

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09J 7/02 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810374.5

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100513503C

[22] 申请日 2003.4.21 [21] 申请号 03810374.5

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 10 [33] JP [31] 135660/2002

[86] 国际申请 PCT/US2003/012236 2003. 4. 21

[87] 国际公布 WO2003/095578 英 2003. 11. 20

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 8

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 諏访敏宏

[56] 参考文献

WO0164805A 2001. 9. 7

CN1073962A 1993. 7. 7

US5128386A 1992. 7. 7

审查员 梁 爽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

丙烯酸脱模剂前体、脱模剂制件以及制造脱模剂制件的方法

[57] 摘要

本发明提供丙烯酸脱模剂前体，它可以尽可能以较少的紫外剂量有效地制备丙烯酸脱模剂，而与其组成无关。丙烯酸脱模剂前体包含具有能被紫外辐射活化的基团的聚(甲基)丙烯酸酯，在 20℃ 和 1Hz 频率下其储能弹性模量为  $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，其中，在用紫外辐射照射之后，所述前体对润湿张力为 25.4N/m 的甲醇和水的混合溶液(体积比为 90/10)的接触角为 15°或更大。



1. 一种紫外辐射固化的丙烯酸脱模剂前体作为丙烯酸脱模剂的应用，其特征在于，所述前体在 20℃和 1Hz 频率下的储能弹性模量为  $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6 \text{Pa}$ ，所述前体包含具有在紫外辐射照射下产生自由基的紫外活性基的聚(甲基)丙烯酸酯，

其中，在用紫外辐射照射之后，所述前体对润湿张力为 25.4N/m 的甲醇和水的混合溶液的接触角为 15° 或更大；所述甲醇和水的体积比为 90/10。

2. 权利要求 1 所述的紫外辐射固化的丙烯酸脱模剂前体作为丙烯酸脱模剂的应用，其特征在于，所述聚(甲基)丙烯酸酯来自如下单体组分，包括：

具有  $\text{C}_{12-30}$  烷基的第一(甲基)丙烯酸酯，

具有  $\text{C}_{1-12}$  烷基的第二(甲基)丙烯酸酯，以及

具有在紫外辐射照射下产生自由基的紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯。

3. 权利要求 1 所述的紫外辐射固化的丙烯酸脱模剂前体作为丙烯酸脱模剂的应用，其特征在于，所述聚(甲基)丙烯酸酯来自如下单体组分，包括：

具有  $\text{C}_{8-30}$  烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯，以及

具有在紫外辐射照射下产生自由基的紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯。

4. 权利要求 1-3 任一项所述的丙烯酸脱模剂前体作为丙烯酸脱模剂的应用，其特征在于，所述紫外活性基来自二苯甲酮。

5. 权利要求 1-3 任一项所述的丙烯酸脱模剂前体作为丙烯酸脱模剂的应用，其特征在于，所述紫外活性基来自苯乙酮。

6. 一种制造丙烯酸脱模剂制件的方法，所述方法包括如下步骤：

将丙烯酸脱模剂前体涂布在基片上，所述前体包含具有在紫外辐射照射下产生自由基的紫外活性基的聚(甲基)丙烯酸酯，且该前体在 20℃和 1Hz 频率下的储能弹性模量为  $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6 \text{Pa}$ ，

用紫外辐射照射丙烯酸脱模剂前体，形成对润湿张力为 25.4N/m 的甲醇和水的混合溶液的接触角为 15° 或更大的丙烯酸脱模剂层；所述甲醇和水的体积比为 90/10。

## 丙烯酸脱模剂前体、脱模剂制件以及制造脱模剂制件的方法

### 领域

本发明涉及包含聚合物如聚(甲基)丙烯酸酯的脱模剂前体、使用它的脱模剂制件及其制造方法。

### 背景

胶带和粘合片是通过在基片表面形成粘合剂来制得的，它们通常卷成卷形以后储存。在这种情况下，基片的背表面通常涂布脱模剂，以保护胶带或粘合片的粘合剂表面。当使用胶带或粘合片时它可方便地退卷。或者，所述粘合剂表面覆盖上涂布脱模剂的单独基片，由此保护粘合剂表面。

