(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119110822 A
(43)申请公布日 2024.12.10

(21)申请号 202380036088.X
(22)申请日 2023.05.24
(30)优先权数据
2022-087332 2022.05.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/019324 2023.05.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/234140 JA 2023.12.07
(71)申请人 东洋纺株式会社
地址 日本
(72)发明人 西山公典
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 韩平
(51)Int.Cl.
C08J 7/04(2020.01)
B05D 5/00(2006.01)
B05D 7/24(2006.01)
B05D 7/04(2006.01)
C09D 183/05(2006.01)
C09D 183/07(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C08K 3/26(2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

有机硅脱模聚酯薄膜和其制造方法

(57)摘要

提供:也可以适合作为层叠陶瓷电容器制造时的载体薄膜等使用的、例如即使为非常薄的膜也能剥离而没有破裂等破损的适当的轻剥离性优异的有机硅脱模聚酯薄膜、和其制造方法等。一种有机硅脱模聚酯薄膜,其具有使用脱模用涂覆组合物而形成的涂布层,所述脱模用涂覆组合物包含:数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1);数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2);数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3);和,铂系催化剂,将前述有机硅(A)、前述有机硅(B)和前述有机硅(C)的固体成分含量的总计设为100质量份的情况下,含有:前述有机硅(A)80质量份以上、前述有机硅(B)2质量份以上且20质量份以下、和前述有机硅(C)2质量份以上且20质量份以下。

CN 119110822 A

1.一种有机硅脱模聚酯薄膜,其具有使用脱模用涂覆组合物而形成的涂布层,

所述脱模用涂覆组合物包含:

数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1);

数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2);

数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3);和,

铂系催化剂,

将所述有机硅(A)、所述有机硅(B)和所述有机硅(C)的固体成分含量的总计设为100质量份的情况下,含有:所述有机硅(A)80质量份以上、所述有机硅(B)2质量份以上且20质量份以下、和所述有机硅(C)2质量份以上且20质量份以下。

2.根据权利要求1所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,所述有机硅(A)在1分子中在两末端和侧链具有烯基。

3.根据权利要求1或2所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,所述有机硅(A)的烯基为乙烯基。

4.根据权利要求1或2所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,所述有机硅(B)的烯基为乙烯基。

5.根据权利要求1或2所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,所述有机硅(A)和所述有机硅(B)的烯基为乙烯基。

6.根据权利要求1或2所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,所述铂系催化剂的含量相对于所述有机硅(A)和所述有机硅(B)的总计量为120ppm以上。

7.根据1或2所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其用于层叠陶瓷电容器制造中的陶瓷生片成型。

8.一种有机硅脱模聚酯薄膜的制造方法,其包括如下工序:形成使用脱模用涂覆组合物而形成的涂布层,

所述脱模用涂覆组合物包含:

数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1);

数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2);

数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3);和,

铂系催化剂,

将所述有机硅(A)、所述有机硅(B)和所述有机硅(C)的固体成分含量的总计设为100质量份的情况下,含有:有机硅(A)80质量份以上、有机硅(B)2质量份以上且20质量份以下、和有机硅(C)2质量份以上且20质量份以下。

9.根据权利要求8所述的制造方法,其中,所述有机硅(A)在1分子中在两末端和侧链具有烯基。

10.根据权利要求8或9所述的制造方法,其中,所述有机硅(A)和所述有机硅(B)的烯基为乙烯基。

有机硅脱模聚酯薄膜和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅脱模聚酯薄膜。更详细地涉及:例如层叠陶瓷电容器制造时使用的陶瓷生片成型等中,具有适于从轻剥离至重剥离的成型的剥离性和密合性、可以防止上述片等的破裂、变形的发生的有机硅脱模聚酯薄膜、和其制造方法等。

背景技术

[0002] 层叠陶瓷电容器的制造中,使用脱模薄膜作为陶瓷生片成型用载体薄膜。特别是在尺寸稳定性、耐热性的方面,使用聚酯薄膜作为脱模薄膜的基材。近年来,层叠陶瓷电容器的小型化/大容量化推进,而另一方面,需要对车载用的高可靠性,陶瓷生片的品质改善的需求逐渐提高。

[0003] 随着陶瓷生片的薄膜化和高可靠性化,成为干燥后的片的厚度为几μm以下的区域。因此,对于载体薄膜尤其要求轻剥离性。通过薄膜化而陶瓷生片的刚度变低,凭借现有的脱模薄膜的剥离力将生片剥离时会产生破裂、变形,小片不良率恶化,因此,要求轻剥离性。

