



(21)申請案號：109109934

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : *B32B7/06 (2019.01)**C09D5/20 (2006.01)**C09D171/10 (2006.01)**C09D161/20 (2006.01)**C09D183/04 (2006.01)*

(30)優先權：2019/03/26 日本

2019-059112

(71)申請人：日商琳得科股份有限公司(日本) LINTEC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：黑川敦史 KUROKAWA, ATSUSHI (JP)；遠藤優季 ENDO, YUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 35 頁

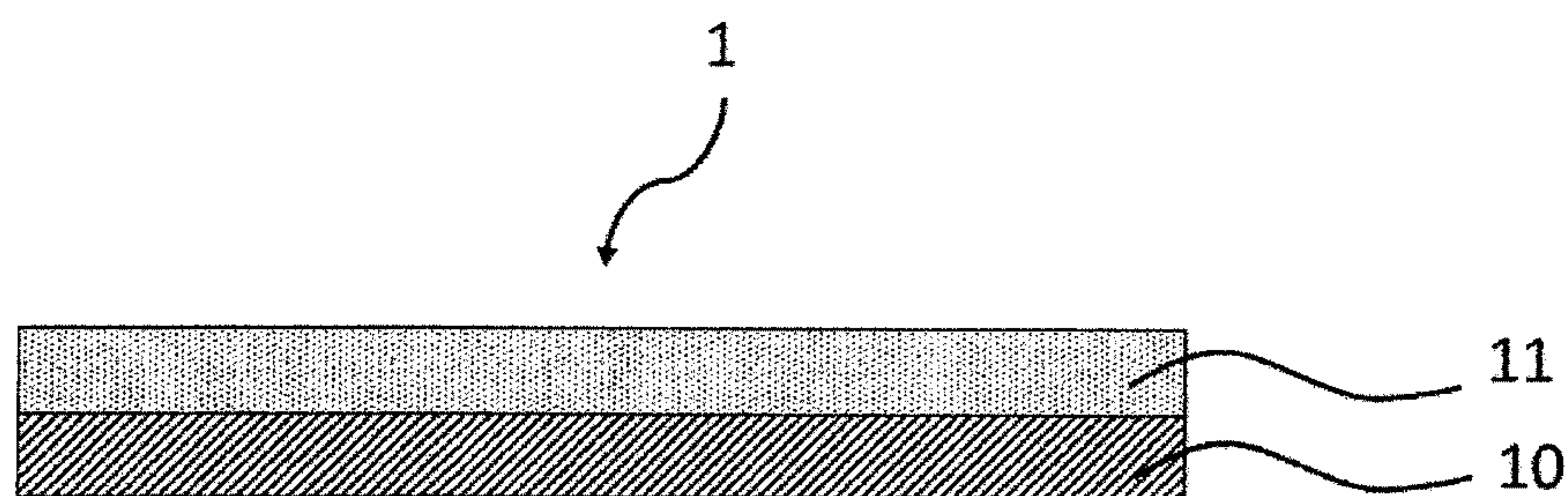
(54)名稱

剝離片

(57)摘要

一種剝離片，其係具有基材及剝離層的剝離片，前述剝離層包含剝離劑組成物的硬化物，該剝離劑組成物包含苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)與具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)。提供一種剝離片，其耐有機溶劑性優異同時可賦予適度的剝離力，且具有耐翹曲性優異之剝離層。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:剝離片

10:基材

11:剝離層

【圖 1】



202100346

【發明摘要】

【中文發明名稱】

剝離片

【中文】

一種剝離片，其係具有基材及剝離層的剝離片，前述剝離層包含剝離劑組成物的硬化物，該剝離劑組成物包含苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)與具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)。提供一種剝離片，其耐有機溶劑性優異同時可賦予適度的剝離力，且具有耐翹曲性優異之剝離層。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1:剝離片

10:基材

11:剝離層

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

剝離片

【技術領域】

【0001】本發明係關於剝離片。

【先前技術】

【0002】一般而言，剝離片，例如，具有紙、塑膠薄膜或聚乙烯層合紙等之基材，與於設置於基材上的剝離層。剝離層，例如，藉由於基材上塗佈包含反應性化合物的剝離劑組成物使其硬化而形成。

剝離片，例如，廣泛使用作為黏著片等所具有之黏著劑層的保護用片材、樹脂片製作用步驟薄膜、陶瓷生胚片成膜用步驟薄膜，及合成皮革製造用步驟薄膜。

【0003】如此之剝離片，常常使用於在其剝離層上塗佈包含有機溶劑之塗佈液，以高溫乾燥塗佈液之層的態樣。在如此之用途中，剝離片之剝離層必須兼具耐溶劑性與耐熱性。近年來，塗佈於剝離片之塗佈劑中，採用各種各樣之成分之情形增加，又，為了塗佈劑之穩定性而使用高極性之有機溶劑或高沸點之有機溶劑之情形變多。因此，對於剝離層變得要求更進一步的有機溶劑耐性。

若為了滿足此要求而提高剝離層之交聯度，則有產生剝離片之翹曲變大，損及剝離片之作業適性或使用剝離片

製造之製品之形狀穩定性的問題。

【0004】例如，專利文獻1中，記載有關於具有由剝離劑組成物形成之剝離層的剝離片，該剝離劑組成物至少含有聚烯烴、1分子中具有3個以上異氰酸酯基的異氰酸酯，及聚烯烴多元醇。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】[專利文獻1] 日本特開2011-52207號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】然而，一般而言，剝離片之剝離力的較佳值，依據應用的用途或層合之對象物的種類而有所不同，例如，為了剝離時之剝離操作容易進行，較低的剝離力為宜。在另一方面，以層合之對象物的保持性(脫落耐性)為優先之情形中剝離力高者方較佳，故亦要求剝離力不極端過低，具有適度之剝離力的剝離片。亦即，要求能設計成可使使用剝離片所製造之製品適合於合乎其利用形態之剝離力的剝離劑組成物。