已经知道各种类型的脱模剂。尤其是具有长链烷基的脱模剂(长链烷基脱模剂)可用于电子工业，这是因为它较便宜且不大会导致污染。

在国际公报 W0 01/64805 和/或公开(日本未审查的专利公报)No. 2001-240775 的小册子中公开长链烷基脱模剂的一个例子。各种长链烷基脱模剂是丙烯酸脱模剂，它包含用紫外辐射照射丙烯酸脱模剂前体制得的产物，所述前体包含聚(甲基)丙烯酸酯，在 20℃ 和 1Hz 频率下其储能弹性模量为  $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，其中，所述丙烯酸脱模剂对润湿张力为 25.4N/m 的甲醇和水的混合溶液(体积比为 90/10)的接触角为 15° 或更大。在施涂到基片上之后，这种丙烯酸脱模剂对由聚对苯二甲酸乙二醇酯制得的基片的粘合性较高。这种丙烯酸脱模剂即使置于高温下也可以保持对压敏粘合剂如丙烯酸压敏粘合剂的剥离力较低。而且，这种丙烯酸脱模剂基本上不会对粘合剂的残留粘合性产生影响。

从上述说明明显可知，上述丙烯酸脱模剂通过紫外辐射照射丙烯酸脱模剂前体的步骤来制备。但是，这种步骤中所需的紫外照射剂量随丙烯酸脱模剂前体的组成而变化很大。当比较需要小剂量形成脱模剂的组合物和需要大剂量的组合物时，所述剂量有时变化 3-5 倍。

### 概述

在制备丙烯酸脱模剂时要求(1)所需紫外照射剂量不随丙烯酸脱模剂前体的组成发生显著变化,(2)为了提高生产率,降低紫外照射剂量。

本发明涉及提供丙烯酸脱模剂前体,它可以尽可能相对较少的紫外剂量制备具有上述可剥离性的丙烯酸脱模剂。

另外,本发明提供使用丙烯酸脱模剂前体的脱模剂制件及其制造方法。

本发明提供一种丙烯酸脱模剂前体,它包含具有能被紫外辐射活化的基团(也称为紫外活性基)的聚(甲基)丙烯酸酯,在 20℃和 1Hz 频率下其储能弹性模量为  $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6 \text{Pa}$ ,其中,在用紫外辐射照射之后,所述前体对润湿张力为 25.4N/m 的甲醇和水的混合溶液(体积比为 90/10)的接触角为 15° 或更大。

通过在基片上形成脱模剂前体,然后使用紫外辐射照射所述脱模剂前体来形成脱模剂制件。

当使用上述脱模剂前体时,可以有效地制备丙烯酸脱模剂。

通常,当使用聚(甲基)丙烯酸酯和具有紫外活性基的自由基生成剂的混合物时,为了制备所述丙烯酸脱模剂,不能降低所述紫外照射剂量。因此,本发明所用具有紫外活性基的聚(甲基)丙烯酸酯基本上不同于聚(甲基)丙烯酸酯和具有紫外活性基的自由基生成剂的简单混合物。

通过优选实施方式来解释本发明。如本领域普通技术人员显而易见的,本发明并不限于这些详述的实施方式。

在本文中,术语“接触角”定义为如 JIS K6768:1999 所述由润湿张力为 25.4N/m 的混合溶液(体积比为 90/10)所测的接触角值。这种测量可以在  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  和  $50 \pm 5\%$  相对湿度的条件下进行。

在本文中,丙烯酸脱模剂前体的储能弹性模量( $G'$ )是使用粘弹性测定计(例如,由 Rheometrics 制造的 Dynamic Analyzer RDA II)在 20℃和 1Hz 频率下以剪切模式测得的值。

#### 附图简要说明

图 1 是显示本发明脱模片或脱模带的一个实施方式的截面图。

#### 详述

本发明丙烯酸脱模剂前体是聚合物组合物,它包含具有紫外活性基的聚合物,如聚(甲基)丙烯酸酯。

所述聚(甲基)丙烯酸酯例如是由丙烯酸单体组分形成的共聚物,包括具有  $C_{12-30}$  烷基(下文称为“第一(甲基)丙烯酸烷基酯)的(甲基)丙烯酸酯和具有  $C_{1-12}$  烷基(下文称为“第二(甲基)丙烯酸烷基酯)的(甲基)丙烯酸酯以及具有紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯。