[0004] 因此,要求减轻脱模薄膜的剥离力,例如提出了,通过控制有机硅的交联结构从而调整剥离力的方法(例如专利文献1)。然而,如此控制脱模层的交联结构的方法中,需要具有特殊结构的聚合物、交联剂的新的设计,或紫外线照射、电子束照射等时需要更强力的能量,因此,存在成本变高的问题。

[0005] 另外,提出了由具有交联结构的有机硅树脂和不具有交联结构的有机硅树脂形成的脱模层(例如专利文献2)。然而,该方法中,用于形成脱模层的涂布剂的溶剂为有机溶剂,因此,涂覆、干燥时的有机溶剂处理设备变得巨大,另外,也耗费挥发了的有机溶剂处理的运行成本,作为结果,存在成本变高的问题。

[0006] 进而,存在作业环境方面的问题、有机溶剂爆发火灾等安全方面等的问题。另外,还提出了不使用有机溶剂的方法(例如专利文献3),但该方法中,由于涂剂的粘度上升而操作变得复杂,存在不易进行均匀涂覆的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2006-7689号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2008-254207号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2003-192987号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明鉴于上述情况,目的在于提供:例如也可以适合作为层叠陶瓷电容器制造时的载体薄膜等使用的、即使为非常薄的膜也能进行剥离而无破裂等破损的、适当的轻剥离性优异的有机硅脱模聚酯薄膜、和其制造方法等。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:使用某种特定的聚二甲基有机硅,使脱模层形成过程中的交联密度尽量最大化,从而可以解决上述课题,至此完成了本发明。

[0016] 即,本发明提供以下的有机硅脱模聚酯薄膜(有机硅脱模性聚酯薄膜)。

[0017] [1]

[0018] 一种有机硅脱模聚酯薄膜,其具有使用脱模用涂覆组合物而形成的涂布层,

[0019] 所述脱模用涂覆组合物包含:

[0020] 数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1);

[0021] 数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2);

[0022] 数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3);和,

[0023] 铂系催化剂,

[0024] 将上述有机硅(A)、上述有机硅(B)和上述有机硅(C)的固体成分含量的总计设为100质量份的情况下,含有:上述有机硅(A)80质量份以上、上述有机硅(B)2质量份以上且20质量份以下、和上述有机硅(C)2质量份以上且20质量份以下。

[0025] [2]

[0026] 根据[1]所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,上述有机硅(A)在1分子中在两末端和侧链具有烯基。

[0027] [3]

[0028] 根据[1]或[2]所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,上述有机硅(A)的烯基为乙烯基。

[0029] [4]

[0030] 根据[1]~[3]中任一项所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,上述有机硅(B)的烯基为乙烯基。

[0031] [5]

[0032] 根据[1]~[4]中任一项所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,上述有机硅(A)和上述有机硅(B)的烯基为乙烯基。

[0033] [6]

[0034] 根据[1]~[5]中任一项所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其中,上述铂系催化剂的含量相对于上述有机硅(A)和上述有机硅(B)的总计量为120ppm以上。

[0035] [7]

[0036] 根据[1]~[6]中任一项所述的有机硅脱模聚酯薄膜,其用于层叠陶瓷电容器制造中的陶瓷生片成型。

[0037] 另外,本发明提供以下的有机硅脱模聚酯薄膜的制造方法。

[0038] [8]

[0039] 一种有机硅脱模聚酯薄膜的制造方法,其包括如下工序:形成使用脱模用涂覆组

合物而形成的涂布层，

[0040] 所述脱模用涂覆组合物包含：

[0041] 数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1)；

[0042] 数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2)；

[0043] 数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3)；和，

[0044] 铂系催化剂，

[0045] 将上述有机硅(A)、上述有机硅(B)和上述有机硅(C)的固体成分含量的总计设为100质量份的情况下，含有：有机硅(A)80质量份以上、有机硅(B)2质量份以上且20质量份以下、和有机硅(C)2质量份以上且20质量份以下。

[0046] [9]

[0047] 根据[8]所述的制造方法，其中，上述有机硅(A)在1分子中在两末端和侧链具有烯基。

[0048] [10]

