I848100

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I848100 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：109113596 (22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl.： ***C08L33/14 (2006.01)*** ***C08L61/28 (2006.01)***
C08L83/06 (2006.01) ***C09D133/14 (2006.01)***
C09D161/28 (2006.01) ***C09D183/06 (2006.01)***
C09D5/00 (2006.01)

(30)優先權：2019/05/23 日本 2019-096966

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小野澤勇人 ONOZAWA, HAYATO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200940636A TW 201917170A

CN 107849358A

審查人員：林君燕

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 35 頁

(54)名稱

剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物、剝離紙及剝離薄膜

(57)摘要

本發明之課題為提供不管於低溫下硬化的情況、還是於短時間硬化的情況，均可得到剝離性、重複耐久性良好之硬化被膜的剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物。

其解決手段為一種剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其含有

(A)羥值為 140~180mgKOH/g 的含羥基之丙烯酸樹脂；

(B)由全醚型甲基化三聚氰胺樹脂、羥甲基型甲基化三聚氰胺樹脂，及此等之多聚體中選出的樹脂；及

(C)1 分子中具有 2 個以上的可與由(A)成分及(B)成分中選出的 1 種以上之樹脂化學鍵結的官能基之有機聚矽氧烷。

公告本

I848100

【發明摘要】

【中文發明名稱】

剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物、剝離紙及剝離薄膜

【中文】

本發明之課題為提供不管於低溫下硬化的情況、還是於短時間硬化的情況，均可得到剝離性、重複耐久性良好之硬化被膜的剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物。

其解決手段為一種剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其含有

(A)羥值為140~180mgKOH/g的含羥基之丙烯酸樹脂；

(B)由全醚型甲基化三聚氰胺樹脂、羥甲基型甲基化三聚氰胺樹脂，及此等之多聚體中選出的樹脂；及

(C)1分子中具有2個以上的可與由(A)成分及(B)成分中選出的1種以上之樹脂化學鍵結的官能基之有機聚矽氧烷。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物、剝離紙及剝離薄膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，及於基材上具有使該組成物硬化而成的硬化被膜之剝離紙或剝離薄膜。

【先前技術】

【0002】以往，藉由於紙或塑膠等之薄片狀基材的表面塗佈剝離劑，形成硬化被膜，而賦予接著性或對黏著性物質之剝離特性。

【0003】剝離紙及剝離薄膜之用途係多元的，其係有對如標籤或貼紙、膠帶之黏著性物質使用的情況，或使用於陶瓷層或胺基甲酸酯樹脂等之非黏著性物質之成形步驟的情況，依用途而要求不同的性能。

【0004】作為使用於非黏著性物質之成形步驟的例子，可列舉合成皮革製造用之工程紙。合成皮革之製造步驟，係於基材上使剝離劑硬化而形成工程紙，並於該工程紙上塗佈胺基甲酸酯樹脂、氯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚胺基酸樹脂等後乾燥。於該乾燥的樹脂上形成接著層，貼合基布，由工程紙剝離樹脂，藉以製造合成皮革。

【0005】合成皮革係有霧面(消光)型與漆皮(enamel)

(強光澤)型，於漆皮型的合成皮革之製造中，剝離劑被膜之表面狀態會反映於合成皮革，因此對於硬化被膜係要求高的光澤度。又，為了提高合成皮革之生產性，工程紙一般而言係使用複數次。因此，較期望重複使用時剝離性(脫模性)的變化少。

【0006】用以使合成皮革用工程紙之表面具備剝離性之樹脂組成物，已知有聚丙烯系、胺基醇酸樹脂/胺基丙烯酸樹脂系、聚矽氧系之3種為具代表性者。聚丙烯系者，雖重複使用時之剝離性的持久性優良，但於較高溫下的使用有其極限，此時有容易傷及剝離面，又，不適於漆皮型之合成皮革用等之缺點。胺基醇酸樹脂/胺基丙烯酸樹脂系者，雖光澤優良，但缺乏剝離性。聚矽氧系者，雖剝離性優良，但光澤不良，因此不適於漆皮型之合成皮革用。

【0007】作為解決上述問題點者，專利文獻1(日本特開昭56-14550號公報)中，揭示一種工程剝離紙用樹脂組成物，其係由：經1分子中之矽原子所鍵結的有機基之15~50mol%為苯基，剩餘的有機基中至少1個為經羥基取代之有機基的有機聚矽氧烷改質而成之聚矽氧改質丙烯酸樹脂，與聚異氰酸酯化合物所構成。此外，記載了「藉由使用經羥基取代之有機基，可得到耐熱性優良、具有良好光澤，且剝離性佳之工程剝離紙」。

【0008】又，專利文獻2(日本特開昭56-11980號公報)中，揭示一種工程剝離紙用樹脂組成物，其係由：經1分

子中之矽原子所鍵結的有機基之15~50mol%為苯基，剩餘的有機基中至少1個為經羥基取代之有機基的有機聚矽氧烷改質而成之聚矽氧改質醇酸樹脂，與聚異氰酸酯化合物所構成。此外，記載了「即使於使用醇酸樹脂之工程剝離紙中，亦可得到耐熱性優良、具有良好光澤，且剝離性佳之工程剝離紙」。

【0009】專利文獻3(日本特開昭56-14566號公報)中，揭示一種工程剝離紙用樹脂組成物，其係由：經1分子中之矽原子所鍵結的有機基之15~50mol%為苯基，剩餘的有機基中至少1個為經羥基取代之有機基的有機聚矽氧烷改質而成之聚矽氧改質丙烯酸樹脂、烷醇改質胺基樹脂，與酸性觸媒所構成。此外，記載了「藉由酸性觸媒，即使於一併含有丙烯酸樹脂及胺基樹脂之工程剝離紙中，亦可得到耐熱性優良、具有良好光澤，且剝離性佳之工程剝離紙」。