又，有於剝離片產生翹曲之虞。因此，對於剝離片，在適度之剝離性之外，亦要求剝離片可抑制翹曲(亦即，顯示良好之耐翹曲性)。

【0007】因此，本發明之目的在於提供一種剝離片，

其耐有機溶劑性優異同時可賦予剝離層適度的剝離力，且具有耐翹曲性優異的剝離層。

[解決課題之手段]

【0008】本發明者們，發現具有由包含苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)與具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)之剝離劑組成物所形成之剝離層的剝離片，可解決上述課題。

【0009】即，本發明係關於以下之[1]~[7]。

[1]一種剝離片，其係具有基材及剝離層的剝離片，前述剝離層包含剝離劑組成物的硬化物，該剝離劑組成物包含苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)與具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)。

[2]如上述[1]記載之剝離片，其中前述剝離劑組成物中之苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)的含量，以質量比例計為(A)：(B)=15：85~90：10。

[3]如上述[1]或[2]記載之剝離片，其中前述剝離劑組成物中之具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)的含量，相對於苯氧基樹脂(A)及胺基樹脂(B)之合計100質量份為0.1~10質量份。

[4]如上述[1]~[3]中任一項記載之剝離片，其中苯氧基樹脂(A)之玻璃轉移溫度為60~160℃。

[5]如上述[1]~[4]中任一項記載之剝離片，其中含有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)所含有之交聯性官能基

為羥基。

[6]如上述[1]~[5]中任一項記載之剝離片，其中含有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)，包含選自由聚酯改質含羥基之聚矽氧烷、聚醚改質含羥基之聚矽氧烷，及聚醚酯改質含羥基之聚矽氧烷所成群組中之至少一者。

[7]如上述[1]~[6]中任一項記載之剝離片，其中將黏著劑層貼附於前述剝離層，自該黏著劑層剝離時的剝離力為6,000mN/20mm以下。

[發明效果]

【0010】若依據本發明，可提供一種剝離片，其耐有機溶劑性優異同時可賦予適度的剝離力，且具有耐翹曲性優異的剝離層。

【圖式簡單說明】

【0011】[圖1]本發明之一態樣之剝離片的概略剖面圖。

【實施方式】

【0012】本說明書中，所謂「固體成分」，係指剝離劑組成物所含之成分之中，去除溶劑的成分。

又，本說明書中，自層含有剝離片之對象物，進行該剝離片之剝離操作為止之對象物的保持性亦稱為「脫落耐性」。

又，本說明書中，關於較佳的數值範圍(例如，含量等之範圍)，階段性記載之下限值及上限值，可各自獨立組合。例如，自「較佳為10以上，更佳為30以上，再更佳為40以上，然後，較佳為90以下，更佳為80以下，再更佳為70以下」之記載，作為適合的範圍，可選擇例如「10以上70以下」、「30以上70以下」、「40以上80以下」之組合各自獨立選擇之下限值與上限值的範圍。又，由相同的記載，亦可選擇例如規定僅「40以上」或「70以下」之下限值或上限值的一者的範圍。又，例如，關於自「較佳為10以上90以下，更佳為30以上80以下，再更佳為40以上70以下」、「較佳為10~90，更佳為30~80，再更佳為40~70」之記載可選擇之合適的範圍亦相同。此外，本說明書中，數值範圍之記載中，例如，「10~90」之記載與「10以上90以下」同義。

【0013】

[剝離片之構成]

本發明之剝離片，具有基材與設置該基材上之剝離層。

圖1係顯示本發明之一態樣的剝離片之概略剖面圖。剝離片1具有基材10與於該基材10上設置的剝離層11。剝離層11係剝離劑組成物的硬化物之層，該剝離劑組成物包含苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)作為黏結劑成分，包含具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)作為離型成分。

又，本發明之一態樣中，剝離片可為於基材10之兩面

具有剝離層者(未圖示)。此情形中，只要不損及本發明效果，複數存在之剝離層之中至少一層為剝離層11即可，剝離層11複數存在之情形中，形成各剝離層11之剝離劑組成物的組成，可彼此相同亦可相異。

此外，前述各態樣可為僅由基材10與剝離層11構成之態樣，又，亦可為基材10與剝離層11之間，設置未圖示之易接著層、防靜電層等之其他層。

以下，說明關於構成本發明之剝離片的剝離層與基材。

【0014】

<剝離層>

本發明之剝離片具有之剝離層，係可由剝離劑組成物形成的硬化物之層，該剝離劑組成物包含苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)作為黏結劑成分，包含具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)作為離型成分。

以下，說明關於剝離層之形成材料即剝離劑組成物。

此外，以後之記載中，「剝離劑組成物中之各成分的含量」，亦可視為「由該剝離劑組成物所形成之剝離層中之各成分的含量」。又，該含量，亦可視為由摻合各成分時之摻合量所算出的值。

又，本說明書中，各成分的含量及合計含量以及各成分之比率之值，皆指固體成分換算之值。

【0015】

(剝離劑組成物)

剝離劑組成物，包含苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)作為黏結劑成分，包含具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)作為離型成分。

此外，以後之說明中，將「具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)」簡寫成「聚矽氧化合物(C)」。