[0049] 根据[8]或[9]所述的制造方法，其中，上述有机硅(A)和上述有机硅(B)的烯基为乙烯基。

[0050] 发明的效果

[0051] 本发明的有机硅脱模聚酯薄膜通过具有上述构成，从而作为片成型用的脱模薄膜，可以提供：即使为非常薄的膜也能剥离而无破裂等破损的、具有适度低的剥离强度、脱模层的均匀性优异的脱模性聚酯薄膜。具备这样的特性的本发明的脱模性聚酯薄膜例如可以作为适合用于成型为陶瓷层叠电容器中使用的陶瓷生片的载体薄膜使用。

[0052] 另外，本发明的有机硅脱模聚酯薄膜的制造方法可以效率良好地简便地得到具备上述特性的有机硅脱模聚酯薄膜。

具体实施方式

[0053] 以下，对本发明的实施方式详细进行说明，但本发明不限定于这些实施方式。

[0054] ＜有机硅脱模聚酯薄膜＞

[0055] 本发明的有机硅脱模聚酯薄膜具有使用脱模用涂覆组合物而形成的涂布层，所述脱模用涂覆组合物包含：

[0056] 数均分子量为25000以上且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1)；

[0057] 数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2)；

[0058] 数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3)；和，

[0059] 铂系催化剂，

[0060] 将前述有机硅(A)、前述有机硅(B)和前述有机硅(C)的固体成分含量的总计设为

100质量份的情况下,含有:前述有机硅(A)80质量份以上、前述有机硅(B)2质量份以上且20质量份以下、和前述有机硅(C)2质量份以上且20质量份以下。

[0061] 〔聚酯薄膜〕

[0062] 本发明的聚酯薄膜中可以适宜使用公知的聚酯,例如可以适合使用以下所示者。

[0063] (聚酯)

[0064] 构成作为本发明中的基材薄膜(以下有时记作“基材”)使用的聚酯薄膜的聚酯没有特别限定,可以使用将作为脱模薄膜用基材通常通常使用的聚酯进行薄膜成型而成者。优选为由芳香族二元酸成分和二醇成分形成的结晶性的线性饱和聚酯,例如进一步适合的是,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚(1,4-对苯二甲酸亚环己基二亚甲酯)、聚对苯二甲酸丙二醇酯或以这些树脂的构成成分为主成分的共聚物。其中,特别适合的是,由聚对苯二甲酸乙二醇酯形成的聚酯薄膜。聚对苯二甲酸乙二醇酯中,对苯二甲酸乙二醇酯的重复单元优选90摩尔%以上、更优选95摩尔%以上、也可以共聚有少量的其他二羧酸成分、二醇成分。例如,出于成本的方面,优选仅由对苯二甲酸和乙二醇制造者。

[0065] 另外,在不妨碍本发明的脱模薄膜的效果的范围内,也可以添加公知的添加剂、例如抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、结晶剂等。出于双方向的弹性模量高等理由,聚酯薄膜优选双轴取向聚酯薄膜。

[0066] 上述聚酯薄膜的特性粘度优选0.50dl/g以上且0.70dl/g以下、更优选0.52dl/g以上且0.65dl/g以下。特性粘度为0.50dl/g以上的情况下,拉伸工序中不发生大量断裂而优选。相反地0.70dl/g以下的情况下,裁切成规定的制品幅度时的裁切性良好,不产生尺寸不良,故优选。另外,原料粒料优选充分进行真空干燥。

[0067] 需要说明的是,本说明书中,简记作“聚酯薄膜”的情况下,是指具有(层叠有)表面层A和表面层B的聚酯薄膜。

[0068] 本发明中的聚酯薄膜的制造方法没有特别限定,可以利用以往通常使用的方法。例如,将上述聚酯在挤出机中熔融,挤出为薄膜状,在旋转冷却鼓上冷却,由此,得到未拉伸薄膜,将上述未拉伸薄膜进行双轴拉伸,从而可以得到。双轴拉伸薄膜可以以将纵向或者横向的单轴拉伸薄膜沿横向或纵向进行依次双轴拉伸的方法、或者将未拉伸薄膜沿纵向和横向进行同时双轴拉伸的方法而得到。

[0069] 本发明中,聚酯薄膜拉伸时的拉伸温度优选设为聚酯的二次转变点(Tg)以上。优选在纵向、横向各自的方向上进行1倍以上且8倍以下、特别是进行2倍以上且6倍以下的拉伸。

[0070] 上述聚酯薄膜的厚度优选12μm以上且100μm以下、进一步优选16μm以上且50μm以下、更优选19μm以上且33μm以下。薄膜的厚度如果为12μm以上,则薄膜生产时、加工工序、成型时,没有由于热而发生变形的担心而优选。另一方面,薄膜的厚度如果为100μm以下,则使用后废弃的薄膜的量不极度变多,在减小环境负荷上优选。

