7	99.7	单末端羧基改性PDMS	0.3	对甲苯磺酸	2	0.5	1	32

PDMS：聚二甲基硅氧烷

[0235] [表1C]

[0236]

	物性								
	带电		滑动性	陶瓷生片剥离力		卷曲		涂覆性	针孔
	带电量(kV)	评价	静摩擦系数(-)	(mN/mm)	评价	浮起量(mm)	评价		
实施例1	2.4	◎	0.26	1.1	◎	0.7	◎	○	○
实施例2	1.1	◎	0.19	0.8	◎	0.7	◎	○	○
实施例3	0.8	◎	0.15	0.7	◎	0.7	◎	○	○
实施例4	2.3	◎	0.16	0.9	◎	0.7	◎	○	○
实施例5	2.8	◎	0.28	1.4	◎	0.7	◎	○	○
实施例6	0.5	◎	0.17	0.9	◎	0.7	◎	○	○
实施例7	3.9	○	0.18	1.9	○	0.7	◎	○	△
实施例8	3.2	○	0.24	0.9	◎	0.5	◎	○	○
实施例9	3.3	○	0.25	1	◎	1.5	○	○	○
实施例10	2.3	◎	0.24	1	◎	0.9	◎	○	○
实施例11	1.2	◎	0.29	1.6	○	0.3	◎	○	○
实施例12	4.5	○	0.19	0.6	◎	2.1	○	○	○
实施例13	1.2	◎	0.22	1.1	◎	0.7	◎	○	△
实施例14	3.2	○	0.29	1.1	◎	0.7	◎	○	○
比较例1	9.2	×	0.19	1.6	○	0.4	◎	○	△
比较例2	5.1	×	0.31	- 重剥离而无法测定	×	0.2	◎	○	×
比较例3	7.5	×	0.37	2.8	×	0.7	◎	○	×
比较例4	5.2	×	0.24	1.4	◎	0.4	◎	○	○
比较例5	5.3	×	0.22	2.6	×	0.2	◎	○	×

[0237] 比较例中得到的脱模薄膜的带电量均不在本发明的范围内。因此,示出工序中的极微小的环境异物附着于脱模薄膜上的倾向。

[0238] 产业上的可利用性

[0239] 根据本发明,脱模层表面为高平滑、不仅可以以均匀且较低的力剥离陶瓷生片,而且脱模层不易带电,因此,异物不易附着于薄膜,能够制造而事实上不会发生制造厚度1μm以下的超薄层陶瓷生片时由于异物而引起的不良。