在这种情况下,所述第一(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基构成了共聚物中相对较长的侧链。这种长烷基侧链能有效降低丙烯酸脱模剂的表面能。这种表面能由上述“接触角”进行评价。

优选的长烷基侧链没有极性官能团,如羧基、羟基或含氮或磷的基团。虽然所述长烷基侧链在低温和高温下通常均保持较低的剥离力,但是当具有极性官能团的脱模剂置于高温下时很难保持较低的剥离力。优选的包含长烷基侧链的第一(甲基)丙烯酸烷基酯包括(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯或者(甲基)丙烯酸山萘酯。

第二(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基构成了上述共聚物中较短的侧链。这种短的烷基侧链可以将脱模剂前体的玻璃化转变温度降至  $30^{\circ}\text{C}$  或更低。因此,也可以将储能弹性模量降低至  $1 \times 10^2 - 3 \times 10^6 \text{Pa}$  的范围内,由此可将压敏粘合剂光滑地从丙烯酸脱模剂上剥离。优选的短烷基侧链没有上述极性官能团,类似于第一(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基侧链。

所述共聚物通常不限制上述两种丙烯酸单体组分的量,但是它包含以所述第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯总重量计为 10-90 重量%的第一(甲基)丙烯酸烷基酯或第二(甲基)丙烯酸烷基酯。当所述第一(甲基)丙烯酸烷基酯的量超过 90 重量%时,由于第一(甲基)丙烯酸烷基酯的影响强烈,所述丙烯酸脱模剂具有相对较高的结晶度,并提供不均匀的剥离。另一方面,当所述第二(甲基)丙烯酸烷基酯的量超过 90 重量%时,由于第二(甲基)丙烯酸烷基酯的影响强烈,所述丙烯酸脱模剂提供较强的剥离力。

在本发明中,第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯均具有  $C_{12}$  烷基。

另一方面可以说所述聚(甲基)丙烯酸酯来自包含具有  $C_{8-30}$  支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的单体组分以及具有紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯。具有  $C_{8-30}$  支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯例子包括(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-己基十二烷基酯、丙烯酸 2-庚基十一烷基酯、丙烯酸 2-辛基癸酯和(甲基)丙烯酸异壬酯。通过降低其本身结晶度,这种具有支化侧链的(甲基)丙烯酸酯可以降低储能弹性

模量和表面能。因此，所述丙烯酸脱模剂前体不一定要包含两种组分，如上述第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯，只要它具有支化  $C_{8-30}$  烷基。所述丙烯酸 2-己基癸酯或丙烯酸 2-辛基癸酯的聚合物是优选的丙烯酸脱模剂前体，因为它可以只降低所述脱模剂的表面能。

在本发明中，所述聚(甲基)丙烯酸酯如上所述具有紫外活性基。在紫外辐射照射下，这种紫外活性基可以在所述脱模剂前体中产生自由基。所产生的自由基促进脱模剂前体的交联以及对基片的粘合，由此提高基片和脱模剂之间的粘合性。只要能达到本发明的目的和效果，所述紫外活性基并没有特别限制，但是它较好来自二苯甲酮或苯乙酮。通过加入作为单体组分的具有紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯并聚合包含(甲基)丙烯酸酯的单体组分，可将紫外活性基引入聚(甲基)丙烯酸酯中。具有紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯的优选量为每聚(甲基)丙烯酸酯单位中 0.01-1.0 重量%。当具有紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯的量小于 0.01 重量%时，往往不能获得降低形成脱模剂所需的紫外照射剂量的显著效果。即使具有紫外活性基的(甲基)丙烯酸酯的量大于 0.01 重量%，在用紫外辐射照射的常规条件下获得的效果已经足够，并且加入新的组分可能对剥离力产生影响。

丙烯酸脱模剂前体的聚合物的重均分子量较好为 100,000-2,000,000。当所述聚合物的重均分子量小于约 100,000 时，所得丙烯酸脱模剂前体的剥离力高，这不合要求。当所述聚合物的重均分子量大于约 2,000,000 时，可以获得满意的剥离性能，但是在下文所述聚合反应过程中很难处理所述聚合物，这是因为其粘度高。

