



(10) 申请公布号 CN 116406328 A

(43) 申请公布日 2023.07.07

(21) 申请号 202180073874.8

(22) 申请日 2021.09.22

(30) 优先权数据

2020-184237 2020.11.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/034849 2021.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/097384 JA 2022.05.12

(71) 申请人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 柄泽泰纪 村岛峻介

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

剥离膜

(57) 摘要

本发明提供一种剥离膜,其为具备基材与设置于所述基材的至少一面侧的剥离剂层的剥离膜,其特征在于,所述剥离剂层由含有活性能量射线固化性成分和含巯基的聚有机硅氧烷的剥离剂组合物形成。该剥离膜发挥优异的剥离性。

1. 一种剥离膜,其为具备基材与设置于所述基材的至少一面侧的剥离剂层的剥离膜,其特征在于,

所述剥离剂层由含有活性能量射线固化性成分和含巯基的聚有机硅氧烷的剥离剂组合物形成。

2. 根据权利要求1所述的剥离膜,其特征在于,所述含巯基的聚有机硅氧烷的巯基存在于侧链。

3. 根据权利要求1或2所述的剥离膜,其特征在于,所述含巯基的聚有机硅氧烷的关于巯基的官能团当量为10g/mol以上且50,000g/mol以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的剥离膜,其特征在于,所述剥离剂组合物含有交联剂。

5. 根据权利要求4所述的剥离膜,其特征在于,所述交联剂为异氰酸酯类交联剂。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的剥离膜,其特征在于,所述活性能量射线固化性成分为多官能度(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求6所述的剥离膜,其特征在于,所述多官能度(甲基)丙烯酸酯的官能团个数为3~6个。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的剥离膜,其特征在于,其用于陶瓷生胚片制造工序。

## 剥离膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及剥离膜,特别是涉及可适用于陶瓷生胚片制造的剥离膜等。

### 背景技术

[0002] 以往,在制造层叠陶瓷电容器或多层陶瓷基板这些层叠陶瓷制品时,会将陶瓷生胚片成型,并层叠多片所获得的陶瓷生胚片并进行烧成。

[0003] 陶瓷生胚片通过将含有钛酸钡或氧化钛等陶瓷材料的陶瓷浆料涂布于剥离膜上,从而以均匀的厚度成型。作为剥离膜,通常使用以聚硅氧烷等硅酮类化合物对膜基材进行剥离处理而形成了剥离剂层的剥离膜。

[0004] 近年来,随着电子设备的小型化及高性能化,层叠陶瓷电容器或多层陶瓷基板的小型化及多层化不断发展,陶瓷生胚片的薄膜化也在不断推进。但若陶瓷生胚片薄膜化而使得其干燥后的厚度为例如 $3\mu\text{m}$ 以下,则在涂布陶瓷浆料并使其干燥时,会因剥离膜中的剥离剂层的表面状态,而容易在陶瓷生胚片上产生针孔(pin hole)或厚度不均等缺陷。并且,在将成型的陶瓷生胚片自剥离膜上剥离时,容易发生因陶瓷生胚片的强度降低所导致的破损等不良情况。

[0005] 因此,对于该剥离膜而言,要求能够在不发生破损等的前提下将在该剥离膜上成型的薄膜陶瓷生胚片自该剥离膜上剥离的剥离性。

[0006] 从实现上述剥离性的角度出发,专利文献1公开了一种剥离膜,其在基材的一面上具备使用剥离剂层形成材料而形成的剥离剂层,该剥离剂层形成材料含有活性能量射线固化性化合物(a1)及聚有机硅氧烷(b1),并且,在基材的另一面上具备使用背面涂层形成材料而形成的背面涂层,该背面涂层形成材料含有活性能量射线固化性化合物(a2)。

现有技术文献

专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5451951号

### 发明内容

本发明要解决的技术问题

[0008] 然而,以往的剥离膜有时并不一定能够获得所需的剥离性。因此,需要一种剥离性更加优异的剥离膜。

[0009] 本发明鉴于上述实际状况而完成,目的在于提供一种发挥优异剥离性的剥离膜。

解决技术问题的技术手段

[0010] 为了实现上述目的,首先,本发明提供一种剥离膜,其为具备基材与设置于该基材的至少一面侧的剥离剂层的剥离膜,其特征在于,该剥离剂层由含有活性能量射线固化性成分和含巯基的聚有机硅氧烷的剥离剂组合物形成(发明1)。