【0016】本發明者們，針對使用聚矽氧系剝離劑組成物以外的剝離劑組成物而成之剝離層的配方，為了尋找可解決前述課題之配方進行各種研討。其結果，發現使用滿足前述要件之剝離劑組成物而成之剝離層的配方為有效之配方，終至完成本發明。

【0017】此外，本發明之一態樣中，剝離劑組成物，在不損及本發明效果的範圍內，亦可包含上述之苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)及具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)以外的成分。

【0018】以下，說明關於剝離劑組成物所含之各成分。

【0019】

(苯氧基樹脂(A))

剝離劑組成物包含苯氧基樹脂(A)。剝離劑組成物，藉由與後述之胺基樹脂(B)及具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)一同含有苯氧基樹脂(A)，能可對應廣泛用途地控制剝離力。又，由於苯氧基樹脂於其骨架具有芳香環，故即使不提高交聯度亦可形成剛直的硬化物。因此，可設計兼具耐溶劑性與低翹曲性之剝離劑組成物。

本說明書中，所謂「苯氧基樹脂」，例如，包含雙酚化合物等之酚化合物與表氯醇等之表鹵醇或環氧化合物之反應物的熱可塑性樹脂。

作為苯氧基樹脂(A)，例如，可舉例具有選自由源自雙酚A之結構、源自雙酚F之結構、源自雙酚S之結構、源自雙酚苯乙酮之結構、聯苯酚結構、聯苯結構、三苯基甲烷結構、酚醛清漆結構、萸結構、二環戊二烯結構、降莖烯結構、萘結構、蔥結構、金剛烷結構、萘烯結構、環己烷結構，及三甲基環己烷結構所成群組中之1種以上的結構之苯氧基樹脂。

又，苯氧基樹脂具有之末端官能基，亦可為酚性羥基、環氧基等之任一者的官能基。

【0020】苯氧基樹脂(A)之玻璃轉移溫度(Tg)，由所得之剝離片的耐熱性提升之觀點來看，較佳為60℃以上，更佳為65℃以上，再更佳為70℃以上，進而更佳為80℃以上，特佳為110℃以上，最佳為140℃以上。該玻璃轉移溫度(Tg)之上限值，只要不損及本發明效果雖無特別限制，但例如較佳為160℃。該玻璃轉移溫度(Tg)，例如，藉由後述實施例記載之方法來測定。苯氧基樹脂(A)之玻璃轉移溫度(Tg)，例如，可藉由選擇苯氧基樹脂之主骨架、苯氧基樹脂所含之元素的種類、鍵結於苯氧基樹脂之主骨架之基的種類或結構等來調整。

【0021】又，苯氧基樹脂(A)之數平均分子量(Mn)，較佳為5,000~30,000，更佳為7,000~25,000，再更佳為

9,000~20,000。該數平均分子量(Mn)，係指藉由凝膠滲透色層分析(GPC)所測定之聚苯乙烯換算之值的意思。

苯氧基樹脂(A)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0022】

(胺基樹脂(B))

前述剝離劑組成物包含胺基樹脂(B)。本說明書中，所謂「胺基樹脂」，係指例如藉由三聚氰胺、尿素、苯胺、胍胺等之具有胺基之化合物與甲醛、乙醛等之醛的反應所得之化合物的總稱。

作為胺基樹脂，可舉例三聚氰胺樹脂；脲樹脂(與尿素樹脂相同)；苯胺樹脂；胍胺樹脂；等。在此等之中，由剝離劑組成物之硬化性及所得之剝離層之耐溶劑性提升的觀點來看，以三聚氰胺樹脂較佳。

作為三聚氰胺樹脂，可舉例較佳為選自由羥甲基化三聚氰胺樹脂、亞胺基羥甲基化三聚氰胺樹脂、甲基化三聚氰胺樹脂、乙基化三聚氰胺樹脂、丙基化三聚氰胺樹脂、丁基化三聚氰胺樹脂、己基化三聚氰胺樹脂及辛基化三聚氰胺樹脂所成群組中之1種以上，更佳為選自由羥甲基化三聚氰胺樹脂、亞胺基羥甲基化三聚氰胺樹脂及甲基化三聚氰胺樹脂所成群組中之1種以上。此等其中，由剝離性組成物之低溫硬化性之觀點來看，以甲基化三聚氰胺樹脂更佳。胺基樹脂(B)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【 0023 】

(苯氧基樹脂(A)及胺基樹脂(B)的含量及含有比率)

上述剝離劑組成物中之苯氧基樹脂(A)及胺基化合物(B)之合計含量，由防止剝離劑組成物中之黏結劑成分變得過少之觀點來看，以剝離劑組成物的總量(100質量%)為基準，較佳為70質量%以上，更佳為80質量%以上，再更佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。

【 0024 】 苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)之含有比率(A/B)，以質量比計，較佳為15/85~90/10。A/B若為90/10以下，則藉由胺基樹脂(B)充分地存在，變得容易確保良好之耐溶劑性。又，A/B若為15/85以上，則變得更容易防止推測為起因於過剩的縮合反應之翹曲的產生。由成為更容易防止翹曲之產生的觀點來看，A/B更佳為17/83~85/15，再更佳為20/80~83/17，進而更佳為20/80~80/20。

【 0025 】

(具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C))

