



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113631376 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

(21) 申请号 202080023464.8

(22) 申请日 2020.03.19

(30) 优先权数据

2019-059112 2019.03.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/012201 2020.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/196222 JA 2020.10.01

(71) 申请人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 黑川敦史 远藤优季

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 王轩

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

C08L 61/20 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

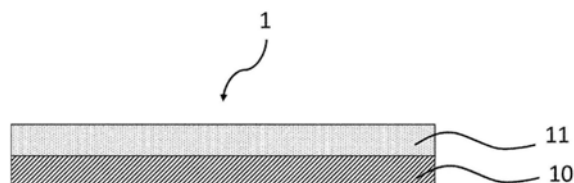
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

剥离片

(57) 摘要

本发明提供具有剥离层及基材的剥离片,其中,所述剥离层包含剥离剂组合物的固化物,所述剥离剂组合物包含苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)及具有交联性官能团的有机硅化合物(C)。该剥离片具有耐有机溶剂性优异、能够赋予适度的剥离力、且抗卷曲性优异的剥离层。



1. 一种剥离片,其为具有基材及剥离层的剥离片,其中,
所述剥离层包含剥离剂组合物的固化物,所述剥离剂组合物包含苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)及具有交联性官能团的有机硅化合物(C)。
2. 根据权利要求1所述的剥离片,其中,所述剥离剂组合物中,苯氧基树脂(A)和氨基树脂(B)的含量以质量比例计为(A):(B)=15:85~90:10。
3. 根据权利要求1或2所述的剥离片,其中,所述剥离剂组合物中,具有交联性官能团的有机硅化合物(C)的含量相对于苯氧基树脂(A)及氨基树脂(B)的合计100质量份为0.1~10质量份。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的剥离片,其中,苯氧基树脂(A)的玻璃化转变温度为60~160℃。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的剥离片,其中,含有交联性官能团的有机硅化合物(C)所含有的交联性官能团为羟基。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的剥离片,其中,含有交联性官能团的有机硅化合物(C)包含选自聚酯改性的含羟基聚硅氧烷、聚醚改性的含羟基聚硅氧烷、及聚醚酯改性的含羟基聚硅氧烷中的至少一种。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的剥离片,其中,将粘合剂层粘贴于所述剥离层,将所述剥离层从该粘合剂层剥离时的剥离力为6000mN/20mm以下。

剥离片

技术领域

[0001] 本发明涉及剥离片

背景技术

[0002] 通常,剥离片例如具有纸、塑料膜或聚乙烯层压纸等基材、以及设置在基材上的剥离层。剥离层例如可以通过在基材上涂布包含反应性化合物的剥离剂组合物并使其固化而形成。

[0003] 剥离片例如被广泛用作粘合片等所具有的粘合剂层的保护用片、树脂片制作用工艺膜、陶瓷生片成膜用工艺膜、以及合成皮革制造用工艺膜等。

[0004] 这样的剥离片经常以在其剥离层上涂布包含有机溶剂的涂布液并在高温下将涂布液的层干燥的方式而使用。在这样的用途中,剥离片的剥离层需要兼具耐溶剂性和耐热性。近些年,在涂布于剥离片的涂布剂中采用各种各样的成分的情况增加,另外,为了涂布剂的稳定性而使用高极性的有机溶剂、高沸点的有机溶剂的情况增加。因此,对于剥离层要求进一步的耐有机溶剂性。

[0005] 在为了应对该需求而提高剥离层的交联度时,剥离片的卷曲增大,有时会发生剥离片的操作适应性、使用剥离片制造的产品形状稳定性受到损害的问题。

[0006] 例如,专利文献1中记载了具有由剥离剂组合物形成的剥离层的剥离片,所述剥离剂组合物至少含有聚烯烃、一个分子中具有三个以上异氰酸酯基的异氰酸酯、以及聚烯烃多元醇。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2011-52207号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,通常剥离片的剥离力的优选的值根据应用的用途、待层叠的对象物的种类而不同,例如,为了使剥离时的剥离操作变得容易而希望更低的剥离力。另一方面,在待层叠的对象物的保持性(抗脱落性)优先的情况下,优选高剥离力,因此要求剥离力不会过低、具有适度的剥离力的剥离片。即,要求设计能够适应与使用剥离片制造的产品使用方式相符合的剥离力的剥离剂组合物。

[0012] 另外,剥离片有发生卷曲的隐患。因此,对于剥离片除了要求适度的剥离性以外,还要求能够抑制剥离片发生卷曲(即,显示出良好的抗卷曲性)。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供具有耐有机溶剂性优越且同时能够对剥离层赋予适度的剥离力、且抗卷曲性优越的剥离层的剥离片。

[0014] 用于解决问题的方法

[0015] 本发明人等发现,具有由包含苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)及具有交联性官能团

的有机硅化合物(C)的剥离剂组合物形成的剥离层的剥离片能够解决上述课题。

[0016] 即,本发明涉及以下的[1]~[7]。

[0017] [1]一种剥离片,其为具有基材及剥离层的剥离片,其中,

[0018] 所述剥离层包含剥离剂组合物的固化物,所述剥离剂组合物包含苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)及具有交联性官能团的有机硅化合物(C)。