[0011] 上述发明(发明1)的剥离片通过使剥离剂层由上述的剥离剂组合物形成,能够发挥优异的剥离性。

[0012] 在上述发明(发明1)中,优选上述含巯基的聚有机硅氧烷的巯基存在于侧链(发明2)。

[0013] 在上述发明(发明1、2)中,优选上述含巯基的聚有机硅氧烷的关于巯基的官能团当量为10g/mol以上且50,000g/mol以下(发明3)。

[0014] 在上述发明(发明1~3)中,优选所述剥离剂组合物含有交联剂(发明4)。

[0015] 在上述发明(发明4)中,优选所述交联剂为异氰酸酯类交联剂(发明5)。

[0016] 在上述发明(发明1~5)中,优选所述活性能量射线固化性成分为多官能度(甲基)丙烯酸酯(发明6)。

[0017] 在上述发明(发明6)中,优选所述多官能度(甲基)丙烯酸酯的官能团个数为3~6个(发明7)。

[0018] 在上述发明(发明1~7)中,优选所述剥离膜用于陶瓷生胚片制造工序(发明8)。

发明效果

[0019] 本发明的剥离膜能够发挥优异的剥离性。

### 具体实施方式

[0020] 以下,对本发明的实施方案进行说明。

本发明的一个实施方案的剥离膜以具备基材以及设置于基材的至少一面侧的剥离剂层的方式而构成。

[0021] 对于本实施方案的剥离膜,剥离剂层由含有活性能量射线固化性成分和含巯基的聚有机硅氧烷的剥离剂组合物形成。

[0022] 在上述剥离剂组合物中,由于使用具有巯基的聚有机硅氧烷作为聚有机硅氧烷,来自该聚有机硅氧烷的成分容易偏向分布于固化涂膜的表面。关于其理由,推测如下,但并不排除其他理由,即,巯基与活性能量射线固化性成分或交联剂之间的反应性高,因此固化前的涂膜中分布不均的聚有机硅氧烷在扩散之前会进行巯基的反应,以较多偏向分布于剥离面(剥离剂层的与基材为相反侧的面)的状态而被固定。其结果,剥离面的表面自由能适度降低,同时剥离剂层具有适度的硬度,发挥优异的剥离性。

[0023] 1. 基材

本实施方案的剥离膜中的基材并无特别限定,可从以往公知的基材中适当选择任意的基材进行使用。作为该基材,可列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯、聚丙烯或聚甲基戊烯等聚烯烃、聚碳酸酯、聚乙酸乙烯酯等塑料膜。这些塑料膜可为单层,也可为相同种类或不同种类的2层以上的多层。其中,优选聚酯膜,特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。聚对苯二甲酸乙二醇酯膜由于在进行加工及使用时等不易产生尘埃等,能够有效防止例如因尘埃等引起的涂布不良等。

[0024] 此外,在该基材中,出于提升与设置于其表面的剥离剂层之间的密着性的目的,能够根据需要,对一面或两面实施基于氧化法或凹凸化法等的表面处理、或等离子体处理。作为上述氧化法,可列举出例如电晕放电处理、等离子体放电处理、铬氧化处理(湿式)、火焰处理、热风处理、臭氧、紫外线照射处理等,此外,作为凹凸化法,可列举出例如喷砂处理法、热喷涂处理法等。可根据基材的种类适当选择这些表面处理法,但从效果及操作性的方面出发,优选使用电晕放电处理法。

[0025] 基材厚度优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,特别优选为15 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为20 $\mu\text{m}$ 以上。此外,该厚度优选为300 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为200 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为125 $\mu\text{m}$ 以下。

## [0026] 2. 剥离剂层

### 2-1 各成分

本实施方案的剥离剂层由剥离剂组合物形成,该剥离剂组合物含有活性能量射线固化性成分和含巯基的聚有机硅氧烷,且根据需要含有交联剂、光聚合引发剂或固化促进剂。

#### [0027] (1) 活性能量射线固化性成分

作为活性能量射线固化性成分,只要为通过照射活性能量射线进行固化的成分,则没有特别限制,可以为单体、寡聚物或聚合物中的任意一种,也可为它们的混合物。特别是,作为活性能量射线固化性成分,优选使用构成丙烯酸树脂的成分,特别优选使用多官能度(甲基)丙烯酸酯。另外,本说明书中的“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者。

[0028] 作为多官能度(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇己二酸酯二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊酯、己内酯改性二(甲基)丙烯酸二环戊酯基酯、环氧乙烷改性磷酸二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸二(丙烯酰氧基乙基)酯、烯丙基化二(甲基)丙烯酸环己酯等2官能度型;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸三(丙烯酰氧基乙基)酯、 $\epsilon$ -己内酯改性异氰脲酸三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯等3官能度型;二甘油四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等4官能度型;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、丙酸改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等5官能度型;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等6官能度型等。这些多官能度(甲基)丙烯酸酯可单独使用1种,也可组合使用2种以上。作为多官能度(甲基)丙烯酸酯,从剥离剂层具有适度的硬度,发挥更加优异的剥离性的角度出发,官能团个数优选为3~6个,特别优选为5~6个。上述多官能度(甲基)丙烯酸酯之中,优选使用季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯及二季戊四醇六丙烯酸酯中的至少一种。