本發明中，使用具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)。

本說明書中，所謂「交聯性官能基」，係指與苯氧基樹脂(A)及三聚氰胺化合物(B)進行反應之官能基的意思。

【 0026 】 聚矽氧化合物(C)具有的交聯性官能基，以與苯氧基樹脂(A)及三聚氰胺化合物(B)之關係來選擇。

作為聚矽氧化合物(C)具有的交聯性官能基，可舉例如羥基、羧基、環氧基、胺基、異氰酸酯基、硫醇基，

及乙烯基等。

此等之中，由成為與苯氧基樹脂(A)及三聚氰胺化合物(B)之反應性更良好者之觀點來看，交聯性官能基為羥基較佳。

又，聚矽氧化合物(C)雖只要具有至少1個交聯性官能基即可，但具有2個以上之交聯性官能基較佳。聚矽氧化合物(C)具有2個以上之交聯性官能基時，此等之官能基雖可彼此相同亦可相異，但彼此相同較佳。

【0027】作為具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)，可使用聚矽氧烷之兩末端、單末端或烷基等之側鏈經其他官能基取代而成之改質聚矽氧烷。可舉例較佳為聚矽氧烷之兩末端、單末端或烷基等之側鏈經其他官能基取代而成之聚醚改質含羥基之聚矽氧烷、聚醚酯改質含羥基之聚矽氧烷、聚酯改質含羥基之聚矽氧烷、甲醇改質聚矽氧烷、胺基改質聚矽氧烷、環氧改質聚矽氧烷、羧基改質聚矽氧烷、巯基改質聚矽氧烷等。

可舉例更佳為聚二甲基矽氧烷之兩末端、單末端或側鏈之甲基經其他官能基取代而成之聚醚改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷、聚醚酯改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷、聚酯改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷、甲醇改質聚二甲基矽氧烷、胺基改質聚二甲基矽氧烷、環氧改質聚二甲基矽氧烷、羧基改質聚二甲基矽氧烷、巯基改質聚二甲基矽氧烷等之改質聚二甲基矽氧烷。

由成為與苯氧基樹脂(A)及三聚氰胺化合物(B)之反應

性更良好者之觀點來看，以聚醚改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷、聚醚酯改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷、聚酯改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷、甲醇改質聚二甲基矽氧烷較佳。又，具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0028】作為具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)，可使用市售品，可使用例如商品名「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」(以上，BYK Japan股份有限公司製)，商品名「X-22-4015」、「X-22-3701E」、「X-22-3710」、「X-22-162C」、「X-22-4039」、「KF-6000」、「KF-6001」、「KF-6002」、「KF-6003」(以上，信越化學工業股份有限公司製)等。

【0029】藉由苯氧基樹脂(A)及三聚氰胺化合物(B)之外，另包含具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)，將剝離劑組成物加熱等使其反應時，黏結劑樹脂成分之苯氧基樹脂(A)及三聚氰胺化合物(B)，與聚矽氧化合物(C)之交聯性官能基進行反應，聚矽氧化合物(C)固定於所得之剝離層內。然後，認為藉由固定於剝離層內之聚矽氧化合物(C)的聚矽氧烷骨架部分作為離型成分發揮機能，而賦予剝離層適度的剝離力，同時抑制聚矽氧化合物(C)自剝離層移行至接觸剝離層之其他構件。

【0030】剝離劑組成物中之聚矽氧化合物(C)的含量，相對於苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)之合計100質量份而言，較佳為0.1~10質量份，更佳為0.5~8質量份，再更

佳為0.7~7.5質量份，進而更佳為1.0~5.0質量份。聚矽氧化合物(C)之上述含量，若為0.1質量份以上則變得容易賦予剝離層適度的剝離力，若為10質量份以下則可確實防止聚矽氧自剝離層的移行，同時迴避聚矽氧化合物(C)過度消耗。

【0031】

(酸觸媒)

上述剝離劑組成物亦可進一步包含酸觸媒。藉由使用酸觸媒，提升苯氧基樹脂(A)及胺基樹脂(B)與聚矽氧化合物(C)之交聯反應性，變得更容易提升剝離層之剝離力的經時穩定性。

作為酸觸媒，雖無特別限制，但例如p-甲苯磺酸、甲磺酸，及烷基磷酸酯等之有機系之酸觸媒為適宜。

上述酸觸媒可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

酸觸媒之使用量，相對於苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)之合計量100質量份而言，較佳為0.1~15質量份，更佳為0.5~10質量份，再更佳為1~5質量份。

【0032】

(其他添加劑)

上述剝離劑組成物，視需要，在不損及本發明效果之範圍內，在上述之苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)、具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)，及酸觸媒以外，亦可包含各種之添加劑。

作為如此之添加劑，可舉例例如抗氧化劑、紫外線吸

收劑、無機或有機填料、防靜電劑、界面活性劑、光起始劑、光穩定劑等之各種添加劑。

【 0033 】

(不具有交聯性官能基之聚矽氧化合物)

上述剝離劑組成物，以實質上不含有不具有交聯性官能基之聚矽氧化合物較佳。

這是因為若於電子材料用途使用由包含不具有交聯性官能基之聚矽氧化合物之剝離劑組成物形成之剝離層，則有聚矽氧化合物移行至電子零件，成為電子零件之腐蝕或誤動作的原因之情形。

上述剝離劑組成物中之不具有交聯性官能基之聚矽氧化合物的含量，以剝離劑組成物的總量(100質量%)為基準，較佳為未達5.0質量%，更佳為未達2.0質量%，再更佳為未達1.0質量%，進而更佳為未達0.1質量%，特佳為未達0.01質量%。

【 0034 】

(異氰酸酯化合物)

上述剝離劑組成物，由耐溶劑性之觀點來看，實質上不含有異氰酸酯化合物較佳。

上述剝離劑組成物中之異氰酸酯化合物的含量，以剝離劑組成物的總量(固體成分100質量%)為基準，較佳為未達1.0質量%，更佳為未達0.1質量%，再更佳為未達0.01質量%，進而更佳為未達0.001質量%。