上述单体组分通常在预定量的聚合反应引发剂存在下进行聚合，由此形成丙烯酸脱模剂前体。优选的聚合反应是溶液聚合反应。这种溶液聚合反应通常在以下状态下进行：在 50-100℃ 下在惰性气体如氮气的气氛中，将单体组分和聚合反应引发剂溶解在溶剂中。因此，当聚合反应完成之后，实际上可以使用作为反应产物的聚合物溶液。至于溶剂，可以使用例如乙酸乙酯、甲乙酮或者庚烷。若需要的话，将链转移剂加入所述溶剂中，可以将聚合物分子量控制在上述范围内。

所述聚合反应引发剂没有特殊限制。例如，可以使用偶氮化合物如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)或者 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和过氧化物如过氧化苯甲酰或者过氧化月桂酰作为聚合反应引发剂。更具体的是，2,2'-偶氮二异丁腈和 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)可以以 V-60 和 V-59 的商品名从 Wako Pure Chemicals Industries, Ltd. 购得。以所述单体组分的总重量计，较好

使用 0.005-0.5 重量%的聚合反应引发剂。当聚合反应引发剂的量小于约 0.005 重量%时，所述聚合反应会进行得相对较慢。另一方面，当聚合反应引发剂的量大于 0.5 重量%时，所得丙烯酸脱模剂前体的分子量会较低。

在将所述前体涂布到基片上之后进行紫外辐射照射，上述丙烯酸脱模剂前体转化成丙烯酸脱模剂。这种丙烯酸脱模剂对润湿张力为 25.4N/m 的甲醇和水混合溶液(体积比 90/10)的接触角为 15° 或更大。由于它有效地抑制了压敏粘合剂在丙烯酸脱模剂表面上润湿和扩散，并降低了粘合剂的亲合力，因此，这种接触角有利。

这种丙烯酸脱模剂也可以为压敏粘合剂如丙烯酸压敏粘合剂提供一定的较低的剥离力，为 0.05-3N/25mm。这种剥离力对方便地从胶带或粘合片上剥离脱模片很有利。按照实施例中所述的方法测量，所述丙烯酸脱模剂对丙烯酸压敏粘合剂如以下实施例中所述丙烯酸压敏粘合剂的剥离力较好小于 0.2N/25mm。

在图 1 中，显示了作为本发明脱模剂制件的脱模片(或脱模带)的一个实施方式的截面图。这种脱模片(1)由基片(2)和在基片(2)上形成的丙烯酸脱模剂(3)组成。通过紫外辐射照射本发明丙烯酸脱模剂前体可以制得这种丙烯酸脱模剂(3)。通常，这种丙烯酸脱模剂在基片上形成，厚度为 0.01-1 微米。所述丙烯酸脱模剂通常在涂布丙烯酸脱模剂前体之后进行紫外辐射照射来制得。如国际公报 WO 01/64805 和/或公开(日本未审查的专利公报)No. 2001-240775 的小册子中所述，即使所述丙烯酸脱模剂没有极性官能团，通过紫外辐射照射，所述丙烯酸脱模剂也粘附到基片上。至于基片，可以使用例如由塑料如聚酯或聚烯烃(例如，聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯或聚对苯二甲酸丁二酯)制成的薄膜或纸。基片的优选厚度为 10-300 微米。

所述丙烯酸脱模剂前体通常由上述溶液聚合反应制得，并以聚合物溶液的形式存在。因此，使用涂布工具如棒涂器，将所述聚合物溶液涂布到基片上，其厚度为 0.01-1 微米，较好是 0.05-0.5 微米。当厚度小于 0.01 微米时，难以形成均匀的涂层，丙烯酸脱模剂的剥离力会增大。即使厚度超过约 1 微米，也几乎不对丙烯酸脱模剂剥离力产生影响。若需要的话，可以在用稀释剂稀释直到获得预定的粘度之后涂布所述聚合物溶液。稀释剂包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和/或二氯甲烷。