[0029] 上述活性能量射线固化性成分优选具有可与后述交联剂反应的反应基团。作为该反应基团的例子,可列举出羟基、羧基、氨基等,其中,优选具有羟基。上述活性能量射线固化性成分由于具有可与后述交联剂反应的反应基团,活性能量射线固化性成分与交联剂可经由这些基团进行键合,可有效地形成后述的三维结构。

[0030] 上述活性能量射线固化性成分具有羟基时,羟值优选为1.0mgKOH/g以上,特别优选为3.0mgKOH/g以上。此外,上述羟值优选为500mgKOH/g以下,特别优选为300mgKOH/g以下。通过使羟值在上述范围内,可更加有效地形成后述的三维结构。

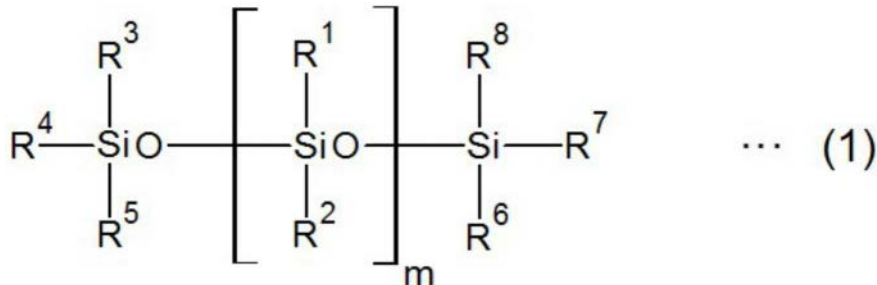
[0031] 对于本实施方案的剥离膜,剥离剂组合物中的活性能量射线固化性成分的掺含量优选为50质量%以上,特别优选为55质量%以上,进一步优选为60质量%以上。此外,剥离剂组合物中的活性能量射线固化性成分的掺含量优选为90质量%以下,特别优选为85质

量%以下,进一步优选为80质量%以下。对于本实施方案的剥离膜,通过使活性能量射线固化性成分的掺含量在上述范围内,剥离剂层具有更加适度的硬度,剥离性变得更加优异。

[0032] (2)含巯基的聚有机硅氧烷

含巯基的聚有机硅氧烷只要具有巯基,并且能够使用剥离剂组合物形成剥离剂层,则并无特别限定,例如能够使用下述通式(1)所表示的聚有机硅氧烷。

[化学式1]



[0033] 式(1)中,m为1以上的整数。此外, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的至少一个为具有巯基的有机基团。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 中的剩余基团(不具有巯基的基团)优选为氢原子、烷基或有机基团。另外, $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 可相同也可不同。此外,存在多个 $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 时, $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 可彼此相同也可彼此不同。

[0034] 作为含巯基的聚有机硅氧烷,可列举出在有机聚硅氧烷的侧链导入有巯基的聚有机硅氧烷(侧链型:式(1)中, $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 中的至少一个为具有巯基的有机基团)、在有机聚硅氧烷的两末端导入有巯基的聚有机硅氧烷(两末端型:式(1)中, $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 中的至少一个及 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ 中的至少一个各自为具有巯基的有机基团)、在有机聚硅氧烷的两末端中的任一端导入有巯基的聚有机硅氧烷(单末端型:式(1)中, $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 中的至少一个或 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ 中的至少一个为具有巯基的有机基团)、在有机聚硅氧烷的侧链及两末端导入有巯基的聚有机硅氧烷(侧链两末端型:式(1)中, $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^2$ 中的至少一个为具有巯基的有机基团,且 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 中的至少一个为具有巯基的有机基团, $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ 中的至少一个为具有巯基的有机基团)等。其中,从聚有机硅氧烷容易偏向分布于剥离剂层的剥离面侧,剥离性更加优异的角度出发,优选侧链型。

[0035] 作为上述具有巯基的有机基团中的有机基团的例子,可列举出亚烷基、聚酯基、聚醚基等,其中,优选亚烷基。

[0036] 作为上述不具有巯基的基团的烷基的例子,可列举出碳原子数为1~12的烷基,具体而言,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基等,特别优选甲基。此外,作为不具有巯基的基团的有机基团的例子,除了聚酯基、聚醚基、亚烷基之外,还可列举出适当具有分支结构的各种有机基团等。