【0010】專利文獻4(日本特開平3-263475號公報)中，揭示一種工程剝離紙用樹脂組成物，其係由：經甲基、苯基及有機基鍵結於矽原子，該有機基之至少1個為經羥基取代之有機基，且矽原子所鍵結的全部取代基之15~50mol%為苯基的有機聚矽氧烷改質而成之聚矽氧改質醇酸樹脂、烷醇改質胺基樹脂，與酸性觸媒所構成。此外，記載了「藉由酸性觸媒，即使於一併含有醇酸樹脂及胺基樹脂之工程剝離紙中，亦可得到耐熱性優良、具有良好光澤，且剝離性佳之工程剝離紙」。

【0011】專利文獻5(日本特開平2-28242號公報)中，揭示一種工程剝離紙用樹脂組成物，其係由：醇酸樹脂或丙烯酸樹脂、1分子中之鍵結於矽原子的有機基之15~50mol%為苯基，剩餘的有機基中至少1個為經羥基取代之有機基的有機聚矽氧烷、烷醇改質胺基樹脂，與酸性觸媒所構成。此外，記載了「以該工程剝離紙用樹脂組成物所得到的工程剝離紙，相較於以往之工程剝離紙，剝離性、耐熱性優良，光澤亦佳」。

【0012】專利文獻6(專利第5282083號公報)中，揭示一種剝離劑組成物，其係由：羥值10~150mgKOH/g，玻璃轉移溫度20~100℃，且重量平均分子量20,000~100,000的含羥基之丙烯酸系樹脂、胺基樹脂，與具有可與前述含羥基之丙烯酸系樹脂及前述胺基樹脂之至少一方的樹脂化學鍵結的官能基之聚矽氧樹脂所構成。此外，記載了「於高溫之剝離性、光澤、表面狀態，及重複耐久性優良」。

【0013】如上所述，胺基醇酸樹脂/胺基丙烯酸樹脂系剝離劑，光澤、耐熱性及剝離性經改良，而得到一定的效果。但是，胺基醇酸樹脂/胺基丙烯酸樹脂系剝離劑，具有硬化慢的缺點，硬化性的改良係必要的。

【0014】作為解決上述問題點者，專利文獻7(日本特開2000-095929號公報)中，揭示一種工程剝離紙用剝離劑組成物，其係由醇酸樹脂、胺基樹脂，及含有與前述醇酸樹脂及前述胺基樹脂具有反應性的官能基之聚矽氧樹脂所構成，且前述胺基樹脂，含有每個三嗪核含有1個以上之

羥甲基的甲基化三聚氰胺樹脂作為主成分，其記載了「剝離性、光澤、表面狀態、重複使用性優良，且可於低溫下硬化乾燥」。

【0015】近年來，為了提高工程紙之生產效率，強烈要求可於低溫下硬化之剝離劑組成物，或可於短時間硬化之剝離劑組成物。若可於低溫下硬化，則可減少生產時所必要之熱量，可提高生產效率。另一方面，若可於短時間硬化，則可加快生產速度，可提高生產效率。因此，若能夠發現可於低溫下硬化，且可於短時間硬化之剝離劑組成物，則可不受到生產效率化所致硬化溫度與硬化時間之變更的影響，提供安定的品質。

【0016】經由探討得知，胺基醇酸樹脂/胺基丙烯酸樹脂系剝離劑，由於賦予脫模性之聚矽氧樹脂的摻合量少，故剝離特性會依可否於表層固定化聚矽氧，而產生變化。此會使剝離特性依於低溫硬化的情況與於短時間硬化的情況，而產生變化，造成品質不安定。但是，以往之剝離劑組成物，尚未發現可兼顧於低溫下的硬化性及於短時間的硬化性之組成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0017】

[專利文獻1]日本特開昭56-14550號公報

[專利文獻2]日本特開昭56-11980號公報

[專利文獻3]日本特開昭56-14566號公報

[專利文獻4]日本特開平3-263475號公報

[專利文獻5]日本特開平2-28242號公報

[專利文獻6]日本專利第5282083號公報

[專利文獻7]日本特開2000-095929號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0018】本發明係有鑑於上述實情而為者，其目的為提供可形成不管於低溫下硬化的情況、還是於短時間硬化的情況，剝離性、重複耐久性均良好的剝離被膜之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，及於基材上具有使該組成物硬化而成之硬化被膜的剝離紙或剝離薄膜。

[用以解決課題之手段]

【0019】本發明者為了達成上述目的而進行深入探討的結果，發現含有(A)羥值為140~180mgKOH/g的含羥基之丙烯酸樹脂、(B)由全醚(full ether)型甲基化三聚氰胺樹脂、羥甲基型甲基化三聚氰胺樹脂，及此等之多聚體中選出的樹脂，及(C)1分子中具有2個以上的可與由(A)成分及(B)成分中選出的1種以上之樹脂化學鍵結的官能基之有機聚矽氧烷之樹脂組成物，不管於低溫下硬化的情況、還是於短時間硬化的情況，均可得到剝離性、重複耐久性良好的硬化被膜，適合作為剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，而完成本發明。

【0020】因此，本發明提供下述之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，及剝離紙或剝離薄膜。

1.一種剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其含有

(A)羥值為140~180mgKOH/g的含羥基之丙烯酸樹脂、

(B)由全醚型甲基化三聚氰胺樹脂、羥甲基型甲基化三聚氰胺樹脂，及此等之多聚體中選出的樹脂，及

(C)1分子中具有2個以上的可與由(A)成分及(B)成分中選出的1種以上之樹脂化學鍵結的官能基之有機聚矽氧烷。

2.如1之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(A)成分之重量平均分子量，為5,000~400,000。

3.如1或2之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(B)成分之摻合量，相對於(A)成分100質量份而言，為10~120質量份。

4.如1~3中任一項之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(B)成分為由全醚型甲基化三聚氰胺樹脂及其多聚體中選出的樹脂。

5.如1~4中任一項之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(C)成分之摻合量，相對於(A)成分100質量份而言，為0.5~20質量份。