[0019] [2]根据上述[1]所述的剥离片,其中,所述剥离剂组合物中,苯氧基树脂(A)和氨基树脂(B)的含量以质量比例计为(A):(B)=15:85~90:10。

[0020] [3]根据上述[1]或[2]所述的剥离片,其中,所述剥离剂组合物中,具有交联性官能团的有机硅化合物(C)的含量相对于苯氧基树脂(A)及氨基树脂(B)的合计100质量份为0.1~10质量份。

[0021] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的剥离片,其中,苯氧基树脂(A)的玻璃化转变温度为60~160℃。

[0022] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的剥离片,其中,含有交联性官能团的有机硅化合物(C)所含有的交联性官能团为羟基。

[0023] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的剥离片,其中,含有交联性官能团的有机硅化合物(C)包含选自聚酯改性的含羟基聚硅氧烷、聚醚改性的含羟基聚硅氧烷、及聚醚酯改性的含羟基聚硅氧烷中的至少一种。

[0024] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的剥离片,其中,将粘合剂层粘贴于所述剥离层,将所述剥离层从该粘合剂层剥离时的剥离力为6000mN/20mm以下。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,能够提供具有耐有机溶剂性优异、能够赋予适度的剥离力、且抗卷曲性也优异的剥离层的剥离片。

附图说明

[0027] 图1是本发明的一个方式的剥离片的剖面示意图。

[0028] 符号说明

[0029] 1 剥离片

[0030] 10 基材

[0031] 11 剥离层

具体实施方式

[0032] 在本说明书中“固体成分”是指剥离剂组合物所包含的成分中除去溶剂以外的成分。

[0033] 另外,在本说明书中,将从层叠剥离片而成的对象物上进行该剥离片的剥离操作为止的对象物的保持性也称为“抗脱落性”。

[0034] 另外,在本说明书中,对于优选的数值范围(例如,含量等的范围),阶段性地记载的下限值及上限值可以各自独立地进行组合。例如,根据“优选为10以上,更优选为30以上,进一步优选为40以上,并且,优选为90以下,更优选为80以下,进一步优选为70以下”这样的记载,作为优选范围,可以选择例如“10以上且70以下”、“30以上且70以下”、“40以上且80以

下”这样的将各自独立选择的下限值与上限值组合而成的范围。另外,根据同样的记载,也可以单独地选择例如“40以上”或“70以下”这样的限定了下限值或上限值之一的范围。另外,对于根据例如“优选为10以上且90以下,更优选为30以上且80以下,进一步优选为40以上且70以下”、“优选为10~90,更优选为30~80,进一步优选为40~70”这样的记载而能够选择的优选范围也是相同的。需要说明的是,在本说明书中,在数值范围的记载中,例如,“10~90”这样的记载与“10以上且90以下”的含义相同。

[0035] [剥离片的构成]

[0036] 本发明的剥离片具有基材和设置在该基材上的剥离层。

[0037] 图1是示出本发明的一个方式的剥离片的剖面示意图。剥离片1具有基材10和设置在该基材10上的剥离层11。剥离层11是包含苯氧基树脂(A)和氨基树脂(B)作为粘合剂成分、且包含具有交联性官能团的有机硅化合物(C)作为脱模成分的剥离剂组合物的固化物的层。

[0038] 另外,在本发明的一个方式中,剥离片也可以在基材10的两面具有剥离层(未图示)。此时,只要不损害本发明的效果,多个存在的剥离层中的至少一层为剥离层11即可,在存在多个剥离层11的情况下,形成各个剥离层11的剥离剂组合物的组成相互之间可以相同也可以不同。

[0039] 需要说明的是,上述各方式可以为仅由基材10和剥离层11形成的方式,另外,在基材10与剥离层11之间还可以设置未图示的易粘接层、抗静电层等其它的层。

[0040] 以下,对构成本发明的剥离片的剥离层和基材进行说明。

[0041] <剥离层>

[0042] 本发明的剥离片所具有的剥离层是由包含苯氧基树脂(A)和氨基树脂(B)作为粘合剂成分、且包含具有交联性官能团的有机硅化合物(C)作为脱模成分的剥离剂组合物所能够形成的固化物的层。

[0043] 以下,对作为剥离层的形成材料的剥离剂组合物进行说明。

[0044] 需要说明的是,在以下的记载中,“剥离剂组合物中的各成分的含量”也可以视为“由该剥离剂组合物形成的剥离层中的各成分的含量”。另外,该含量也可以视为根据配合各成分时的配合量而计算出的值。

[0045] 另外,在本说明书中,各成分的含量、总含量及各成分的比例的值均为换算成固体成分的值。

[0046] (剥离剂组合物)

[0047] 剥离剂组合物包含苯氧基树脂(A)和氨基树脂(B)作为粘合剂成分、且包含具有交联性官能团的有机硅化合物(C)作为脱模成分。

[0048] 需要说明的是,在以下的说明中,有时也将“具有交联性官能团的有机硅化合物(C)”简写为“有机硅化合物(C)”。

[0049] 本发明人等为了找出能够解决上述课题的配方,对使用有机硅类剥离剂组合物以外的剥离剂组合物的剥离层的配方进行了各种研究。结果发现使用满足上述条件的剥离剂组合物的剥离层配方是有效的配方,从而完成了本发明。