[0037] 含巯基的聚有机硅氧烷中的巯基导入量(官能团当量)优选为50,000g/mol以下,特别优选为30,000g/mol以下。通过使上述官能团当量为50,000g/mol以下,与剥离剂组合物中的其他成分的相容性变得合适,并且剥离性变得更加优异。此外,上述官能团当量优选为10.0g/mol以上,特别优选为100g/mol以上。通过使上述官能团当量为10.0g/mol以上,在将剥离剂组合物的涂膜固化时,能够有效地形成良好的覆膜。

[0038] 聚有机硅氧烷的重均分子量优选为1000以上,特别优选为2000以上,进一步优选为3000以上。此外,该重均分子量优选为50000以下,特别优选为40000以下,进一步优选为30000以下。通过使该重均分子量为1000以上,容易有效地达成所需的剥离性。此外,通过使该重均分子量为50000以下,剥离剂组合物的涂布液对基材的涂布性优异,能够有效抑制所

形成的剥离剂层的剥离面上的条纹或缺陷等的产生。

[0039] 对于本实施方案的剥离膜,剥离剂组合物中的含巯基的聚有机硅氧烷的掺含量优选为0.05质量%以上,特别优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.15质量%以上。此外,剥离剂组合物中的含巯基的聚有机硅氧烷的掺含量优选为2.0质量%以下,特别优选为1.5质量%以下,进一步优选为0.8质量%以下。通过使含巯基的聚有机硅氧烷的掺含量在上述范围内,剥离膜容易实现优异的剥离性。

#### [0040] (3) 交联剂

剥离剂组合物也可含有交联剂,特别是在活性能量射线固化性成分具有上述反应基团的情况下,优选剥离剂组合物含有交联剂。在活性能量射线固化性成分具有上述反应基团的情况下,该活性能量射线固化性成分的反应基团能够与交联剂反应,形成三维网状结构。由此,对于本实施方案的剥离膜,剥离剂层具有更加适度的硬度,其结果,能够发挥更加优异的剥离性。

[0041] 作为上述交联剂,为与活性能量射线固化性成分所具有的反应基团及含巯基的聚有机硅氧烷的巯基进行反应的化合物即可,可列举出例如异氰酸酯类交联剂、环氧类交联剂、胺类交联剂、三聚氰胺类交联剂、氮丙啶类交联剂、胍类交联剂、醛类交联剂、噁唑啉类交联剂、金属醇盐类交联剂、金属螯合物类交联剂、金属盐类交联剂、铵盐类交联剂等。其中,在活性能量射线固化性成分含有羟基的情况下,作为交联剂,优选使用与羟基的反应性优异的异氰酸酯类交联剂。通过使用异氰酸酯类交联剂,在形成活性能量射线固化性成分中的羟基与异氰酸酯类交联剂中的异氰酸酯基的氨基甲酸酯键的同时,进行含巯基的聚有机硅氧烷中的巯基与异氰酸酯类交联剂中的异氰酸酯基的反应,更加有效地形成上述三维网状结构,能够形成具有适度的硬度的剥离剂层。此外,聚有机硅氧烷良好地固定于上述三维网状结构的最外侧表面,能够有效地抑制聚有机硅氧烷移动至被粘着物一侧。另外,交联剂可单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0042] 作为异氰酸酯类交联剂的优选例,可列举出具有多个异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物。作为多异氰酸酯化合物,可列举出例如甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、间苯二甲基异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯等、以及它们的缩二脲体、异氰脲酸酯体、以及与乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、蓖麻油等低分子含活性氢化合物的反应产物的加成物等。其中,从与羟基及巯基的反应性优异的角度出发,优选为多异氰酸酯的异氰脲酸酯体,特别优选为二异氰酸酯的异氰脲酸酯体,进一步优选为六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体。

[0043] 对于本实施方案的剥离膜,剥离剂组合物中的交联剂的掺含量优选为5.0质量%以上,特别优选为10.0质量%以上。此外,剥离剂组合物中的交联剂的掺含量优选为40.0质量%以下,特别优选为30.0质量%以下。通过使交联剂的掺含量在上述范围内,能够更加有效地形成上述三维网状结构,剥离性变得更加优异。

#### [0044] (4) 光聚合引发剂

对于本实施方案的剥离膜,剥离剂组合物优选含有光聚合引发剂。通过含有光聚合引发剂,能够效率良好地将活性能量射线固化性成分固化,或者能够减少聚合固化时间及活性能量射线的照射量。