通过紫外辐射照射，上述施涂的丙烯酸脱模剂前体转化成丙烯酸脱模剂。不像电子束，它并不要求在减压下在惰性气体如氮气气氛中进行紫外辐射照射。因此，进行紫外辐射照射比用电子束照射要容易。如上所述，这种丙烯酸脱模剂紧

密地粘贴到基片上。在本发明中，紫外辐射的照射剂量随聚(甲基)丙烯酸酯的种类和结构而变化，但是可以是  $10\text{--}100\text{mJ}/\text{cm}^2$  范围内的指定低剂量。如上所述，这种丙烯酸脱模剂前体的聚(甲基)丙烯酸酯具有紫外活性基。因此，可以在短时间内高效制造所述脱模剂制件。

通过优选实施方式解释本发明，但是本发明并不限于此。

所述聚(甲基)丙烯酸酯来自许多单体组分。例如，所述第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯分别来自许多单体组分。

通常，所述单体组分在侧链上没有极性官能团。但是，所述单体组分在侧链上可以具有极性官能团，只要所述丙烯酸脱模剂前体和丙烯酸脱模剂具有上述储能弹性模量和接触角。

## 实施例

现在通过实施例详细说明本发明。如本领域普通技术人员显而易见的，本发明并不限于这些实施例。在以下实施例中，除非另有说明，“份”是指重量份。

### 制造脱模剂制件

#### 实施例 1

首先，将作为单体组分的 100 份 NK 酯 ISA(由 OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD. 制造)和 0.03 份 EBECRYL P36(由 DAICEL-UCB COMPANY LTD. 制造)加入包含重量比为 50:50 的乙酸乙酯和正庚烷的混合溶剂中，制备固体含量为 50 重量%的反应溶液。所述 NK 酯 ISA 是重量比为 1:1 的丙烯酸 2-辛基癸酯和丙烯酸 2-己基十二烷基酯的混合物，也称为丙烯酸 2-庚基十一烷基酯(见国际公报 WO 01/64085 的小册子)。而且，EBECRYL P36 是具有来自二苯甲酮的紫外活性基的丙烯酸酯。然后，将 0.004 份由 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)组成的引发剂加入反应器中。这种引发剂从 Wako Pure Chemicals Industries, Ltd. 以 V-65 的商品名购得。

然后，用氮气吹扫这一反应器的内部 10 分钟。将这种反应器转移到保持  $50^\circ\text{C}$  的旋转恒温浴中，然后静置 20 小时。同时，使反应器中的单体组分反应制得脱模剂前体，该前体由丙烯酸共聚物形成。如下所述测量所得脱模剂前体的储能弹性模量。

用乙酸乙酯稀释所述丙烯酸脱模剂前体，制备固体含量为 1 重量%的稀释溶液，所述固体不从溶液中分离出来。使用棒涂器将所述稀释的溶液涂布在 50 微米

厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基片上,干燥除去乙酸乙酯和正庚烷,然后,干燥制得厚度约为0.1微米的丙烯酸脱模剂前体。

使用由Fusion System Corporation制造的高压汞灯(H型阀),以表1所示的能量密度用紫外辐射照射丙烯酸脱模剂前体,制得片状脱模剂制件(下文称为脱模片)。如下所述测量所得脱模片的剥离力和接触角。

### 实施例2

在本实施例中,除了加入100份NK酯ISA和0.1份EBECRYL P36(DAICEL-UCB COMPANY LTD.制造)以外,以和实施例1中相同的方法制造和评价脱模片。

### 实施例3

在本实施例中,除了加入100份NK酯ISA和0.4份EBECRYL P36(DAICEL-UCB COMPANY LTD.制造)以外,以和实施例1中相同的方法制造和评价脱模片。

### 实施例4

在本实施例中,除了加入100份NK酯ISA和0.8份EBECRYL P36(DAICEL-UCB COMPANY LTD.制造)以外,以和实施例1中相同的方法制造和评价脱模片。

### 对比例1

在本实施例中,除了未使用EBECRYL P36以外,以和实施例1中相同的方法制造和评价脱模片。

### 脱模剂前体的储能弹性模量

使用粘弹性测定计(例如,由Rheometrics制造的Dynamic Analyzer RDA II)在20℃和1Hz频率下以剪切模式测量上述各脱模剂前体的储能弹性模量。下表1中显示了这些脱模剂前体的储能弹性模量。