[0050] 需要说明的是,在本发明的一个方式中,在不损害本发明效果的范围内,剥离剂组合物还可以包含除上述的苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)及具有交联性官能团的有机硅化合

物(C)以外的成分。

[0051] 以下,对于剥离剂组合物中包含的各个成分进行说明。

[0052] (苯氧基树脂(A))

[0053] 剥离剂组合物包含苯氧基树脂(A)。通过使剥离剂组合物在含有后述的氨基树脂(B)及具有交联性官能团的有机硅化合物(C)的同时还含有苯氧基树脂(A),可以控制剥离力使其能够应对广泛的用途。另外,由于苯氧基树脂在其骨架中具有芳香环,因此即使不提高交联度也能够形成刚直的固化物。因此,能够设计兼具耐溶剂性和低卷曲性的剥离剂组合物。

[0054] 在本说明书中,“苯氧基树脂”例如包含作为双酚化合物等酚化合物与环氧氯丙烷等环氧卤丙烷或环氧化合物的反应产物的热塑性树脂。

[0055] 作为苯氧基树脂(A),可列举例如具有选自双酚A衍生的结构、双酚F衍生的结构、双酚S衍生的结构、双酚苯乙酮衍生的结构、联苯二酚结构、联苯结构、三苯甲烷结构、线型酚醛清漆(Novolac)结构、茛结构、双环戊二烯结构、降冰片烯结构、萘结构、蒽结构、金刚烷结构、萘烯结构、环己烷结构及三甲基环己烷结构中的一种以上结构的苯氧基树脂。

[0056] 另外,苯氧基树脂所具有的末端官能团可以为酚羟基、环氧基等任意的官能团。

[0057] 从提高得到的剥离片的耐热性的观点出发,苯氧基树脂(A)的玻璃化转变温度(T_g)优选为60℃以上,更优选为65℃以上,进一步优选为70℃以上,更进一步优选为80℃以上,特别优选为110℃以上,最优选为140℃以上。该玻璃化转变温度(T_g)的上限值只要不损害本发明的效果即可,没有特别限制,例如优选为160℃。该玻璃化转变温度(T_g)例如可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。苯氧基树脂(A)的玻璃化转变温度(T_g)例如可以通过选择苯氧基树脂的主骨架、苯氧基树脂所包含的元素种类、与苯氧基树脂的主骨架结合的基团的种类、结构等而进行调整。

[0058] 另外,苯氧基树脂(A)的数均分子量(M_n)优选为5000~30000,更优选为7000~25000,进一步优选为9000~20000。该数均分子量(M_n)是指通过凝胶渗透色谱(GPC)所测定的换算为聚苯乙烯的值。

[0059] 苯氧基树脂(A)可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0060] (氨基树脂(B))

[0061] 上述剥离剂组合物包含氨基树脂(B)。在本说明书中,“氨基树脂”是指例如通过三聚氰胺、尿素、苯胺、胍胺等具有氨基的化合物与甲醛、乙醛等醛类的反应而得到的化合物的总称。

[0062] 作为氨基树脂,可列举例如:三聚氰胺树脂、尿素树脂、苯胺树脂、胍胺树脂等。其中,从提高剥离剂组合物的固化性及剥离层的耐溶剂性的观点出发,优选为三聚氰胺树脂。

[0063] 作为三聚氰胺树脂,可优选举出选自羟甲基化三聚氰胺树脂、亚氨基羟甲基化三聚氰胺树脂、甲基化三聚氰胺树脂、乙基化三聚氰胺树脂、丙基化三聚氰胺树脂、丁基化三聚氰胺树脂、己基化三聚氰胺树脂及辛基化三聚氰胺树脂中的一种以上,更优选举出选自羟甲基化三聚氰胺树脂、亚氨基羟甲基化三聚氰胺树脂及甲基化三聚氰胺树脂中的一种以上。其中,从剥离性组合物的低温固化性的观点出发,进一步优选为甲基化三聚氰胺树脂。氨基树脂(B)可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0064] (苯氧基树脂(A)及氨基树脂(B)的含量及含有比率)

[0065] 从防止剥离剂组合物中的粘合剂成分过少的观点出发,以剥离剂组合物的总量(100质量%)基准计,上述剥离剂组合物中苯氧基树脂(A)及氨基化合物(B)的总含量优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上。

[0066] 苯氧基树脂(A)与氨基树脂(B)的含有比率(A/B)以质量比计优选为15/85~90/10。A/B为90/10以下时,由于氨基树脂(B)充分存在,因此容易确保良好的耐溶剂性。另外,A/B为15/85以上时,更容易防止推测由过度的缩合反应所导致的卷曲的产生。从更容易防止发生卷曲的观点出发,A/B更优选为17/83~85/15,进一步优选为20/80~83/17,更进一步优选为20/80~80/20。