[0045] 作为光聚合引发剂的例子,只要能够使用剥离剂组合物形成剥离剂层,则并无特别限制,可列举出例如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻正丁醚、苯偶姻异丁醚、苯乙酮、二甲基氨基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-2-(羟基-2-丙基)酮、二苯甲酮、对苯基二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、二氯二苯甲酮、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、2-氨基蒽醌、2-甲基噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、苯偶酰二甲基缩酮、苯乙酮二甲基缩酮、对二甲基氨基苯甲酸酯、寡聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙烷]、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等。这些光聚合引发剂可单独使用,也可组合使用2种以上。其中,从能够效率良好地将活性能量射线固化性成分固化的角度出发,优选使用2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮。

[0046] 对于本实施方案的剥离膜,剥离剂组合物中的光聚合引发剂的掺含量优选为1.0质量%以上,特别优选为3.0质量%以上。此外,剥离剂组合物中的光聚合引发剂的掺含量优选为20.0质量%以下,特别优选为10.0质量%以下。通过使光聚合引发剂的掺含量在上述范围内,能够效率良好地将活性能量射线固化性成分固化,并且能够减少聚合固化时间及活性能量射线的照射量。

#### [0047] (5) 固化促进剂

对于本实施方案的剥离膜,剥离剂组合物优选含有固化促进剂。通过使剥离剂组合物含有固化促进剂,在形成剥离剂层时,不仅是活性能量射线固化性成分与交联剂之间的反应,还能够效率良好地进行含巯基的聚有机硅氧烷与交联剂之间的反应,由此,容易形成更加良好地进行了固化的剥离剂层,其结果,使得本实施方案的剥离膜发挥更加优异的剥离性。

[0048] 作为固化促进剂的例子,只要能够使用剥离剂组合物形成剥离剂层,则并无特别限制,可使用例如钛类催化剂、铝类催化剂、锆类催化剂、三氟化硼类催化剂、锡类催化剂、铁类催化剂等。这些固化促进剂可单独使用,也可组合使用2种以上。

[0049] 作为上述钛类催化剂,优选钛的烷氧化物、钛螯合物、氯化钛(IV)。作为上述铝类催化剂,优选铝的烷氧化物、铝螯合物、氯化铝(III)。作为上述锆类催化剂,优选锆的烷氧化物、锆螯合物、氯化锆(IV)。作为上述三氟化硼类催化剂,优选三氟化硼的胺配位化合物或醇配位化合物。

[0050] 作为上述钛类催化剂,特别优选使用钛螯合物,尤其优选使用具有以下式(2)的结构的有机钛氧化物。另外,上述式(2)中,R表示碳原子数为1~10的烷基,R'表示甲基或乙氧基,n表示1~4的整数。



[0051] 作为上述有机钛氧化物的具体实例,可列举出四甲醇钛、四乙醇钛、四正丙醇钛、四异丙醇钛、四正丁醇钛、四异丁醇钛、四叔丁醇钛、四(2-乙基己醇)钛、异丙氧基辛二醇钛(titanium isopropoxyoctylene glycolate)、四(乙酰丙酮基)钛、四(乙氧乙酰乙酰)合酞(titanium tetrakis(ethyl acetoacetate))、二异丙氧基双丙酮钛(diisopropoxytitanium bis(acetonate))、二异丙氧基双乙酰丙酮钛、二异丙氧二(乙氧

乙酰乙酰)合酞、二正丁氧基双丙酮钛、二正丁氧基双乙酰丙酮钛、二正丁氧基二(乙氧乙酰乙酰)合酞等。

[0052] 其中,优选作为有机钛配位化合物的有机钛氧化物。作为这种有机钛配位化合物,从在大气中的耐湿气性(耐水解性)的角度出发,优选将 $\beta$ -二羰基化合物作为配位基的钛配位化合物。作为 $\beta$ -二羰基化合物,可列举出乙酰丙酮、苯甲酰丙酮等 $\beta$ -二酮、乙酰乙酸乙酯等 $\beta$ -酮酯,其中,优选乙酰乙酸乙酯。因此,作为有机钛氧化物,具体而言,特别优选二异丙氧基双乙酰丙酮钛及二异丙氧二(乙氧乙酰乙酰)合酞。另外,有机钛氧化物可单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0053] 有机钛氧化物的分子量优选为250以上,特别优选为300以上,进一步优选为400以上。此外,该分子量优选为750以下,特别优选为600以下,进一步优选为500以下。

[0054] 对于本实施方案的剥离膜,剥离剂组合物中的固化促进剂的掺含量优选为0.1质量%以上,特别优选为0.5质量%以上。此外,剥离剂组合物中的固化促进剂的掺含量优选为7.0质量%以下,特别优选为5.0质量%以下。通过使固化促进剂的掺含量在上述范围内,更加有效率地进行上述反应,剥离剂层具有更加适度的硬度,其结果,能够发挥更加优异的剥离性。