### 脱模剂制件的剥离力

使用丙烯酸压敏粘合片按以下方式测定上述各脱模片的剥离力,所述粘合片通过用1重量%异佛尔酮二异氰酸酯交联来自单体组分的聚合物来制得,上述单体组分包括重量比为100:8:1.5的丙烯酸丁酯、丙烯酸和乙酸乙烯酯。

将丙烯酸压敏粘合片粘贴在脱模片上，然后在 110℃ 的烘箱中放置 6 小时。从烘箱中取出所述脱模片和丙烯酸粘合片，然后在室温下静置 (25℃) 过夜。当使用 Shimadzu Corp. 制造的 Autograph (AGS-100B)，以 180° 的剥离角和 300mm/min 的剥离速度以及 25mm 的宽度将所述脱模片从丙烯酸粘合片上连续剥离时，测量施加到脱模片的负载，所得负载作为剥离力。在表 1 中显示了脱模片在各种丙烯酸脱模剂前体和紫外能量密度下的剥离力。

#### 脱模剂的接触角

使用 Kyowa Interface Science Co.LTD. 制造的接触角测量计 CA-A 测量脱模片的接触角。在所述测量中，使用 JIS K6768:1999 所述润湿张力为 25.4N/m 的甲醇和水的混合溶液 (体积比为 90/10)。同时，在滴加 5 秒内进行所述测量。在表 1 中显示了脱模片在各种丙烯酸脱模剂前体和紫外能量密度下的接触角。

表 1

| 实施例                         | 实施例 1               | 实施例 2                        | 实施例 3                        | 实施例 4               | 对比例 1               |  |
|-----------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|--|
| 组成                          | ISA/P36(重量%/重量%)    |                              |                              |                     |                     |  |
| 脱模剂前体的储能弹性模量(Pa)            | 100/0.03            | 100/0.1                      | 100/0.4                      | 100/0.8             | 100/0               |  |
|                             | 1.7×10 <sup>3</sup> | 1.4×10 <sup>3</sup>          | 2.2×10 <sup>3</sup>          | 1.5×10 <sup>3</sup> | 1.2×10 <sup>3</sup> |  |
| UV 剂量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) |                     |                              |                              |                     |                     |  |
| 剥离力<br>(N/25mm)             | 10                  | -                            | 16.7                         | 7.9                 | -                   |  |
|                             | 20                  | -                            | 8.1                          | 0.17                | -                   |  |
|                             | 30                  | -                            | 0.16<br>0.16<br>0.16<br>0.15 | 0.16                | -                   |  |
|                             | 40                  | 3.1                          |                              | 0.16                | 7.9                 |  |
|                             | 60                  | 0.16<br>0.15<br>0.16<br>0.16 |                              | 0.16                | 3.6                 |  |
|                             | 80                  |                              |                              | 0.16                | 1.9                 |  |
|                             | 100                 |                              |                              | -                   | 0.16                |  |
|                             | 120                 | -<br>-<br>-<br>-             | -                            | 0.17                |                     |  |
|                             | 200                 |                              | 0.15                         | -                   | 0.16                |  |
|                             | 300                 |                              | -                            | -                   | 0.17                |  |
| 接触角(°)                      | 10                  | 41.1                         | 40.7                         | 41.4                | 39.9                |  |
|                             | 20                  | 41.3                         | 40.5                         | 41.0                | 39.7                |  |
|                             | 30                  | 41.5                         | 40.1                         | 41.1                | 39.9                |  |
|                             | 40                  | 41.3                         | 39.7                         | 41.1                | 39.8                |  |
|                             | 60                  | 41.1                         | 39.5                         | 40.6                | 39.1                |  |
|                             | 80                  | 40.4                         | 38.8                         | 40.3                | 38.7                |  |
|                             | 100                 | 39.2                         | 38.9                         | 38.7                | 38.2                |  |
|                             | 120                 | 39.4                         | 38.3                         | 38.8                | 38.5                |  |
|                             | 200                 | 38.2                         | 37.6                         | 38.6                | 38.0                |  |
|                             | 300                 | 37.3                         | 37.7                         | 38.1                | 37.5                |  |