[0067] (具有交联性官能团的有机硅化合物(C))

[0068] 在本发明中,使用具有交联性官能团的有机硅化合物(C)。

[0069] 在本说明书中,“交联性官能团”是指与苯氧基树脂(A)及三聚氰胺化合物(B)发生反应的官能团。

[0070] 有机硅化合物(C)所具有的交联性官能团可以根据与苯氧基树脂(A)及三聚氰胺化合物(B)的关系而选择。

[0071] 作为有机硅化合物(C)所具有的交联性官能团,可列举例如羟基、羧基、环氧基、环氧基、氨基、异氰酸酯基、硫醇基、以及乙烯基等。

[0072] 其中,从与苯氧基树脂(A)及三聚氰胺化合物(B)的反应性更好的观点出发,交联性官能团优选为羟基。

[0073] 另外,有机硅化合物(C)具有至少一个交联性官能团即可,优选具有两个以上的交联性官能团。在有机硅化合物(C)具有两个以上交联性官能团的情况下,这些官能团相互之间可以相同也可以不同,优选相互相同。

[0074] 作为具有交联性官能团的有机硅化合物(C),可以使用将聚硅氧烷的两个末端、一个末端或烷基等侧链用其它官能团进行了取代的改性聚硅氧烷。优选可以列举将聚硅氧烷的两个末端、一个末端或烷基等侧链用其它官能团进行了取代的、聚醚改性含羟基聚硅氧烷、聚醚酯改性含羟基聚硅氧烷、聚酯改性含羟基聚硅氧烷、甲醇改性聚硅氧烷、氨基改性聚硅氧烷、环氧改性聚硅氧烷、羧基改性聚硅氧烷、巯基改性聚硅氧烷等。

[0075] 更优选可以列举将聚二甲基硅氧烷的两个末端、一个末端或侧链的甲基用其它官能团进行了取代的、聚醚改性含羟基聚二甲基硅氧烷、聚醚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷、聚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷、甲醇改性聚二甲基硅氧烷、氨基改性聚二甲基硅氧烷、环氧改性聚二甲基硅氧烷、羧基改性聚二甲基硅氧烷、巯基改性聚二甲基硅氧烷等改性聚二甲基硅氧烷。

[0076] 从与苯氧基树脂(A)及三聚氰胺化合物(B)的反应性更好的观点出发,优选为聚醚改性含羟基聚二甲基硅氧烷、聚醚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷、聚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷、甲醇改性聚二甲基硅氧烷。另外,具有交联性官能团的有机硅化合物(C)可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0077] 作为具有交联性官能团的有机硅化合物(C),可以使用市售品,例如可以使用商品名“BYK-370”、“BYK-375”、“BYK-377”(以上由YK-Chemie Japan公司制造)、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” (以上由信越化学工业株式会社制造) 等。

[0078] 通过在苯氧基树脂 (A) 及三聚氰胺化合物 (B) 以外还包含具有交联性官能团的有机硅化合物 (C), 在对剥离剂组合物进行加热等而使其反应时, 作为粘合剂树脂成分的苯氧基树脂 (A) 及三聚氰胺化合物 (B) 与有机硅化合物 (C) 的交联性官能团反应, 有机硅化合物 (C) 被固定在得到的剥离层内。因此可以认为, 通过被固定在剥离层内的有机硅化合物 (C) 的聚硅氧烷骨架部分作为脱模成分而发挥作用, 从而能够在对剥离层赋予适度的剥离力的同时, 抑制有机硅化合物 (C) 从剥离层向与剥离层接触的其它构件的转移。

[0079] 相对于苯氧基树脂 (A) 与氨基树脂 (B) 的总计100质量份, 剥离剂组合物中的有机硅化合物 (C) 的含量优选为0.1~10质量份, 更优选为0.5~8质量份, 进一步优选为0.7~7.5质量份, 更进一步优选为1.0~5.0质量份。有机硅化合物 (C) 的上述含量为0.1质量份以上时, 易于对剥离层赋予适度的剥离力, 为10质量份以下时, 能够可靠地防止有机硅从剥离层的转移, 并且避免有机硅化合物 (C) 的过度消耗。

[0080] (酸催化剂)

[0081] 上述剥离剂组合物还可以进一步包含酸催化剂。通过使用酸催化剂, 能够提高苯氧基树脂 (A) 及氨基树脂 (B) 与有机硅化合物 (C) 的交联反应性, 易于进一步提高剥离层的剥离力的经时稳定性。

[0082] 作为酸催化剂, 没有特别限制, 例如, 对甲苯磺酸、甲磺酸、以及烷基磷酸酯等有机类的酸催化剂是适宜的。

[0083] 上述酸催化剂可以单独使用, 也可以组合两种以上使用。

[0084] 相对于苯氧基树脂 (A) 和氨基树脂 (B) 的总量100质量份, 酸催化剂的用量优选为0.1~15质量份, 更优选为0.5~10质量份, 进一步优选为1~5质量份。

[0085] (其它添加剂)