6.如1~5中任一項之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(C)成分包含1分子中之矽原子所鍵結的有機基之10~60mol%為苯基的有機聚矽氧烷。

7.如1~6中任一項之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成

物，其進一步含有(D)酸性觸媒。

8.一種剝離紙或剝離薄膜，其具有藉由將如1~7中任一項之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物塗覆於基材後加熱所形成的硬化被膜。

[發明之效果]

【0021】本發明之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，不管於低溫下硬化的情況、還是於短時間硬化的情況，均可形成剝離性、重複耐久性良好的剝離被膜，光澤為以往之剝離劑組成物之同等以上。

【實施方式】

【0022】以下，更詳細說明本發明。以下有將「剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物」僅略稱為「組成物」的情況。

【0023】

[(A)成分]

本發明之(A)成分，為羥值為140~180mgKOH/g的含羥基之丙烯酸樹脂，可1種單獨或適當組合2種以上使用。

【0024】含羥基之丙烯酸樹脂之羥值為140~180mgKOH/g，特佳為141~178mgKOH/g。羥值未達140mgKOH/g時，於短時間硬化的情況之剝離性及重複耐久性變差。另一方面羥值超過180mgKOH/g時，硬化被膜之表面狀態變差，光澤降低。再者，本發明中，含羥基之

丙烯酸樹脂的羥值，係採用根據中和滴定法(JIS K0070)所測定的值。

【0025】本發明中，發現藉由使用羥值為140~180mgKOH/g的含羥基之丙烯酸樹脂作為(A)成分，不管於低溫下硬化的情況、還是於短時間硬化的情況，剝離性、重複耐久性均為良好。雖不拘束於理論，但可認為藉由(C)成分之有機聚矽氧烷於塗覆被膜的表面被固定化，剝離性提高。因此，推測硬化時間越短，有機聚矽氧烷移動至表層之時間越少，在移動至表層之前即於被膜中被固定化，剝離性變差。(A)成分之羥基之量越增加，(A)成分與(C)成分之有機聚矽氧烷的相溶性越差，對表面之移動變得容易進行。因此，可認為即使於短時間之硬化條件，亦可得到有機聚矽氧烷被固定於被膜表面之被膜，顯示優良的剝離性與重複耐久性。

【0026】(A)成分之含羥基之丙烯酸樹脂，只要係具有上述特定羥值的含羥基之丙烯酸樹脂則無特殊限定，較佳使用1分子中具有1個以上的羥基，且1分子中具有1個以上的自由基聚合性基之自由基聚合性單體(A-a)，與1分子中不具有羥基，且1分子中具有1個以上的自由基聚合性基之自由基聚合性單體(A-b)的共聚物。

【0027】此處，(A-a)成分，只要係1分子中具有1個以上的羥基，且1分子中具有1個以上的自由基聚合性基之自由基聚合性單體則無特殊限定，可1種單獨使用亦可混合2種以上使用。自由基聚合性基可列舉丙烯醯基、甲基

丙烯醯基、苯乙烯基、桂皮酸酯基、乙烯基、烯丙基等。

【0028】(A-a)成分，具體而言，例示有(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯、1,4-環己烷二甲醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、將此等經己內酯改質的Placcel F系列((股)Daicel製)等。

【0029】又，(A-b)成分，只要係1分子中不具有羥基，且1分子中具有1個以上的自由基聚合性基之自由基聚合性單體則無特殊限定，可1種單獨或適當組合2種以上使用。自由基聚合性基，可列舉丙烯醯基、甲基丙烯醯基、苯乙烯基、桂皮酸酯基、乙烯基、烯丙基等。

【0030】(A-b)成分，具體而言，例示有苯乙烯、o-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯等之苯乙烯化合物；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸n-丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、(甲基)丙烯酸三氟丙酯、(甲基)丙烯酸全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯等之(甲基)丙烯酸之酯化合物類；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸β-甲基環氧丙酯、(甲基)丙烯酸3,4-環氧基環己基甲酯等之含環氧基之自由基聚合性單體；γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基二甲基甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-甲基丙烯

醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三丁氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三異丙烯氧基矽烷、γ-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯醯氧基甲基三甲氧基矽烷、γ-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、苯乙烯基三甲氧基矽烷、苯乙烯基三乙氧基矽烷、α-甲基苯乙烯基三甲氧基矽烷等之自由基聚合性矽烷化合物；含聚氧化烯基之自由基聚合性單體；甘油(甲基)丙烯酸酯等。

【0031】(A-a)成分與(A-b)成分之聚合比率，係依含羥基之丙烯酸樹脂的羥值而調整。藉由聚合所得之含羥基之丙烯酸樹脂的羥值必需成為140~180mgKOH/g，具體而言，(A-a)成分與(A-b)成分之聚合比率，(A-a)成分與(A-b)成分以莫耳比((A-a)：(A-b))計較佳為1：0.1~1：10、更佳為1：0.3~1：5。(A-a)成分過少或過多，均有合成困難的情況。

【0032】(A-a)成分與(A-b)成分之共聚合，係於過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯、過氧化月桂醯、2-乙基過氧己酸tert-丁酯等之過氧化物類；2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)等之偶氮系化合物等之通常的自由基聚合起始劑之存在下進行，亦可應用溶液聚合法、乳化聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法之任意方法。

再者，聚合起始劑之使用量，相對於(A-a)成分與(A-b)成分之合計100質量份而言，較佳為0.01~10質量份、更佳為0.02~5質量份。

【0033】本發明中，此等之聚合法當中，由於容易將(A)含羥基之丙烯酸樹脂之重量平均分子量調整為最適範圍，故較佳為溶液聚合法。

此時所用的溶劑，可列舉苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮類；乙酸乙酯、乙酸n-丁酯、乙酸異丁酯等之酯類；乙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇等之一元醇類等，可1種單獨或適當組合2種以上使用。