在表 1 中, 实施例 1-4 的丙烯酸脱模剂前体的储能模量以及丙烯酸脱模剂的接触角为  $1.4 \times 10^3$ – $2.2 \times 10^3$  Pa, 以及  $37.3$ – $42.0^\circ$ , 这满足了 WO 01/64805 和/或日本未审查的专利公报(公开)No. 2001-240775 中所述储能模量为  $1 \times 10^2$ – $3 \times 10^6$  Pa 以及接触角不小于  $15^\circ$  的要求。

而且, 从表 1 可见, 划线范围内的剥离力具有给定的稳定值, 且是优选的。当对比例 1 的丙烯酸脱模剂前体没用剂量不小于  $100 \text{ mJ/cm}^2$  的紫外辐射照射时, 不能提供具有所需剥离力的脱模片。另一方面, 实施例 1-4 所述丙烯酸脱模剂前体在 EBECRYL P36 量所决定的低紫外剂量下提供具有所需剥离力的脱模片。

实施例 1-4 所有的脱模片具有和对比例 1 相同的剥离力, 对剥离力的不利影响并非来自 EBECRYL P36, 即紫外活性基。因此, 使用 0.8 重量% EBECRYL P36 的丙烯酸脱模剂前体如实施例 4 可以提供脱模片, 其产率 5 倍于未使用 EBECRYL P36 的对比例 1, 同时保持所述剥离力。

而且, 上述结果表明当形成脱模片所需的紫外照射剂量随脱模剂前体的组成而变化时, 可以通过调节所加入的具有能被紫外辐射活化的基团的丙烯酸酯的量, 在恒定剂量的紫外照射下制造所述脱模片。

#### 实施例 5-8

在这些实施例中, 除了使用 4-丙烯酰氧基二苯甲酮 (ABP) 代替 EBECRYL P36 作为具有二苯甲酮的丙烯酸酯以外, 以和实施例 1-4 中相同的方法制造和评价脱模片。表 2 中显示了脱模片在各种丙烯酸脱模剂前体和紫外能量密度下的剥离力。

表 2

| 实施例                         | 实施例 5               | 实施例 6               | 实施例 7               | 实施例 8               | 对比例 1               |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 组成                          | ISA/ABP(重量%/重量%)    |                     |                     |                     |                     |
| 脱模剂前体的储能弹性模量 (Pa)           | 100/0.03            | 100/0.1             | 100/0.4             | 100/0.8             | 100/0               |
|                             | 1.2×10 <sup>3</sup> | 2.2×10 <sup>3</sup> | 1.1×10 <sup>3</sup> | 1.6×10 <sup>3</sup> | 1.2×10 <sup>3</sup> |
| UV 剂量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) |                     |                     |                     |                     |                     |
| 剥离力<br>(N/25mm)             | 10                  | 13.2                | 0.15                | 0.15                | -                   |
|                             | 20                  | 1.1                 | 0.15                | 0.17                | -                   |
|                             | 30                  | 0.67                | 0.15                | 0.18                | -                   |
|                             | 40                  |                     | 0.15                | 0.18                | 7.9                 |
|                             | 60                  |                     | 0.16                | 0.19                | 3.6                 |
|                             | 80                  |                     | 0.16                | 0.20                | 1.9                 |
|                             | 100                 |                     | -                   | -                   | 0.16                |
|                             | 120                 |                     | -                   | -                   | 0.17                |
|                             | 200                 |                     | -                   | -                   | 0.16                |
|                             | 300                 |                     | -                   | -                   | 0.17                |
| 接触角 (°)                     | 10                  | 41.4                | 41.2                | 41.6                | 39.9                |
|                             | 20                  | 40.8                | 41.5                | 41.3                | 39.7                |
|                             | 30                  | 40.5                | 41.3                | 40.7                | 39.9                |
|                             | 40                  | 41.1                | 40.8                | 37.9                | 39.8                |
|                             | 60                  | 40.6                | 40.2                | 38.4                | 39.1                |
|                             | 80                  | 39.7                | 40.4                | 38.3                | 38.7                |
|                             | 100                 | 39.6                | 39.5                | 37.7                | 38.2                |
|                             | 120                 | 38.5                | 39.1                | 37.1                | 38.5                |
|                             | 200                 | 38.6                | 38.1                | 36.4                | 38.0                |
|                             | 300                 | 36.8                | 37.7                | 36.7                | 37.5                |