[0086] 不损害本发明效果的范围内, 上述添加剂组合物可以根据需要包含除了上述的苯氧基树脂 (A)、氨基树脂 (B)、具有交联性官能团的有机硅化合物 (C)、以及酸催化剂以外的各种添加剂。

[0087] 作为这样的添加剂, 可列举例如抗氧剂、紫外线吸收剂、无机或有机填料、抗静电剂、表面活性剂、光引发剂、光稳定剂等各种添加剂。

[0088] (不具有交联性官能团的有机硅化合物)

[0089] 上述剥离剂组合物优选实质上不含不具有交联性官能团的有机硅化合物。

[0090] 这是由于, 在将具有包含不具有交联性官能团的有机硅化合物的剥离剂组合物所形成的剥离层的剥离片用于电子材料用途时, 有时有机硅化合物会转移至电子部件而成为电子部件的腐蚀、误动作的原因。

[0091] 以剥离剂组合物的总量 (100质量%) 基准计, 上述剥离剂组合物中的不具有交联性官能团的有机硅化合物的含量优选低于5.0质量%, 更优选低于2.0质量%, 进一步优选低于1.0质量%, 更进一步优选低于0.1质量%, 特别优选低于0.01质量%。

[0092] (异氰酸酯化合物)

[0093] 从耐溶剂性的观点出发, 上述剥离剂组合物优选实质上不含异氰酸酯化合物。

[0094] 以剥离剂组合物的总量 (固体成分100质量%) 基准计, 上述剥离剂组合物中的异氰酸酯化合物的含量优选为小于1.0质量%, 更优选为小于0.1质量%, 进一步优选为小于

0.01质量%，更进一步优选为小于0.001质量%。

[0095] (稀释溶剂)

[0096] 从提高对基材的涂布性的观点出发，上述剥离剂组合物还可以在上述的各成分中添加稀释溶剂而制成溶液的形态。

[0097] 稀释溶剂可以在上述的苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)、以及具有交联性官能团的有机硅化合物(C) (以下有时也称为“成分(A)、(B)及(C)”)的溶解性为良好的有机溶剂中选择。

[0098] 作为这样的有机溶剂，可列举例如甲苯、二甲苯、庚烷、辛烷、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、正丁醇、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮、环己酮、四氢呋喃等。

[0099] 这些可以单独使用，也可以组合两种以上使用。

[0100] 需要说明的是，作为稀释溶剂而使用的有机溶剂可以直接采用在上述的成分(A)、(B)及(C)的合成时所使用的有机溶剂，也可以以能够均匀地涂布剥离剂组合物的方式加入上述的成分(A)、(B)及(C)的合成时所使用的有机溶剂和/或除其以外的一种以上有机溶剂。

[0101] 稀释溶剂的量可以适当选择，以便达到涂布剥离剂组合物时具有适度的粘度的量。具体而言，可以调整稀释溶剂的用量，使得剥离剂组合物的溶液中包含的固体成分浓度优选为0.1~15质量%的范围，更优选为0.2~10质量%的范围，进一步优选为0.5~5质量%的范围。

[0102] <剥离层的厚度>

[0103] 剥离层的厚度没有特别限制，通常可以为25~1000nm，优选为50~500nm。剥离层的厚度为25nm以上时，能够抑制涂布量的不均所导致的剥离力的偏差。另外，剥离层的厚度为1000nm以下时，能够使剥离剂组合物的涂布膜的固化性变得良好。

[0104] 剥离层的厚度例如可通过后述的实施例中记载的方法测定。

[0105] <基材>

[0106] 作为本发明的剥离片所使用的基材，可列举例如全化浆纸、粘土涂布纸、铸涂纸、牛皮纸等纸类、在这些纸类上层压聚乙烯树脂等热塑性树脂而成的层压纸、合成纸等纸材料片、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃树脂；聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂等聚酯树脂；聚醚酰亚胺树脂；乙酸酯树脂；聚苯乙烯树脂；氯乙烯树脂等合成树脂的片等。

[0107] 基材可以为单层，也可以为相同种类或不同种类的2层以上的多层。

[0108] 基材的厚度没有特别限制，通常可以为10~300 μm ，优选为20~200 μm 。基材的厚度为10~300 μm 时，例如能够对使用了剥离片的粘合片等赋予适于实施印刷、裁切、粘贴等加工的刚性、强度。

[0109] 另外，在使用了合成树脂作为基材的情况下，为了提高基材与剥离层的密合性，可以根据希望通过氧化法、凹凸化法等方法对基材的设置剥离层的表面实施表面处理。

[0110] 作为氧化法，可列举例如电晕放电表面处理、铬酸表面处理(湿法)、火焰表面处理、热风表面处理、臭氧/紫外线照射表面处理等。另外，作为凹凸化法，可列举例如喷砂法、溶剂处理法等。这些表面处理法可根据基材的种类而适当选择，通常，从效果及操作性的观点出发，优选使用电晕放电表面处理法。另外，还可以实施底涂处理。