[0055] (6)其他成分

剥离剂组合物除了上述成分之外,也可含有抗静电剂、反应抑制剂、密着性提升剂等。

[0056] 2-2.剥离剂组合物的制备

剥离剂组合物能够通过混合上述的活性能量射线固化性成分、含巯基的聚有机硅氧烷,并根据需要混合交联剂、光聚合引发剂、固化促进剂或其他成分而进行制备。所得到的剥离剂组合物可根据需要在稀释溶剂中进行稀释而制成涂布液。

[0057] 作为上述稀释溶剂,可使用例如己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃、甲苯、二甲苯等芳香族烃,二氯甲烷、二氯乙烷等卤代烃、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等醇、丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、异佛尔酮、环己酮等酮、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯、乙基溶纤剂等溶纤剂类溶剂、或者这些溶剂的混合物等。

[0058] 作为以上述方式调制的涂布液的浓度及粘度,只要在可进行涂布的范围,则并无特别限制,可根据状况适当选择。例如,以剥离剂组合物的浓度为3质量%以上且60质量%以下的方式进行稀释。另外,在获得涂布液时,添加稀释溶剂等并非必须的条件,只要剥离剂组合物具有可进行涂布的粘度等,则也可不添加稀释溶剂。

[0059] 2-3.剥离剂层的厚度

对于本实施方案的剥离片,剥离剂层的厚度优选为10nm以上,特别优选为50nm以上。此外,该厚度优选为10 $\mu$ m以下,特别优选为5 $\mu$ m以下。通过使剥离剂层的厚度为10nm以上,容易达成所需的剥离性。此外,通过使剥离剂层的厚度为10 $\mu$ m以下,容易良好地将剥离剂层固化。

[0060] 3.剥离膜的物性等

对于本实施方案的剥离膜,自剥离膜的剥离面上所成型的陶瓷生胚片上将该剥离膜剥离时所需要的剥离力能够适当地设定,但优选为40.0mN/40mm以下。关于该剥离力,根据本实施方案的剥离膜,通过使用上述的剥离剂组合物形成剥离剂层,能够良好地发挥如

上所述的剥离性。另外,该剥离力的下限值并无特别限制,但通常优选为3.0mN/40mm以上,特别优选为5.0mN/40mm以上。自陶瓷生胚片上将剥离膜剥离时所需要的剥离力的测定方法如后述试验例所示。

#### [0061] 4. 剥离膜的制造方法

本实施方案的剥离膜可通过常规方法进行制造。例如,用稀释溶剂稀释上述的剥离剂组合物而调制涂布液,将该涂布液涂布于基材的单面侧而形成涂膜之后,加热该涂膜。也可在此加热之前干燥涂膜。在加热之后,对该涂膜照射活性能量射线。

[0062] 形成涂膜的方法并无特别限制,作为涂布剥离剂组合物的涂布液的方法,能够使用例如凹版涂布法、棒涂法、喷涂法、旋涂法、刮刀涂布法、辊涂法、模具涂布法等。

[0063] 对于涂膜形成后的加热及活性能量射线的照射,两者中的任一者均可先进行,或者也可两者同时进行。

[0064] 作为使用于活性能量射线的照射的活性能量射线,可使用例如紫外线、电子射线等,特别优选容易操作的紫外线。

[0065] 紫外线的照射能够通过高压汞灯、氙气灯等进行。关于紫外线的光量,优选为10mJ/cm<sup>2</sup>以上,特别优选为30mJ/cm<sup>2</sup>以上。此外,关于该光量,优选为1000mJ/cm<sup>2</sup>以下,特别优选为500mJ/cm<sup>2</sup>以下。通过在上述范围内的条件下进行紫外线照射,能够更加良好地将剥离剂组合物固化,能够有效地形成良好的剥离剂层。

[0066] 电子射线的照射可以通过电子射线加速器等进行,关于电子射线的照射量,优选为0.1kGy以上,特别优选为1kGy以上。此外,关于该照射量,优选为50kGy以下,特别优选为30kGy以下。

[0067] 关于加热温度,优选为80℃以上,特别优选为100℃以上。此外,关于该温度,优选为180℃以下,特别优选为150℃以下。关于该加热时间,优选为3秒以上,特别优选为5秒以上。此外,关于该加热时间,优选为120秒以下,特别优选为60秒以下。另外,加热工序也可兼作为自涂膜中挥发涂布液中的溶剂等的加热干燥处理。

[0068] 根据上述制造方法,通过能量射线的照射,能够有效地将活性能量射线固化性成分固化,通过加热,能够效率良好地进行活性能量射线固化性成分与交联剂之间的反应,特别是能够效率良好地进行活性能量射线固化性成分与含巯基的聚有机硅氧烷及交联剂之间的反应。由此,聚有机硅氧烷容易偏向分布于剥离剂层的表面,并且使得剥离剂层具有适度的硬度。其结果,所得到的剥离膜发挥更加良好的剥离性。