【 0035 】

(稀釋溶劑)

由提升對基材之塗佈性之觀點來看，上述剝離劑組成物，亦可於上述各成分加入稀釋溶劑，做成溶液之形態。

稀釋溶劑，自上述之苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)及具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C) (以下，亦稱為「成分(A)、(B)及(C)」)之溶解性良好的有機溶劑中選擇。

作為如此之有機溶劑，可舉例例如甲苯、二甲苯、庚烷、辛烷、甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇、n-丁醇、乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、環己酮、四氫呋喃等。

此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

此外，作為稀釋溶劑使用之有機溶劑，可直接使用上述之成分(A)、(B)及(C)合成時使用之有機溶劑，為了可均勻地塗佈剝離劑組成物，亦可加入上述成分(A)、(B)及(C)合成時使用的有機溶劑及/或其以外之1種以上的有機溶劑。

【0036】 稀釋溶劑之量，以成為剝離劑組成物塗佈時具有適度之黏度的量之方式來適當地選定即可。具體而言，剝離劑組成物之溶液所含之固體成分濃度，較佳為成為0.1~15質量%，更佳為成為0.2~10質量%，再更佳為成為0.5~5質量%之範圍來調整稀釋溶劑之使用量。

【0037】

<剝離層之厚度>

剝離層之厚度雖無特別限制，但通常為25~1,000nm即可，較佳為50~500nm。剝離層之厚度若為25nm以上，則

可抑制因塗佈量的偏差所致之剝離力的偏差。又，剝離層之厚度若為1,000nm以下，則可使剝離劑組成物之塗佈膜的硬化性成為良好。

剝離層之厚度，例如，藉由後述實施例記載之方法來測定。

【0038】

<基材>

作為本發明之剝離片使用之基材，可舉例例如上質紙、白土塗佈紙、鑄塗紙、牛皮紙等之紙類，於此等之紙類層合聚乙烯樹脂等之熱可塑性樹脂而成之層合紙、合成紙等之紙材片，聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂等之聚烯烴樹脂；聚對酞酸丁二酯樹脂、聚對酞酸乙二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二醇酯樹脂等之聚酯樹脂；聚醚醯亞胺樹脂；乙酸酯樹脂；聚苯乙烯樹脂；氯乙烯樹脂等之合成樹脂之片材等。

基材可為單層，亦可為同種或異種之2層以上的多層。

基材之厚度雖無特別限制，但通常為10~300 μm 即可，較佳為20~200 μm 。基材之厚度若為10~300 μm ，則例如，對使用剝離片而成之黏著片等，可賦予施予印刷、裁斷、貼附等之加工所適合的韌性或強度。

【0039】又，使用合成樹脂作為基材時，於基材之設置剝離層的表面，為了提升基材與剝離層之密著性，可期望藉由氧化法或凹凸化法等之方法施以表面處理。

作為氧化法，可舉例例如電暈放電表面處理、鉻酸表面處理(濕式)、火焰表面處理、熱風表面處理、臭氧/紫外線照射表面處理等。又，作為凹凸化法，可舉例例如噴砂法、溶劑處理法等。此等之表面處理法，雖視基材之種類適當地選定，但一般而言，由效果及操作性之觀點來看，較佳使用電暈放電表面處理法。又，亦可施以底漆處理。

【0040】可於本發明之剝離片之剝離層側的面施予壓花加工等，亦可於剝離片之表面形成凹凸。

又，本發明之剝離片，於基材與剝離層之間，亦可設置易接著層、防靜電層等之其他層。藉由剝離片具備易接著層，可有效地防止剝離層自剝離片脫落。

【0041】易接著層，通常，於基材中之剝離層側之面上塗佈易接著塗層劑而形成。作為易接著塗層劑，可舉例例如聚酯系樹脂、胺甲酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、三聚氰胺系樹脂、含有嘔唑啉基之樹脂、含有碳二亞胺基之樹脂、含有環氧基之樹脂、含有異氰酸酯之樹脂及此等之共聚物，及以天然橡膠或合成橡膠為主成分之塗層劑等。

此等之樹脂，可單獨使用1種，亦可組合相異的2種使用。此外，為了提升易接著塗層劑對於基材表面的塗佈性，及基材與易接著層之密著性，對於基材中塗佈易接著塗層劑的面，亦可進行化學處理、放電處理等之表面處理。

【0042】易接著層之厚度為50nm以上較佳，100nm以上更佳。又，該厚度為5 μ m以下較佳，1 μ m以下更佳。藉

由該厚度為 50nm 以上，可良好地獲得易接著層之效果。又，藉由該厚度為 5 μ m 以下，成為易接著層之與基材相反側之面的滑動性良好者，於易接著層上塗佈剝離劑組成物之作業性變得良好。

【 0043 】

[剝離片之物性]

<剝離力>

一般而言剝離片之剝離力的較佳值，依據應用的用途或層合之對象物的種類而有所不同，或有欲剝離時之剝離操作流暢而低的剝離力較佳之情形，或有為了提高至剝離操作為止之對象物的保持性而高的剝離力較佳之情形。

使用於本發明之剝離片的剝離劑組成物，可對應低剝離力亦可對應高剝離力，可賦予剝離片適當的剝離力。例如，藉由改變成為剝離層所含之硬化物的剝離劑組成物之苯氧基樹脂(A)及胺基樹脂(B)的含有比率，或是改變具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)的含量或種類，可提升耐溶劑性，防止翹曲之產生，同時可將剝離力設定成各樣的值。