[0111] 可以对本发明的剥离片的剥离层侧的表面实施压花加工等而在剥离片的表面形成凹凸。

[0112] 另外,本发明的剥离片还可以在基材与剥离层之间设置易粘接层、抗静电层等其它层。通过使剥离片具备易粘接层,能够有效地防止剥离层从剥离片上脱落。

[0113] 易粘接层通常可在基材的剥离层侧的表面上涂布易粘接涂布剂而形成。作为易粘接涂布剂,可列举例如以聚酯类树脂、氨基甲酸酯类树脂、丙烯酸类树脂、三聚氰胺类树脂、含噁唑啉基的树脂、含碳二亚胺基的树脂、含环氧基的树脂、含异氰酸酯的树脂及它们的共聚物、以及天然橡胶、合成橡胶作为主成分的涂布剂等。

[0114] 这些树脂可以单独使用一种,也可以组合使用不同的两种。需要说明的是,为了提高易粘接涂布剂对基材表面的涂布性、以及基材与易粘接层的密合性,还可以对基材的待涂布易粘接涂布剂的表面进行化学处理、放电处理等表面处理。

[0115] 易粘接层的厚度优选为50nm以上,更优选为100nm以上。另外,该厚度优选为5 μ m以下,更优选为1 μ m以下。通过使该厚度为50nm以上,能够良好地得到易粘接层的效果。另外,通过使该厚度为5 μ m以下,易粘接层的与基材为相反侧的表面的滑动性变得良好,在易粘接层上涂布剥离剂组合物操作性变得良好。

[0116] [剥离片的物性]

[0117] <剥离力>

[0118] 通常,剥离片的剥离力的优选的值根据待应用的用途、待层叠的对象物的种类而不同,有时为了使剥离时的剥离操作顺畅而优选更低的剥离力,有时为了提高直至剥离操作时的对象物的保持性而优选高剥离力。

[0119] 本发明的剥离片所使用的剥离剂组合物对于低剥离力、高剥离力均能够应对,可以对剥离片赋予适当的剥离力。例如,通过改变剥离层所包含的成为固化物的剥离剂组合物的苯氧基树脂(A)及氨基树脂(B)的含有比率、改变具有交联性官能团的有机硅化合物(C)的含量、种类,能够提高耐溶剂性、防止发生卷曲、并且将剥离力设定为各种的值。

[0120] 上述剥离片所显示出的剥离层的剥离力优选为6000mN/20mm以下,更优选为5500mN/20mm以下,进一步优选为5000mN/20mm以下,另外,优选为50mN/20mm以上,更优选为90mN/20mm以上,进一步优选为100mN/20mm以上,更进一步优选为300mN/20mm以上,特别优选为500mN/20mm以上。

[0121] 需要说明的是,剥离片的剥离力根据待层叠的对象物而不同,因此,其评价方法可以通过后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0122] [剥离片的用途]

[0123] 本发明的剥离片可以用作粘合片等各种粘合体的保护片,例如,可以粘贴在具备基材和设置在基材的一面的粘合剂层的粘合片的粘合剂层侧的表面而使用。另外,还可以作为制作各种树脂片、陶瓷生片、合成皮革、各种复合材料等时的工艺膜而使用。在用作工艺膜的情况下,在从剥离片上剥离各种片材料的工序中使用,所述片材料是将树脂、陶瓷浆料等进行流延、涂布等于剥离片的剥离层侧的表面而形成的。另外,由于本发明的剥离片剥离层由非有机硅类剥离剂组合物形成,因此特别优选用于电子设备用途。例如可以在继电器、各种开关、连接器、电动机、硬盘等电子部件的制造工序中适宜地用作组装电子部件时暂时固定、标示部件内容等的粘合片用的剥离片。

[0124] [剥离片的制造方法]

[0125] 本发明的剥离片例如可以通过如下方式制造：在基材的至少一个面上涂布剥离剂组合物，进行加热处理，使苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)及具有交联性官能团的有机硅化合物(C)发生反应而形成作为剥离层的固化物。

[0126] 如上所述，剥离剂组合物可以为被稀释溶剂稀释而成的溶液的形态。

[0127] 加热处理温度优选为100~170℃，更优选为130~160℃。另外，加热处理时间没有特别限制，但优选为30秒钟~5分钟。

[0128] 作为剥离剂组合物的涂布方法，可列举例如凹版涂布法、棒涂法、喷涂法、旋涂法、气刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、门辊涂布法、模涂法等。

[0129] 剥离剂组合物的涂布厚度优选以得到的剥离层的厚度为上述范围的方式进行调整。

[0130] 实施例

[0131] 通过以下的实施例对本发明进行具体说明，但本发明并不限于以下的实施例。

[0132] 以下的实施例及比较例中的物性值是通过以下的方法测得的值。

[0133] [剥离层的厚度]

[0134] 剥离层的厚度使用椭圆偏振测厚仪(J.A.Woollam Japan公司制、产品名：椭圆偏振测厚仪2000U)进行测定。

[0135] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0136] 苯氧基树脂的玻璃化转变温度(Tg)使用差示扫描量热仪(TA Instruments Japan公司制，产品名“DSC Q2000”)从30℃至200℃以升温速度10℃/分进行升温测定。

[0137] [实施例及比较例]