在表 2 中，实施例 5-8 的丙烯酸脱模剂前体的储能模量以及丙烯酸脱模剂的接触角为  $1.1 \times 10^3$ - $2.2 \times 10^3$ Pa，以及 36.4-41.6°，这满足了 WO 01/64805 和/或日本未审查的专利公报(Kokai)No. 2001-240775 中所述储能模量为  $1 \times 10^2$ - $3 \times 10^6$ Pa 以及接触角不小于 15° 的要求，如实施例 1-4 中的情况。

而且，从表 2 可见，划线范围内的剥离力具有给定的稳定值，且是优选的。从表 2 可见，当使用 ABP 作为丙烯酸脱模剂前体时，在 ABP 量所决定的低紫外剂量下提供具有所需稳定剥离力的脱模片，类似于表 1 中的 EBECRYL P36 的情况。实施例 5-8 所有的脱模片也具有和对比例 1 相同的剥离力，且对剥离力的不利影响并非来自 ABP，即紫外活性基。

对比例 2

在本实施例中，除了还将 0.1 重量%二苯甲酮(BP) 加入包含 100 份 NK 酯 ISA 丙烯酸脱模剂前体的稀释溶液中以外，以和实施例 1 中相同的方法制造和评价脱模片。

对比例 3

在本实施例中，除了还将 0.5 重量%二苯甲酮(BP) 加入包含 100 份 NK 酯 ISA 聚合物的稀释溶液中制备丙烯酸脱模剂前体以外，以和实施例 1 中相同的方法制造和评价脱模片。

表 3 中显示了脱模片在各种丙烯酸脱模剂前体和紫外能量密度下的剥离力。

表 3

| 实施例             |                             | 对比例 2                | 对比例 3   | 对比例 1   |
|-----------------|-----------------------------|----------------------|---------|---------|
| 组成              |                             | ISA/BP(混合物)(重量%/重量%) |         |         |
|                 |                             | 100/0.1              | 100/0.5 | 100/0.0 |
|                 | UV 剂量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) |                      |         |         |
| 剥离力<br>(N/25mm) | 40                          | 10.1                 | 9.6     | 7.9     |
|                 | 60                          | 7.3                  | 6.1     | 3.6     |
|                 | 80                          | 2.6                  | 2.8     | 1.9     |
|                 | 100                         | 0.17                 | 0.18    | 0.16    |
|                 | 120                         | 0.19                 | 0.18    | 0.17    |
|                 | 200                         | 0.16                 | 0.17    | 0.16    |

在表 3 中，用和对流 1 中所用相同的紫外辐射来照射对比例 2 和 3 的丙烯酸脱模剂前体，由此仅可以提供和对比例 1 相同等级的脱模片。另一方面，通过仅使用 0.03 重量%EBECRYL P36 将紫外活性基引入分子中，实施例 1 的丙烯酸脱模剂前体可在低紫外剂量下提供脱模片。因此发现，仅通过加入二苯甲酮，紫外照射剂量没有降低，且预期产率也不能增大。即本发明丙烯酸脱模剂前体中所含的具有紫外活性基的聚(甲基)丙烯酸酯基本上不同于聚(甲基)丙烯酸酯和具有紫外活性基的自由基生成剂的简单混合物，本发明的丙烯酸脱模剂前体可以提高脱模剂的产率。

本发明的丙烯酸脱模剂前体可以在较少剂量的紫外剂下有效地制备丙烯酸脱模剂，而与其组分无关。

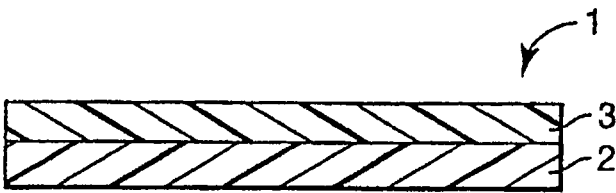


图 1