上述剝離片顯示之剝離層之剝離力，較佳為 6,000mN/20mm 以下，更佳為 5,500mN/20mm 以下，再更佳為 5,000mN/20mm 以下，又，較佳為 50mN/20mm 以上，更佳為 90mN/20mm 以上，再更佳為 100mN/20mm 以上，進而更佳為 300mN/20mm 以上，特佳為 500mN/20mm 以上。

此外，剝離片之剝離力，由於依據層合的對象物有所

不同，其評估方法，定為依據後述實施例記載之方法來進行者。

【0044】

[剝離片之用途]

本發明之剝離片，可使用作為黏著片等之各種黏著體的保護片，例如，貼附於具備基材與設置於基材一面之黏著劑層的黏著片之黏著劑層側之面來使用。又，亦可使用作為製作各種樹脂片、陶瓷生胚片、合成皮革、各種複合材料等時的步驟薄膜。使用作為步驟薄膜時，於自剝離片剝離將樹脂、陶瓷漿料等於剝離片之剝離層側之面進行流延、塗佈等而形成之各種片材材料的步驟中使用。又，本發明之剝離片，由於剝離層藉由非聚矽氧系剝離劑組成物形成，故亦可適合使用作為電子機器用。例如，於繼電器、各種開關、連接器、馬達、硬碟等之電子零件的製造步驟中，可適合使用作為電子零件組裝時之暫時固定或零件的內容標示等之黏著片用之剝離片。

【0045】

[剝離片之製造方法]

本發明之剝離片，例如，可藉由於基材之至少一面上塗佈剝離劑組成物，進行加熱處理，使苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)及具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)進行反應，形成作為剝離層之硬化物來製造。

剝離劑組成物，如上述，亦可為藉由稀釋溶劑稀釋而成之溶液的形態。

【0046】加熱處理溫度為100~170°C較佳，130~160°C更佳。又，加熱處理時間雖無特別限制，但30秒~5分鐘較佳。

【0047】作為剝離劑組成物之塗佈方法，可舉例例如凹版塗佈法、棒塗佈法、噴霧塗佈法、旋轉塗佈法、氣刀塗佈法、輥塗佈法、刮刀塗佈法、門輥塗佈法、模具塗佈法等。

【0048】剝離劑組成物之塗佈厚度，較佳為所得之剝離層之厚度以成為上述範圍之方式來調整。

[實施例]

【0049】關於本發明，雖藉由以下之實施例具體說明，但本發明不限定於以下之實施例。

【0050】以下之實施例及比較例中之物性值，係藉由以下之方法所測定之值。

【0051】

[剝離層之厚度]

剝離層之厚度，係使用分光橢圓偏光計(J.A. Woollam · Japan股份有限公司製，商品名：分光橢圓偏光儀 2000U)來測定。

【0052】

[玻璃轉移溫度(Tg)]

苯氧基樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)，係使用示差掃描熱量測定裝置(TA Instruments Japan股份有限公司製，製品

名「DSC Q2000」)，自30°C至200°C為止，以升溫速度10°C/分鐘進行升溫來測定。

【0053】

[實施例及比較例]

以下述程序製作實施例1~11及比較例1~3之剝離片。此外，以下之說明中，除非特別提及，「質量份」之值為固體成分換算之值。

【0054】

<實施例1>

作為苯氧基樹脂(A)，使用三菱化學股份有限公司製，製品名：YX7200B35 (Tg：150°C，環氧當量：3,000~16,000)。

作為胺基樹脂(B)，使用甲基化三聚氰胺樹脂(Allnex Japan股份有限公司製，製品名「CYMEL 303LF」)。

作為具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)，使用聚醚改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷(BYK Japan股份有限公司製，製品名BYK-377)。

作為酸觸媒，使用p-甲苯磺酸。此外，p-甲苯磺酸使用甲醇與異丙醇之混合溶劑(質量比=甲醇/異丙醇=41.2/9.4)，以稀釋成固體成分濃度成為50質量%之溶液的狀態使用。

【0055】混合上述之苯氧基樹脂80質量份、上述之甲基化三聚氰胺化合物20質量份、上述之改質聚矽氧樹脂1質量份，與p-甲苯磺酸3.0質量份(固體成分比)得到剝離劑

組成物。

將所得之剝離組成物，使用甲苯、甲基乙基酮及環己酮之混合溶劑(質量比4：5：1)稀釋成固體成分濃度成為4.3質量%，以溶液之形態做成剝離劑組成物之塗佈液。

【0056】將所得之剝離組成物之塗佈液，使用邁耶棒(Meyer bar)，塗佈於厚度50 μm 之聚對酞酸乙二酯薄膜(三菱化學股份有限公司製，製品名：DIAFOILT-100)之單面，形成塗膜。

接著，藉由150 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥1分鐘使該塗膜硬化，形成厚度200nm之剝離層，得到剝離片。

【0057】

<實施例2>

除將聚矽氧化合物(C)之使用量變更成5質量份以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【0058】

<實施例3>

除作為聚矽氧化合物(C)，使用聚醚酯改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷(BYK Japan股份有限公司製，製品名BYK-375)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【0059】

<實施例4>

除作為聚矽氧化合物(C)，使用聚酯改質含有羥基之聚二甲基矽氧烷(BYK Japan股份有限公司製，製品名BYK-370)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0060 】

<實施例 5>

除作為聚矽氧化合物(C)，使用側鏈型甲醇改質聚矽氧油(信越化學工業股份有限公司製，製品名X-22-4039)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0061 】

<實施例 6>

除作為聚矽氧化合物(C)，使用兩末端型甲醇改質聚矽氧油(信越化學工業股份有限公司製，製品名KF-6003)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0062 】