[0138] 按照以下的步骤制作了实施例1~11及比较例1~3的剥离片。需要说明的是，在以下的说明中，除非另有说明，“质量份”的值是以固体成分换算计的值。

[0139] <实施例1>

[0140] 作为苯氧基树脂(A)，使用了三菱化学株式会社制、产品名：YX7200B35(Tg:150℃、环氧当量:3000~16000)。

[0141] 作为氨基树脂(B)，使用了甲基化三聚氰胺树脂(Allnex Japan公司制、产品名“CYMEL 303LF”)。

[0142] 作为具有交联性官能团的有机硅化合物(C)，使用了聚醚改性含羟基聚二甲基硅氧烷(YK-Chemie Japan公司制、产品名BYK-377)。

[0143] 作为酸催化剂，使用了对甲苯磺酸。需要说明的是，对甲苯磺酸是在以甲醇与异丙醇的混合溶剂(质量比=甲醇/异丙醇=41.2/9.4)稀释至固体成分浓度为50质量%的溶液的状态下使用的。

[0144] 将上述苯氧基树脂80质量份、上述甲基化三聚氰胺化合物20质量份、上述改性有机硅树脂1质量份、以及对甲基苯磺酸3.0质量份进行混合(固体成分比)，得到了剥离剂组合物。

[0145] 使用甲苯、甲乙酮及环己酮的混合溶液(质量比4:5:1)将得到的剥离剂组合物稀释至固体成分浓度为4.3质量%，制成溶液的形态，制成了剥离剂组合物的涂布液。

[0146] 使用麦勒棒(Meyer bar)将得到的剥离剂组合物的涂布液涂布于厚度50μm的聚对

苯二甲酸乙二醇酯膜(三菱化学株式会社制、产品名:DIAFOIL T-100)的一面,形成了涂膜。

[0147] 接着,将该涂膜在150℃下干燥1分钟,使其固化,形成厚度200nm的剥离层,得到了剥离片。

[0148] <实施例2>

[0149] 除了将有机硅化合物(C)的用量变更为5质量份以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0150] <实施例3>

[0151] 除了使用了聚醚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷(YK-Chemie Japan公司制、产品名BYK-375)作为有机硅化合物(C)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0152] <实施例4>

[0153] 除了使用了聚酯改性含羟基聚二甲基硅氧烷(YK-Chemie Japan公司制、产品名BYK-370)作为有机硅化合物(C)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0154] <实施例5>

[0155] 除了使用了侧链型甲醇改性硅油(信越化学工业株式会社制、产品名X-22-4039)作为有机硅化合物(C)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0156] <实施例6>

[0157] 除了使用了两末端型甲醇改性硅油(信越化学工业株式会社制、产品名KF-6003)作为有机硅化合物(C)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0158] <实施例7>

[0159] 除了将苯氧基树脂(A)的用量变更为50质量份、并将三聚氰胺树脂(B)的用量变更为50质量份以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0160] <实施例8>

[0161] 除了将苯氧基树脂(A)的用量变更为20质量份、并将三聚氰胺树脂(B)的用量变更为80质量份以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0162] <实施例9>

[0163] 除了作为苯氧基树脂(A)使用了DIC株式会社制产品名EXA-123(Tg:90℃)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0164] <实施例10>

[0165] 除了使用了三菱化学株式会社制造的产品名4275(Tg:68℃)作为苯氧基树脂(A)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0166] <实施例11>

[0167] 除了使用了三菱化学株式会社制造的产品名1255HX30(Tg:85℃)作为苯氧基树脂(A)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0168] <比较例1>

[0169] 除了未使用有机硅化合物(C)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0170] <比较例2>

[0171] 除了将三聚氰胺树脂(B)的用量变更为100质量份、并且未使用苯氧基树脂(A)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。

[0172] <比较例3>

[0173] 除了使用了5质量份的苯基改性有机硅树脂(信越化学工业株式会社制、产品名KF-54)来代替1质量份的具有交联性官能团的有机硅化合物(C)以外,通过与实施例1同样的方法得到了剥离片。上述苯基改性有机硅树脂实质上不具有交联性官能团,是非交联性的有机硅化合物。

[0174] 对实施例1~11及比较例1~3的剥离片实施了以下的测定及评价。

[0175] [剥离力的测定]

[0176] 使用2kg辊将宽20mm的聚酯粘合带(日东电工株式会社制、型号:No.31B)粘贴在实施例1~11及比较例1~3的剥离片的剥离层上,制作了剥离力测定用的样品。

[0177] 在完成粘贴30分钟后,将得到的样品固定于万能拉伸试验机(株式会社岛津制作所制、商品名:Autograph AGS-20NX),依据JIS K6854:1999沿180°方向以拉伸速度0.3m/分的速度从剥离层上剥离粘合带,由此测定了剥离片的剥离力(mN/20mm)。将结果示于表1。

[0178] [抗有机硅转移性]