溶劑之使用量，相對於(A-a)成分與(A-b)成分之合計100質量份而言，較佳為10~900質量份、更佳為20~800質量份。

【0034】以溶液聚合法使(A-a)成分與(A-b)成分共聚合時，其聚合條件，較佳為於50~180℃、特別是60~120℃，進行1~15小時、特別是2~10小時。

【0035】(A)成分之重量平均分子量，較佳為5,000~400,000、更佳為10,000~300,000、又更佳為20,000~200,000。重量平均分子量若為上述範圍內，則塗覆性與操作性良好。再者，重量平均分子量，係藉由以四氫呋喃為展開溶劑的凝膠滲透層析(以下略稱為「GPC」)，以聚苯乙烯換算之值。

【0036】

[(B)成分]

(B)成分，為由全醚型甲基化三聚氰胺樹脂、羥甲基型甲基化三聚氰胺樹脂，及此等之多聚體中選出的樹脂，

可1種單獨或適當組合2種以上使用。本發明中之(B)成分，為包含官能基透過3個氮原子而鍵結於三嗪環之周圍的結構者。(B)成分係發揮作為與(A)成分及/或(C)成分反應的交聯劑之角色。

【0037】三聚氰胺樹脂，為使三聚氰胺與甲醛縮合而得的合成樹脂，其係由單體或2聚體以上之多聚體所成的縮合物。於1分子中具有亞胺基、羥甲基或烷氧基甲基作為官能基，依官能基而分類為全醚型、羥甲基型、亞胺基型、羥甲基/亞胺基型。

【0038】又，三聚氰胺樹脂係依烷氧基甲基之種類而區分，烷氧基甲基全部為甲氧基甲基之三聚氰胺樹脂為甲基化三聚氰胺樹脂，烷氧基甲基全部為n-丁氧基甲基之三聚氰胺樹脂為n-丁基化三聚氰胺樹脂，烷氧基甲基中混合有甲氧基甲基及n-丁氧基甲基之三聚氰胺樹脂為甲基化/n-丁基化三聚氰胺樹脂。

【0039】本發明中之(B)成分，由於可得到剝離性與重複耐久性、硬化性優良的硬化被膜，可使用全醚型甲基化三聚氰胺樹脂、羥甲基型甲基化三聚氰胺樹脂，及此等之多聚體，較佳為全醚型甲基化三聚氰胺樹脂及其多聚體。

【0040】本發明中之(B)成分亦可使用市售者，亦可遵照以往公知之方法合成。市售品例如可列舉Cymel 300、Cymel 303LF、Cymel 350、Cymel 370N(以上，Allnex Japan(股)製)、Nikalac MW-30M、Nikalac MW-

30(以上，日本Carbide工業(股)製)等。

【0041】(B)成分之摻合量，相對於(A)成分100質量份而言，較佳為10~120質量份、更佳為15~110質量份、又更佳為20~100質量份。若為上述範圍內，則剝離性及硬化性良好，可得到重複耐久性優良的硬化被膜。

【0042】

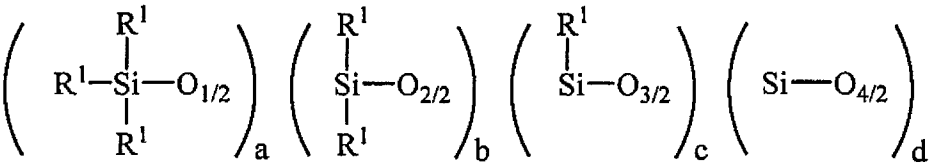
[(C)成分]

本發明之(C)成分，為1分子中具有2個以上，較佳為2~4個的可與由(A)成分及(B)成分中選出的1種以上之樹脂化學鍵結的官能基之有機聚矽氧烷，可1種單獨或適當組合2種以上使用。(C)成分藉由於1分子中具有2個以上的上述可與由(A)成分及(B)成分中選出的1種以上之樹脂化學鍵結的官能基，由於採取形成剝離層之(A)成分及(B)成分，與剝離成分之(C)成分，在剝離層中化學鍵結而得的結構，故可抑制(C)成分對黏著劑層之移動，可防止膠帶保管時之重剝離化或使用時的黏著力之降低。

【0043】如此的官能基，可列舉羥基、胺基、羧基、環氧基、異氰酸酯基等，較佳為羥基、環氧基；更佳為羥基。

【0044】(C)成分之有機聚矽氧烷，於可發揮本發明之作用效果的範圍內，係直鏈狀或分支鏈狀之任意結構均可，較佳為下述平均組成式(1)表示之有機聚矽氧烷。

【化1】



(1)

(式中，R^1係獨立地為碳數1~20之非取代或取代之一價烴基，或具有羥基、胺基、羧基、環氧基或異氰酸酯基的碳數1~20之一價有機基，R^1之至少2個為具有羥基、胺基、羧基、環氧基或異氰酸酯基的碳數1~20之一價有機基。a為2以上之整數、b為1以上之整數、c為0以上之整數、d為0以上之整數，$4 \leqq a+b+c+d \leqq 500$)。

【0045】上述式(1)中，R^1的碳數1~20之非取代或取代之一價烴基，具體而言，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數1~20、較佳為1~6之烷基；環己基等之碳數3~20、較佳為5~8之環烷基；苯基、甲苯基等之碳數6~20、較佳為6~10之芳基；苄基等之碳數7~20、較佳為7~10之芳烷基，或此等之基的碳原子上所鍵結的氫原子之一部分或全部被氟、氯、溴、碘等之鹵素原子等取代之由羥基丙基、1-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等中選擇的碳數1~20、較佳為1~10之經鹵素取代之烷基等。其中就剝離性之觀點，尤更佳為甲基、苯基。

【0046】又，R^1的具有羥基、胺基、羧基、環氧基或異氰酸酯基的碳數1~20之一價有機基，較佳為具有於羥基、胺基、羧基、環氧基或異氰酸酯基，鍵結有可包含氧原子、氮原子、氟原子等之雜原子的碳數1~20、較佳為1~10之二價烴基的結構者。此處，可包含雜原子之二價烴