<實施例 7>

除將苯氧基樹脂(A)之使用量變更成50質量份，三聚氰胺樹脂(B)之使用量變更成50質量份以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0063 】

<實施例 8>

除將苯氧基樹脂(A)之使用量變更成20質量份，三聚氰胺樹脂(B)之使用量變更成80質量份以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0064 】

<實施例 9>

除作為苯氧基樹脂(A)，使用DIC股份有限公司製，製品名EXA-123 (T_g：90℃)以外，以與實施例1同樣的方法

得到剝離片。

【 0065】

<實施例 10>

除作為苯氧基樹脂(A)，使用三菱化學股份有限公司製，製品名4275 (T_g：68℃)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0066】

<實施例 11>

除作為苯氧基樹脂(A)，使用三菱化學股份有限公司製，製品名1255HX30 (T_g：85℃)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0067】

<比較例 1>

除未使用聚矽氧化合物(C)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0068】

<比較例 2>

除將三聚氰胺樹脂(B)之使用量變更成100質量份，未使用苯氧基樹脂(A)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。

【 0069】

<比較例 3>

除使用5質量份之苯基改質聚矽氧樹脂(信越化學工業股份有限公司製，製品名KF-54)代替1質量份之具有交聯

性官能基之聚矽氧化合物(C)以外，以與實施例1同樣的方法得到剝離片。上述苯基改質聚矽氧樹脂，實質上不具有交聯性官能基，為非交聯性之聚矽氧化合物。

【0070】關於實施例1~11及比較例1~3之剝離片，實施以下之測定及評估。

【0071】

[剝離力之測定]

於實施例1~11及比較例1~3之剝離片之剝離層上，使用2kg壓輥貼附寬20mm之聚酯黏著膠帶(日東電工股份有限公司，產品編號：No.31B)，製作剝離力測定用之樣本。

自貼附完成經過30分鐘後，藉由將所得之樣本固定於萬能拉伸試驗機(股份有限公司島津製作所製，商品名：Autograph AGS-20NX)，依據JIS K6854：1999，向180°方向以拉伸速度0.3m/分鐘之速度自剝離層將黏著膠帶剝離來測定剝離片之剝離力(mN/20mm)。結果表示於表1。

【0072】

[耐聚矽氧移行性]

於實施例1~11及比較例1~3之剝離片之剝離層上，貼附丙烯酸基黏著膠帶(日東電工股份有限公司製，製品名「31B膠帶」)之黏著面後，於室溫23℃、濕度50%之氛圍下靜置24小時。之後，基於對於將剝離薄膜剝離而露出之黏著膠帶的黏著面，利用X射線光電子分光分析法(XPS)測定之矽原子(Si)、碳原子(C)及氧原子(O)之量(XPS計數)，

依據下述式算出矽原子比率(原子%)，測定聚矽氧之自剝離層向黏著膠帶的移行量。結果表示於表1。

$$\text{矽原子比率(原子\%)} = \left[\frac{\text{(Si元素量)}}{\{ \text{(C元素量)} + \text{(O元素量)} + \text{(Si元素量)} \}} \right] \times 100$$

然後，以下述基準判定剝離層之耐聚矽氧移行性。

A...矽原子比率未達1.00原子%

C...矽原子比率為1.00原子%以上

【0073】

[耐翹曲性]

將實施例1~11及比較例1~3記載之塗佈液，以乾燥後之膜厚成為1 μm 之方式塗佈於上述聚對酞酸乙二酯薄膜之單面。切取10cm見方之試驗片，於120 $^{\circ}\text{C}$ 保存24小時。接著，將此試驗片置於水平之台上，測定該試驗片之四角的浮起，以下述基準評估耐翹曲性。結果表示於表1。

S：浮起之平均未達1mm

A：浮起之平均為1mm以上且未達3mm

B：浮起之平均為3mm以上且未達5mm

C：浮起之平均為5mm以上

【0074】

[耐溶劑性之評估]

於實施例1~11及比較例1~3之剝離片之剝離層上，放置使甲基乙基酮含浸而成之不織布(旭化成股份有限公司製，商品名：BEMCOT)，自上方加上100g荷重擦拭5次。

以目視觀察剝離層表面，剝離層表面若無變化評估為「A」，剝離層表面若因傷痕等白化評估為「C」。結果表示於表1。

【 0075 】

【表1】

	苯氧基樹脂(A)		胺基樹脂(B)		具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)		剝離力 [mN/20mm]	耐聚矽氧 移行性	耐翹曲性	耐溶劑性	
	種類	Tg [°C]	質量份	種類	質量份	種類					質量份
實施例1	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	1786	A	S	A
實施例2	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-377	5	134	A	S	A
實施例3	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-375	1	3235	A	S	A
實施例4	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-370	1	4520	A	S	A
實施例5	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	X-22-4039	1	95	A	S	A
實施例6	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	KF-6003	1	55	A	S	A
實施例7	YX7200B35	150	50	Cymel303LF	50	BYK-377	1	725	A	A	A
實施例8	YX7200B35	150	20	Cymel303LF	80	BYK-377	1	774	A	B	A
實施例9	EXA-123	90	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	1040	A	S	A
實施例10	4275	68	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	875	A	S	A
實施例11	1255HX30	85	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	980	A	S	A
比較例1	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	-	-	7121	A	S	A
比較例2	-	-	-	Cymel303LF	100	BYK-377	1	1194	A	C	A
比較例3	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	KF-54 ^{*1}	5	32	C	S	A