[0179] 将丙烯酸粘合带(日东电工株式会社制、产品名:“31B Tape”)的粘合面粘贴在实施例1~11及比较例1~3的剥离片的剥离层上,然后,在室温23℃、湿度50%的气体氛围中静置了24小时。然后,对于将剥离膜剥离而露出的粘合带的粘合面,基于通过X射线光电子能谱分析法(XPS)测定的硅原子(Si)、碳原子(C)及氧原子(O)的量(XPS计数),通过下式计算出硅原子比率(原子%),测得了有机硅从剥离层向粘合带的转移量。将结果示于表1。

[0180] 硅原子比率(原子%) = $[(\text{Si元素量}) / \{(\text{C元素量}) + (\text{O元素量}) + (\text{Si元素量})\}] \times 100$

[0181] 然后,基于以下标准判定了剥离层的抗有机硅转移性。

[0182] A 硅原子比率小于1.00原子%

[0183] C 硅原子比率为1.00原子%以上

[0184] [抗卷曲性]

[0185] 将实施例1~11及比较例1~3中记载的涂敷液涂敷于上述聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一面,使得干燥后的膜厚度为1 μ m。切取10cm见方的试验片,在120℃下保管24小时。接着,将该试验片放置在水平的台上,测定该试验片的四角的翘起,按照以下标准评价了抗卷曲性。将结果示于表1。

[0186] S:翘起的平均值小于1mm。

[0187] A:翘起的平均值为1mm以上且小于3mm。

[0188] B:翘起的平均值为3mm以上且小于5mm。

[0189] C:翘起的平均值为5mm以上。

[0190] [耐溶剂性的评价]

[0191] 将含浸有甲乙酮的无纺布(旭化成株式会社制、商品名:BEMCOT)放置在实施例1~11及比较例1~3的剥离片的剥离层上,从上方施加100g负重,擦拭5次。通过肉眼观察剥离层表面,如果剥离层表面无变化则评价为“A”,如果剥离层表面因划伤等而发生白化则评价为“C”。将结果示于

[0192] 表1。

[0193]

[表1]

	苯氧基树脂(A)			氨基树脂(B)		具有交联性官能团的有机硅(C)		剥离力 [mN/20mm]	抗有机硅 转移性	抗卷曲性	耐溶剂性
	种类	Tg [°C]	质量份	种类	质量份	种类	质量份				
实施例1	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	1786	A	S	A
实施例2	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-377	5	134	A	S	A
实施例3	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-375	1	3235	A	S	A
实施例4	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	BYK-370	1	4520	A	S	A
实施例5	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	X-22-4039	1	95	A	S	A
实施例6	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	KF-6003	1	55	A	S	A
实施例7	YX7200B35	150	50	Cymel303LF	50	BYK-377	1	725	A	A	A
实施例8	YX7200B35	150	20	Cymel303LF	80	BYK-377	1	774	A	B	A
实施例9	EXA-123	90	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	1040	A	S	A
实施例10	4275	68	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	875	A	S	A
实施例11	1255HX30	85	80	Cymel303LF	20	BYK-377	1	980	A	S	A
比较例1	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	-	-	7121	A	S	A
比较例2	-	-	-	Cymel303LF	100	BYK-377	1	1194	A	C	A
比较例3	YX7200B35	150	80	Cymel303LF	20	KF-54 ^{*1}	5	32	C	S	A

*1: 不具有交联性反应基团的有机硅

[0194] 根据表1可知以下的结果。

[0195] 实施例1~11的剥离片是能够将剥离力设定为各种值,可以对应各种用途的剥离

片,其具有由包含具有特定玻璃化转变温度的苯氧基树脂(A)、氨基树脂(B)及具有交联性官能团的有机硅化合物(C)的剥离剂组合物所形成的剥离层。另外,实施例1~11的剥离片的耐溶剂性也优异。此外,虽然实施例1~11的剥离片因苯氧基树脂(A)与氨基树脂(B)的含有比例而有一些变化,但抑制了卷曲的发生。另外,实施例1~11的剥离片在具有适度的剥离力的同时良好地抑制了有机硅的转移。

[0196] 相比之下,具有由不包含具有交联性官能团的有机硅化合物(C)的剥离剂组合物所形成的剥离层的比较例1的剥离片的剥离力过大,可应用的用途极少。另外,具有由不包含苯氧基树脂(A)的剥离剂组合物所形成的剥离层的比较例2的剥离片产生了很大的卷曲。此外,对于具有由包含不具有交联性官能团的有机硅化合物(C)的剥离剂组合物所形成的剥离层的比较例3的剥离片而言,大量的有机硅化合物转移至粘合带。

[0197] 工业实用性

[0198] 本发明的剥离片可用作粘合片等各种粘合体的保护片,另外,也可用作制作各种树脂片、陶瓷生片、合成皮革、各种复合材料时的工艺膜。另外,由于本发明的剥离片的剥离层包含含有具有交联性官能团的有机硅的剥离剂组合物的固化物,能够适当地设定剥离力,耐溶剂性优异,可抑制卷曲的发生,并且能够抑制有机硅化合物从剥离层转移至与剥离层相接的构件,因此,能够适宜地用作各种电子仪器的剥离片,或者适宜地用作在电子部件的制造工序中组装电子部件时暂时固定、标示部件内容等的粘合片用的剥离片。