基，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基等之伸烷基；伸苯基等之伸芳基，或此等之基之2種以上的組合(伸烷基·伸芳基等)、進而於此等之基中存在有氧原子之基等。

如此的一價有機基，具體而言可列舉2-羥基乙基、3-羥基丙基、2,3-二羥基丙基、2-羥基丙基、4-羥基丁基、2-羥基丁基、2-(羥基甲基)丙基、2-羥基戊基、3-羥基-2,2-二甲基丙基、3-羥基戊基、5-羥基戊基、6-羥基己基、2-羥基己基、7-羥基庚基、8-羥基辛基、2-羥基乙氧基、3-[(2-羥基乙基)氧基]丙基、3-[(3-羥基丙基)氧基]丙基等之羥基烷基；$-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_{n1}-OH$(n1為1~8之整數)表示之聚乙二醇基；$-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2CH_2)_{n2}-OH$(n2為1~5之整數)表示之聚丙二醇基；3-胺基丙基、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基、羧基辛基、3-環氧丙氧基丙基、2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-異氰酸酯丙基等。此等之中就硬化性之觀點，尤更佳為羥基烷基、聚乙二醇基、聚丙二醇基。

【0047】再者，上述R^1中，具有羥基、胺基、羧基、環氧基或異氰酸酯基的碳數1~20之一價有機基，係具有2個以上，較佳為2~4個者。

又，上述R^1中，較佳為10~60mol%為芳基、芳烷基；更佳為15~50mol%為芳基、芳烷基。若為上述範圍內，則剝離性變得更良好。

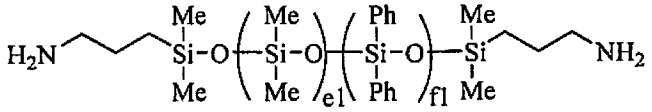
【0048】上述式(1)中之a、b、c、d，係a為2以上之整

數、較佳為2~30之整數，b為1以上之整數、較佳為1~500之整數，c為0以上之整數、較佳為0~10之整數，d為0以上之整數、較佳為0~10之整數，4≦a+b+c+d≦500，較佳為10≦a+b+c+d≦400。

【0049】(C)成分之具體的例子，可列舉以下者，但不限定於此等。再者，下述式中之Me、Ph分別表示甲基、苯基。

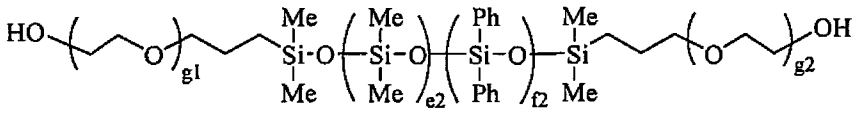
【0050】

【化2】



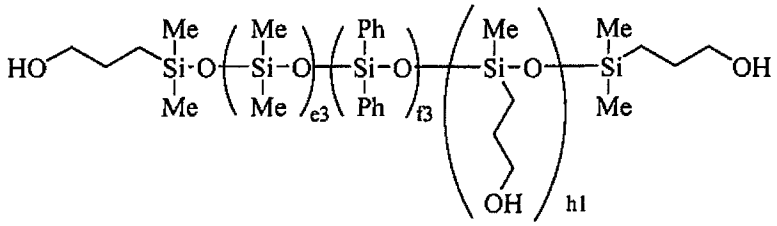
(2≦e1≦450、0≦f1≦300、2≦e1+f1≦498)

【化3】



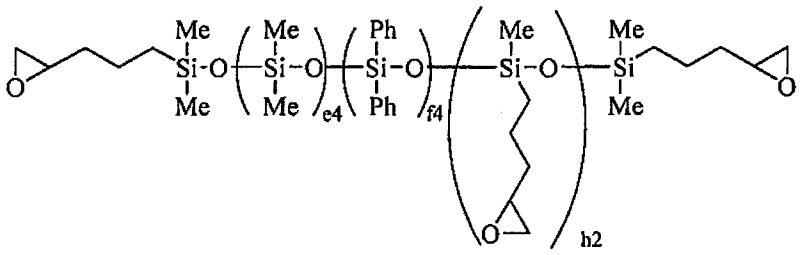
(2≦e2≦450、0≦f2≦300、2≦e2+f2≦498、0≦g1≦5、0≦g2≦5)

【化4】



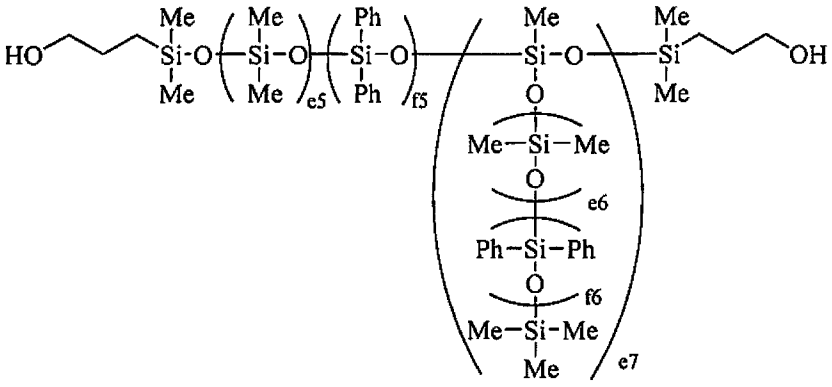
(2≦e3≦450、0≦f3≦300、0≦h1≦2、2≦e3+f3+h1≦498)

【化5】



(2≦e4≦450、0≦f4≦300、0≦h2≦2、2≦e4+f4+h2≦498)

【化6】



(2≦e5≦450、0≦f5≦300、0≦e6≦300、0≦f6≦300、0≦e7≦10、2≦(e5+f5+e6×e7+f6×e7+2×e7)≦498)

【0051】(C)成分之摻合量，相對於(A)成分100質量份而言，較佳為0.5~20質量份、更佳為0.5~10質量份、又更佳為1~8質量份。若為上述範圍內，則可得到剝離性優良的硬化被膜，進而可抑制(C)成分對黏著劑層之移動。