#### [0069] 5. 剥离膜的使用方法

本实施方案的剥离膜能够适合使用于制造陶瓷生胚片。例如,通过对剥离膜的剥离面涂布含有钛酸钡或氧化钛等陶瓷材料的陶瓷浆料后,使该陶瓷浆料干燥,能够制造贴附有剥离膜的陶瓷生胚片。另外,本实施方案的剥离膜也可用作通常的粘着片的剥离膜。

[0070] 如上所述,本实施方案的剥离膜能够发挥优异的剥离性。因此,通过使用本实施方案的剥离膜,能够抑制破损等的发生,制造品质优异的陶瓷生胚片。

[0071] 以上说明的实施方案是用于易于理解本发明而记载的,而并非为了限定本发明而记载。因此,上述实施方案所公开的各要素,也包含属于本发明的技术范围内的全部的设计变更或等效物。

[0072] 例如,可在剥离膜中的基材的与剥离剂层相反侧的面、或者基材与剥离剂层之间

设置抗静电层等其他层。

#### 实施例

[0073] 以下,利用实施例等对本发明进行更加具体的说明,然而,本发明的范围并不限定于这些实施例等。

#### [实施例1]

将由71.8质量份(固体成分换算值;以下相同)作为活性能量射线固化性成分的季戊四醇三丙烯酸酯与季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO,LTD.制造,产品名称“A-TMM-3L”,3官能度,羟值:105mgKOH/g,粘度(25℃)520mPa·s)、0.25质量份含巯基的聚有机硅氧烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称“KF-2001”,侧链型,巯基的官能团当量为1900g/mol,粘度(25℃)为200mm<sup>2</sup>/s)、19.3质量份作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(Asahi Kasei Corporation.制造,产品名称“MFA-75B”)、7.2质量份作为光聚合引发剂的2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮(IGM Resins B.V公司制造,产品名称“Omnirad 907”)、以及1.4质量份作为固化促进剂的二异丙氧二(乙氧乙酰乙酰)合酐(Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称“TC-750”)构成的剥离剂组合物,在甲基乙基酮(MEK)与丙二醇单甲醚乙酸酯的混合溶剂(混合比50:50)中进行混合,获得固体成分为17质量%的涂布液。

[0075] 使用迈耶棒(meyer bar)#5将所获得的剥离剂组合物的涂布液涂布于作为基材的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(TORAY INDUSTRIES,INC.制造,产品名称“Lumirror S10”,厚度:23μm,两面的最大突起高度Rp:452nm)的单面上,形成涂膜。以120℃加热该涂膜15秒之后,自涂膜的与基材相反的面侧照射紫外线(照度:1000mW/cm<sup>2</sup>,光量:50mJ/cm<sup>2</sup>),形成厚度1.0μm的剥离剂层。由此,获得层叠基材与剥离剂层而成的剥离膜。

#### [实施例2~7]

除了将剥离剂组合物中的活性能量射线固化性成分的种类、活性能量射线固化性成分的掺含量、聚有机硅氧烷的含量以及交联剂的掺含量变更为表1所示之外,以与实施例1相同的方式制造剥离膜。

#### [比较例1]

将由71.9质量份作为活性能量射线固化性成分的季戊四醇三丙烯酸酯与季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO,LTD.制造,产品名称“A-TMM-3L”,3官能度,羟值:105mgKOH/g,粘度(25℃)520mPa·s)、0.22质量份替代含巯基的聚有机硅氧烷的、含甲醇基(carbinol)的聚有机硅氧烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称“KF-6002”,两末端型,羟值35mgKOH/g,粘度(25℃)70mm<sup>2</sup>/s)、19.3质量份作为交联剂的六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(Asahi Kasei Corporation.制造,产品名称“MFA-75B”)、7.2质量份作为光聚合引发剂的2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷-1-酮(IGM Resins B.V公司制造,产品名称“Omnirad 907”)、以及1.4质量份作为固化促进剂的二异丙氧二(乙氧乙酰乙酰)合酐(Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称“TC-750”)形成的剥离剂组合物,在甲基乙基酮(MEK)与丙二醇单甲醚乙酸酯的混合溶剂(混合比50:50)中进行混合,获得固体成分为17质量%的涂布液。

[0078] 使用迈耶棒#5将所获得的剥离剂组合物的涂布液涂布于作为基材的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(TORAY INDUSTRIES,INC.制造,产品名称“Lumirror S10”,厚度:23