*1: 不具有交聯性官能基之聚矽氧

【 0076 】 由表1可知下述。

具有由具有特定之玻璃轉移溫度的包含苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)與具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)之剝離劑組成物所形成之剝離層的實施例1~11之剝離片，可將剝離力設定成各樣的值，為可對應各種用途者。又，實施例1~11之剝離片耐溶劑性亦優異。進而，實施例1~11之剝離片，依據苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)之含有比例雖有若干的變化，但抑制翹曲的產生。進而又，實施例1~11之剝離片，具有適度的剝離力，同時良好地抑制聚矽氧之移行。

相對於此，具有由不含具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)之剝離劑組成物所形成之剝離層的比較例1之剝離片，剝離力過大，可適用之用途變得極少。又，具有由不含苯氧基樹脂(A)之剝離劑組成物所形成之剝離層的比較例2之剝離片，產生大的翹曲。進而，具有由包含不具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)之剝離劑組成物所形成之剝離層的比較例3之剝離片，很多聚矽氧化合物移行至黏著膠帶。

[產業上之可利用性]

【0077】本發明之剝離片，可使用作為黏著片等之各種黏著體的保護片，又，亦可使用作為製作各種樹脂片、陶瓷生胚片、合成皮革、各種複合材料等時的步驟薄膜。又，本發明之剝離片，剝離層包含剝離劑組成物的硬化物，該剝離劑組成物包含具有交聯性官能基之聚矽氧，可

適當地設定剝離力，耐溶劑性優異，抑制翹曲的發生，進而，可抑制聚矽氧化化合物自剝離層向接觸剝離層之構件移行，故在各種電子機器用之剝離片或電子零件之製造步驟中，亦可適合使用作為電子零件之組裝時的暫時固定或零件之內容標示等之黏著片用之剝離片。

【符號說明】

【0078】

1:剝離片

10:基材

11:剝離層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種剝離片，其係具有基材及剝離層的剝離片，

前述剝離層包含剝離劑組成物的硬化物，該剝離劑組成物包含苯氧基樹脂(A)、胺基樹脂(B)與具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)。

【請求項2】如請求項1之剝離片，其中前述剝離劑組成物中之苯氧基樹脂(A)與胺基樹脂(B)的含量，以質量比例計為(A)：(B)=15：85~90：10。

【請求項3】如請求項1或2之剝離片，其中前述剝離劑組成物中之具有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)的含量，相對於苯氧基樹脂(A)及胺基樹脂(B)之合計100質量份為0.1~10質量份。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之剝離片，其中苯氧基樹脂(A)之玻璃轉移溫度為60~160°C。

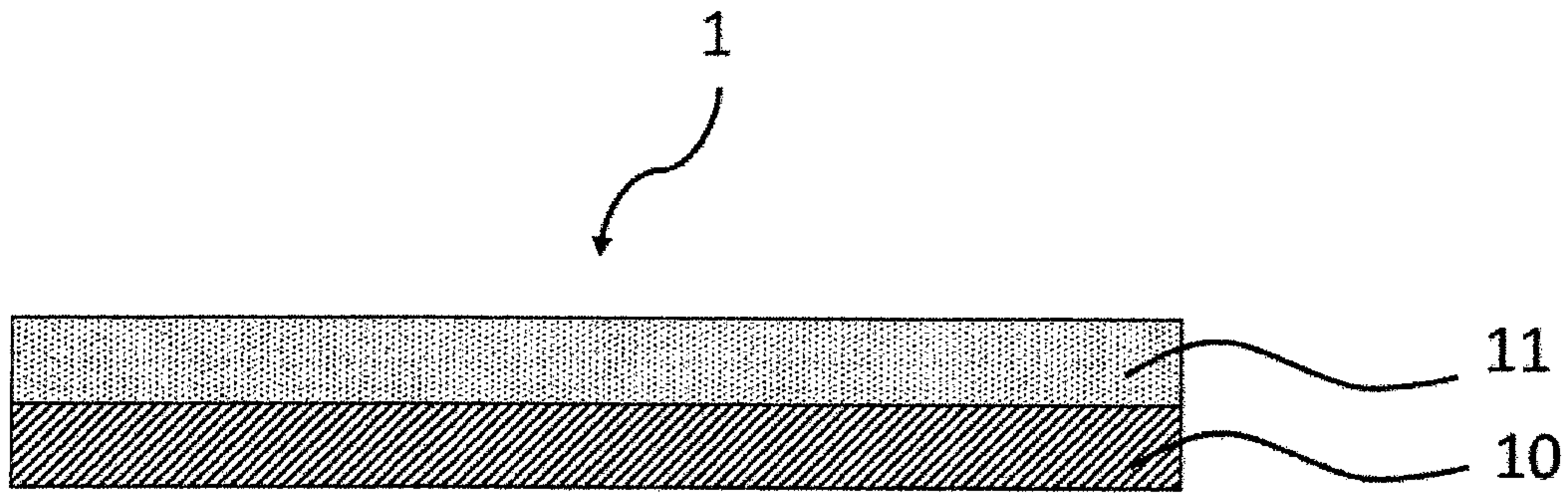
【請求項5】如請求項1~4中任一項之剝離片，其中含有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)所含有之交聯性官能基為羥基。

【請求項6】如請求項1~5中任一項之剝離片，其中含有交聯性官能基之聚矽氧化合物(C)，包含選自由聚酯改質含羥基之聚矽氧烷、聚醚改質含羥基之聚矽氧烷，及聚醚酯改質含羥基之聚矽氧烷所成群組中之至少一者。

【請求項7】如請求項1~6中任一項之剝離片，其中將黏著劑層貼附於前述剝離層，自該黏著劑層剝離時的剝離

力為 6,000mN/20mm 以下。

【發明圖式】



【圖 1】