【0052】

[(D)成分]

就促進(A)成分、(B)成分與(C)成分之交聯反應的觀點，本發明之組成物中可使用(D)酸性觸媒。酸性觸媒例如可列舉鹽酸、硫酸、磷酸、硼酸等之無機酸類；由乙酸、單氯乙酸、二氯乙酸、丁酸等之羧酸；苯磺酸、p-甲

苯磺酸、二甲苯磺酸、p-酚磺酸、甲磺酸、乙磺酸等之有機磺酸等中選出的有機酸。此等酸性觸媒可1種單獨或適當組合2種以上使用。

【0053】摻合(D)成分時之摻合量，係促進反應之觸媒量即可，例如，相對於(A)~(C)成分之合計100質量份而言，較佳為0.1~10質量份、更佳為0.5~5質量份。若為上述範圍內，則硬化性優良，硬化被膜之耐久性亦良好。

【0054】

[(E)成分]

本發明之組成物中，可摻合溶劑作為(E)成分。藉由以溶劑稀釋，可得到塗覆作業性之改善、塗覆被膜之厚度或表面完成狀態等塗覆被膜狀態之改善等實用上的優點。

【0055】可使用之溶劑，只要係可進行溶解之化合物則任意之物均可，例如可列舉甲苯、二甲苯等之芳香族烴系化合物；己烷、庚烷、異烷烴等之脂肪族烴系化合物；甲醇、乙醇、1-丁醇等之醇系化合物；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮化合物；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯化合物；二異丙基醚、1,4-二噁烷等之醚化合物等。本發明中，更佳使用由甲苯、二甲苯等之芳香族烴系化合物；己烷、庚烷、異烷烴等之脂肪族烴系化合物；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮化合物；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯化合物；二異丙基醚、1,4-二噁烷等之醚化合物中選出者。此等可1種單獨或適當組合2種以上來摻合。

【0056】摻合(E)成分時之摻合量，相對於(A)成分100質量份而言，較佳為100~20,000質量份、更佳為200~10,000質量份。若為上述範圍內，則塗覆作業性成為良好，可改善被膜之表面狀態。

【0057】

[其他成分]

本發明之組成物中，在不損及本發明之目的之範圍，可進一步添加摻合抗氧化劑、抗靜電劑、調平劑、填充劑、消泡劑、顏料等。

【0058】

[剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物之製造方法]

本發明之組成物之調製，只要將(A)~(C)成分、依需要之(D)成分、(E)成分及任意成分予以混合即可，摻合(D)成分時，就保存安定性方面，較佳為將(A)成分、(B)成分、(C)成分、依需要之(E)成分及任意成分預先均勻混合後，於正要使用前添加(D)成分之方法。混合方法等並無特殊限定，可使用公知之方法。

【0059】

[剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物]

本發明之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物於25℃之黏度，就塗覆作業性之觀點較佳為0.1mPa·s~10Pa·s、更佳為0.2mPa·s~5Pa·s。再者，黏度係藉由B型旋轉黏度計測定。

【0060】

[剝離紙或剝離薄膜(塗覆物)]

本發明提供具有藉由將上述剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物塗覆於基材後加熱所形成的硬化被膜之剝離紙或剝離薄膜。

上述剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物可直接，或進一步以上述(E)成分之溶劑稀釋為適於後述塗覆的黏度之組成物後，使用以缺角輪塗佈器、唇口塗佈器、輥塗佈器、模塗佈器、刀式塗佈器(knife coater)、刮刀塗佈器(blade coater)、桿塗佈器、吻合式塗佈器、凹版塗佈器、線棒塗佈器等所進行的塗覆、網版塗覆、浸漬塗覆、流延塗覆等之塗覆方法，於紙、薄膜等之薄片狀基材之單面或兩面上塗覆0.01~100g/m^{2}後，藉由於50~200℃加熱1~200秒，於基材上形成硬化被膜。

塗覆量較佳為0.01~100g/m^2、更佳為0.03~50g/m^2，乾燥時之溫度較佳為50~200℃、更佳為70~180℃。乾燥時之時間，較佳為1~200秒、更佳為5~90秒。再者，於基材之兩面製作剝離層時，較佳每次於基材之單面進行硬化被膜之形成操作。

【0061】薄片狀基材之例子，可列舉聚乙烯積層紙、玻璃紙、上質紙、牛皮紙、白土塗佈紙、鏡面銅版紙等之各種塗佈紙、YUPO等之合成紙、聚乙烯薄膜、CPP或OPP等之聚丙烯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯薄膜等之聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚乳酸薄膜、多酚薄膜、聚碳酸酯薄膜等。

為了提高此等之基材與剝離層之密著性，亦可使用於基材面進行過電暈處理、蝕刻處理，或電漿處理者。

【0062】本發明之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，相較於以往之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物之硬化條件(例如於100~200℃，10~200秒)而言，不管於低溫下硬化的情況(例如於50~150℃，40~200秒)、於短時間硬化的情況(例如於150~200℃，1~40秒)之何者，均可形成剝離性、重複耐久性良好，且光澤為以往之剝離劑組成物的同等以上之剝離被膜。

[實施例]

【0063】以下顯示合成例、實施例及比較例以具體說明本發明，但本發明不受下述實施例限制。

【0064】

<使用原料>

(A)成分

(A1)

下述合成例1所得到之含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液

[合成例1]

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下裝置之玻璃製反應裝置中，給入乙酸丁酯39.6質量份，加熱至90~100℃後，於氮通氣下花費4小時滴下甲基丙烯酸2-羥