$\mu\text{m}$ ,两面的最大突起高度 $R_p$ :452nm)的单面上,形成涂膜。以120℃加热该涂膜15秒之后,自涂膜的与基材为相反的面侧照射紫外线(光量:100mJ/cm<sup>2</sup>),形成厚度1.0 $\mu\text{m}$ 的剥离剂层。由此,获得层叠基材与剥离剂层而成的剥离膜。

[0079] [比较例2]

除了将剥离剂组合物中的活性能量射线固化性成分的种类变更为表1所示之外,以与比较例1相同的方式制造剥离膜。

[0080] [试验例1](对陶瓷生胚片的剥离力的测定)

将135质量份甲苯与乙醇的混合液(质量比6:4)加入100质量份钛酸钡粉末( $\text{BaTiO}_3$ ;SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造,产品名称“BT-03”)、8质量份作为粘剂的聚乙烯醇缩丁醛树脂(SEKISUI CHEMICAL CO.,LTD.制造,产品名称“S-LEC B·K BM-2”)、以及4质量份作为增塑剂的邻苯二甲酸二辛酯(KANTO KAGAKU.制造,产品名称“邻苯二甲酸二辛酯鹿1级”),利用球磨机进行混合分散,调制陶瓷浆料。

[0081] 使用涂布机(applicator)将上述陶瓷浆料均匀地涂布于实施例及比较例中得到的剥离膜的剥离剂层的剥离面上,之后利用干燥机于65℃干燥1分钟。由此,于剥离膜上制作厚度15 $\mu\text{m}$ 的带陶瓷生胚片的剥离膜。

[0082] 将该带陶瓷生胚片的剥离膜于室温23℃、50%RH的气氛下静置24小时。接着,以长度方向100mm,宽度方向40mm的尺寸进行裁切,将宽5mm丙烯酸粘着胶带(Nitto Denko Corporation.制造,产品名称“31B胶带”)贴附在陶瓷生胚片的与剥离片为相反侧的一面侧的短边侧的一个端部。将此作为测定样品。

[0083] 用双面胶带将该测定样品的剥离膜面侧固定在平板上,将该平板以测定样品呈上面的方式水平设置于剥离试验机(SHIMADZU CORPORATION制造,产品名称“AGS-20NX”)中。并且,将贴附有丙烯酸粘着胶带一侧的陶瓷生胚片的端部自剥离膜上剥离,将该端部安装在剥离试验机的夹具上。在此状态下,以200mm/min的剥离速度将陶瓷生胚片沿垂直方向拉伸(90°剥离法),剥离剥离膜与陶瓷生胚片,由此测定剥离所需的力(剥离力;mN/40mm)。

[0084] 此外,表1中记载的缩写符号等细节如下所示。

[活性能量射线固化性成分]

A-TMM-3L:季戊四醇三丙烯酸酯与季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO,LTD.制造,产品名称“A-TMM-3L”,3官能度,羟值:105mgKOH/g,粘度(25℃)520mPa·s)

A-9550:二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO,LTD.制造,产品名称“A-9550”,5-6官能度,羟值50mgKOH/g,粘度(25℃)6500mPa·s)

[聚有机硅氧烷]

KF-2001:含巯基的聚有机硅氧烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称“KF-2001”,侧链型,巯基的官能团当量1900g/mol,动粘度(25℃)200mm<sup>2</sup>/s)

KF-6002:含甲醇基的聚有机硅氧烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名称“KF-6002”,羟值35mgKOH/g,两末端型,动粘度(25℃)70mm<sup>2</sup>/s)

[0085] [表1]

	配比							评价结果
	活性能量射线 固化性成分 (质量份)		聚有机硅氧烷 (质量份)		交联剂 (质量份)	光聚合 引发剂 (质量份)	固化促 进剂 (质量份)	剥离力 (mN/ 40mm)
	A-TMM-3L	A-9550	含有硫 基	含有甲 醇基				
			KF-2001	KF-6002				
实施例 1	71.8	-	0.25	-	19.3	7.2	1.4	27
实施例 2	-	71.8	0.25	-	19.3	7.2	1.4	22
实施例 3	-	75.7	0.25	-	15.4	7.2	1.4	21
实施例 4	-	68.0	0.25	-	23.1	7.2	1.4	34
实施例 5	-	71.8	0.30	-	19.3	7.2	1.4	25
实施例 6	-	71.8	0.36	-	19.3	7.2	1.4	22
实施例 7	-	71.7	0.45	-	19.3	7.2	1.4	26
比较例 1	71.9	-	-	0.22	19.3	7.2	1.4	49
比较例 2	-	71.9	-	0.22	19.3	7.2	1.4	44

[0086] 由表1可知,实施例中得到的剥离膜发挥了优异的剥离性。

工业实用性

[0087] 本发明的剥离膜适合用作可用于陶瓷生胚片的制造的剥离膜等。