基乙酯19.5質量份(0.15mol)、甲基丙烯酸甲酯6.0質量份(0.06mol)、甲基丙烯酸硬脂酯33.9質量份(0.10mol)、2-乙基過氧己酸tert-丁酯1.1質量份(0.005mol)及乙酸丁酯19.8質量份之混合物。進一步於90~100℃聚合2小時後，添加2-乙基過氧己酸tert-丁酯0.2質量份(0.001mol)，進行2小時聚合，得到含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液。所得到的含羥基之丙烯酸樹脂之羥值為141mgKOH/g。以GPC所得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為40,000。

【0065】

(A2)

下述合成例2所得到之含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液

[合成例2]

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下裝置之玻璃製反應裝置中，給入乙酸丁酯46.1質量份，加熱至90~100℃後，於氮通氣下花費4小時滴下甲基丙烯酸2-羥基乙酯26.0質量份(0.20mol)、甲基丙烯酸甲酯14.0質量份(0.14mol)、苯乙烯29.2質量份(0.28mol)、2-乙基過氧己酸tert-丁酯1.1質量份(0.005mol)及乙酸丁酯23.1質量份之混合物。進一步於90~100℃聚合2小時後，添加2-乙基過氧己酸tert-丁酯0.2質量份(0.001mol)，進行2小時聚合，得到含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液。所得到的含羥基之丙烯酸樹脂之羥值為161mgKOH/g。以GPC所

得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為36,000。

【0066】

(A3)

下述合成例3所得到之含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液

[合成例3]

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下裝置之玻璃製反應裝置中，給入乙酸丁酯33.4質量份，加熱至90~100℃後，於氮通氣下花費4小時滴下甲基丙烯酸2-羥基乙酯20.8質量份(0.16mol)、甲基丙烯酸甲酯15.0質量份(0.15mol)、甲基丙烯酸n-丁酯14.2質量份(0.10mol)、2-乙基過氧己酸tert-丁酯1.1質量份(0.005mol)及乙酸丁酯16.7質量份之混合物。進一步於90~100℃聚合2小時後，添加2-乙基過氧己酸tert-丁酯0.2質量份(0.001mol)，進行2小時聚合，得到含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液。所得到的含羥基之丙烯酸樹脂之羥值為178mgKOH/g。以GPC所得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為44,000。

【0067】

(A4)

下述合成例4所得到之含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液

[合成例4]

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下裝置之玻

璃製反應裝置中，給入乙酸丁酯36.2質量份，加熱至90~100℃後，於氮通氣下花費4小時滴下甲基丙烯酸2-羥基乙酯13.0質量份(0.10mol)、甲基丙烯酸甲酯10.0質量份(0.10mol)、苯乙烯31.2質量份(0.30mol)、2-乙基過氧己酸tert-丁酯1.1質量份(0.005mol)及乙酸丁酯18.1質量份之混合物。進一步於90~100℃聚合2小時後，添加2-乙基過氧己酸tert-丁酯0.2質量份(0.001mol)，進行2小時聚合，得到含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液。所得到的含羥基之丙烯酸樹脂之羥值為104mgKOH/g。以GPC所得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為43,000。

【0068】

(A5)

下述合成例5所得到之含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液

[合成例5]

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下裝置之玻璃製反應裝置中，給入乙酸丁酯45.6質量份，加熱至90~100℃後，於氮通氣下花費4小時滴下甲基丙烯酸2-羥基乙酯19.5質量份(0.15mol)、甲基丙烯酸甲酯15.0質量份(0.15mol)、甲基丙烯酸硬脂酯33.9質量份(0.10mol)、2-乙基過氧己酸tert-丁酯1.1質量份(0.005mol)及乙酸丁酯22.8質量份之混合物。進一步於90~100℃聚合2小時後，添加2-乙基過氧己酸tert-丁酯0.2質量份(0.001mol)，進行2小時聚合，得到含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶

液。所得到的含羥基之丙烯酸樹脂之羥值為121mgKOH/g。以GPC所得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為36,000。

【0069】

(A6)

下述合成例6所得到之含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液

[合成例6]

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下裝置之玻璃製反應裝置中，給入乙酸丁酯37.3質量份，加熱至90~100℃後，於氮通氣下花費4小時滴下甲基丙烯酸2-羥基乙酯26.0質量份(0.20mol)、甲基丙烯酸甲酯20.0質量份(0.20mol)、甲基丙烯酸n-丁酯10.0質量份(0.07mol)、2-乙基過氧己酸tert-丁酯1.1質量份(0.005mol)及乙酸丁酯18.7質量份之混合物。進一步於90~100℃聚合2小時後，添加2-乙基過氧己酸tert-丁酯0.2質量份(0.001mol)，進行2小時聚合，得到含羥基之丙烯酸樹脂之50質量%乙酸丁酯溶液。所得到的含羥基之丙烯酸樹脂之羥值為198mgKOH/g。以GPC所得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為41,000。

【0070】

(A7)

Alukidir J-524-A(DIC(股)製：椰子油改質醇酸樹脂)

【0071】

(B)成分

(B1)

Cymel 303LF(Allnex Japan(股)製：全醚型甲基化三聚氰胺樹脂)

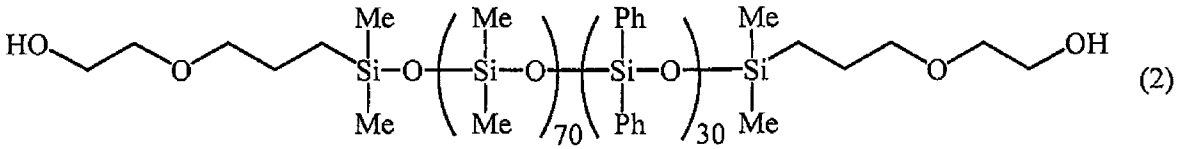
【0072】

(C)成分

(C1)

下述通式(2)表示之有機聚矽氧烷：各矽氧烷單位之鍵結順序不限制於下述者。

【化7】



(2)

(式中，Me為甲基、Ph為苯基)。

【0073】

(D)成分

(D1)

p-甲苯磺酸

【0074】

(E)成分

(E1)

甲苯

【0075】

[實施例1~3、比較例1~4]

使用上述所示之(A)~(E)成分作為原料，由以下順序

調製塗覆用組成物。

將(A)、(B)、(C)成分遵照表1、2之摻合比取至燒瓶中，取(E)成分使(A)~(C)成分成為固體成分40質量%，均勻混合。於所得溶液中添加(D)成分，使相對於(A)~(C)成分之合計100質量份而言，成為2質量%之添加量，藉由攪拌混合而得到塗覆用組成物。於表1、2一併記載將所得組成物藉由B型旋轉黏度計所測定之於25℃之黏度。使用該組成物，以後述方法製作剝離紙。

【0076】

[剝離紙之調製]

於厚度165μm之鏡面銅版紙，將所得之塗覆用組成物藉由棒塗佈器塗佈為塗佈量7.0g/m^2，於130℃之熱風式乾燥機中加熱60秒，及於170℃之熱風式乾燥機中加熱30秒而形成剝離劑層，得到剝離紙。

【0077】

[評估]

使用上述所得到之剝離紙，藉由下述方法，評估「剝離強度」、「表面狀態」、「光澤度」、「重複耐久性」。

【0078】

[剝離強度]

於上述所得到之剝離紙的剝離劑層上，塗佈一液型聚胺基甲酸酯溶液[Crisvon 5516S(大日本油墨化學工業(股)製)]使塗膜厚度成為30μm，於130℃熱處理2分鐘。接著，

於該處理面貼合Nitto 31B膠帶以2kg輥壓接1次來回，於25℃老化20小時後，將試樣切斷為寬3cm，使用拉伸試驗機於180°之角度以剝離速度0.3m/分鐘拉伸貼合膠帶，測定剝離所需之力(gf/30mm)。再者，以於130℃加熱60秒時之剝離力為RA；於170℃加熱30秒時之剝離力為RB。剝離力之數值越小，顯示剝離性越優良。

【0079】

[表面狀態]

以目視評估上述所得到之剝離紙的剝離劑層上之塗膜有無塌凹及有無不均。於130℃硬化之剝離劑層及170℃硬化之剝離劑層兩者均無法確認到塗膜之塌凹及不均存在者為「○」、可確認到塗膜之塌凹及不均存在者為「×」。

【0080】

[光澤度]

使用光澤計(日本電色(股)製、光澤計VG7000)，測定相對於上述所得到之剝離紙之於170℃硬化而得的剝離劑層在角度60°之光澤度。數值越高，顯示光澤越優良。

【0081】

[重複耐久性]

於上述所得到之剝離紙的剝離劑層上，塗佈一液型聚胺基甲酸酯溶液[Crisvon 5516S(DIC(股)製)]，使塗膜之厚度成為30μm，於130℃熱處理2分鐘。接著，於180℃進行2分鐘加熱處理，於處理面貼合Nitto 31B膠帶，以2kg輥壓接1次來回後進行剝離。重複該操作，至剝離劑層被黏住

而無法剝離為止，作為重複使用次數。再者，重複耐久性A表示於130℃、60秒加熱時之使用次數，重複耐久性B表示於170℃、30秒加熱時之使用次數。使用次數越多，重複耐久性越良好。

【0082】此等之結果示於表1、2。再者，表中之數值，針對(A)成分之摻合量係記載包含溶劑或溶液之量，(　)內係記載(A)成分之純成分量。

【0083】

【表1】

組成 (質量份)		實施例 1	實施例 2	實施例 3
(A1)		200 (100)		
(A2)			200 (100)	
(A3)				200 (100)
(B1)		30	45	60
(C1)		5	5	5
(D1)		2.7	3	3.3
(E1)		103	125	148
組成物黏度(mPa･s)		21	15	8
評估				
剝離強度 (gf／30mm)	RA	15	14	13
	RB	18	16	18
表面狀態		○	○	○
光澤度		98	99	98
重複 耐久性	A	10次以上	10次以上	10次以上
	B	10次以上	10次以上	10次以上

【0084】

【表2】

組成 (質量份)		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A4)		200 (100)			
(A5)			200 (100)		
(A6)				200 (100)	
(A7)					167 (100)
(B1)		30	45	60	60
(C1)		5	5	5	5
(D1)		2.7	3	3.3	3.3
(E1)		103	125	148	181
組成物黏度(mPa·s)		20	16	8	4
評估					
剝離強度 (gf／30mm)	RA	40	25	11	16
	RB	60	40	17	55
表面狀態		○	○	×	○
光澤度		98	99	95	99
重複 耐久性	A	6次	9次	10次以上	10次以上
	B	3次	7次	10次以上	2次

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其含有

(A)羥值為140~180mgKOH/g的含羥基之丙烯酸樹脂(但是不包括羥值為140~150mgKOH/g的範圍)；

(B)由全醚(full ether)型甲基化三聚氰胺樹脂、羥甲基型甲基化三聚氰胺樹脂，及此等之多聚體中選出的樹脂；及

(C)1分子中具有2個以上的羥基之有機聚矽氧烷。

【請求項2】如請求項1之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(A)成分之重量平均分子量為5,000~400,000。

【請求項3】如請求項1或2之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(B)成分之摻合量，相對於(A)成分100質量份而言，為10~120質量份。

【請求項4】如請求項1或2之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(B)成分為由全醚型甲基化三聚氰胺樹脂及其多聚體中選出的樹脂。

【請求項5】如請求項1或2之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(C)成分之摻合量，相對於(A)成分100質量份而言，為0.5~20質量份。

【請求項6】如請求項1或2之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物，其中(C)成分包含1分子中之矽原子所鍵結的有機基之10~60mol%為苯基的有機聚矽氧烷。

【請求項7】如請求項1或2之剝離紙或剝離薄膜用樹

脂組成物，其進一步含有(D)酸性觸媒。

【請求項8】一種剝離紙或剝離薄膜，其具有藉由將如請求項1~7中任一項之剝離紙或剝離薄膜用樹脂組成物塗覆於基材後加熱所形成的硬化被膜。