[0071] 上述聚酯薄膜基材可以为单层也可以为2层以上的多层。例如,基材薄膜可以为具有实质上不含粒径1.0μm以上的颗粒的表面层A和包含颗粒的表面层B的聚酯薄膜。优选表面层A实质上不含粒径1.0μm以上的无机颗粒。

[0072] 该方式中,表面层A中可以存在有粒径1nm以上且低于1.0μm的颗粒。表面层A通过

实质上不含粒径1.0μm以上的颗粒、例如无机颗粒,从而可以减少基材中的颗粒形状转印至树脂片而产生不良情况。

[0073] 一方式中,表面层A对于粒径低于1.0μm的颗粒也不含有,从而可以更有效地抑制基材中的颗粒形状转印至树脂片而产生不良情况。

[0074] 一方式中,上述聚酯薄膜基材优选为在至少单面具有实质上不含无机颗粒的表面层A的层叠薄膜。由此,可以进一步有效地抑制基材中的颗粒形状转印至树脂片而产生不良情况。

[0075] 例如优选实质上不含有粒径低于1.0μm的颗粒的表面层A对于粒径1.0μm以上的颗粒也实质上不含的方式。

[0076] 此处,本发明中,对于“实质上不含有颗粒”,例如低于1.0μm的无机颗粒的情况下,用荧光X射线分析定量无机元素时,是指成为50ppm以下、优选成为10ppm以下、最优选成为检测限以下的含量。这是由于,即使不积极地向薄膜中添加颗粒,也有源自外来异物的污染成分、原料树脂或者薄膜的制造工序中的生产线、装置上附着的污垢发生剥离而混入至薄膜中的情况。另外,“实质上不含粒径1.0μm以上的颗粒”是指,不积极地包含粒径1.0μm以上的颗粒。

[0077] 包含2层以上的多层构成的层叠聚酯薄膜的情况下,优选在实质上不含有无机颗粒的表面层A的相反面具有可以含有无机颗粒等的表面层B。

[0078] 作为层叠构成,将涂布脱模层的一侧的层设为A层、其相反面的层设为B层、这些以外的芯层设为C层时,厚度方向的层构成可以举出脱模层/A/B、或者脱模层/A/C/B等层叠结构。当然C层可以为多层构成。另外,表面层B中也可以不含无机颗粒。该情况下,为了赋予用于将薄膜卷取为卷状的滑动性,优选在表面层B上设置至少包含无机颗粒和粘结剂的涂布层。

[0079] 本发明中的聚酯薄膜基材中,从薄膜的滑动性、空气的脱去容易性的观点出发,形成涂布脱模层的面的相反面的表面层B优选含有无机颗粒,特别优选使用二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒。含有的无机颗粒含量在表面层B中、以无机颗粒的总计计优选含有5000ppm以上且15000ppm以下。

[0080] 此时,表面层B的薄膜的区域表面平均粗糙度(Sa)优选1nm以上且40nm以下的范围。更优选5nm以上且35nm以下的范围。二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒的总计为5000ppm以上、Sa为1nm以上的情况下,将薄膜卷成卷状时,可以使空气均匀地释放,卷绕形态良好、平面性良好,由此,变得适合于制造超薄层陶瓷生片。另外,二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒的总计为15000ppm以下、Sa为40nm以下的情况下,不易产生润滑剂的聚集,不产生粗大突起,因此,超薄层的陶瓷生片制造时品质稳定而优选。

[0081] 作为上述B层中含有的颗粒,除二氧化硅和/或碳酸钙以外还可以使用非活性的无机颗粒和/或耐热性有机颗粒等,但从透明性、成本的观点出发,更优选使用二氧化硅颗粒和/或碳酸钙颗粒。另外,作为此外能使用的无机颗粒,可以举出氧化铝-二氧化硅复合氧化物颗粒、羟基磷灰石颗粒等。另外,作为耐热性有机颗粒,可以举出交联聚丙烯酸类颗粒、交联聚苯乙烯颗粒、苯并胍胺系颗粒等。另外,使用二氧化硅颗粒的情况下,优选多孔质的胶体二氧化硅,使用碳酸钙颗粒的情况下,从防止润滑剂的脱落的观点出发,优选用聚丙烯酸系的高分子化合物实施了表面处理的轻质碳酸钙。

[0082] 上述表面层B中添加的无机颗粒的平均粒径优选0.1μm以上且2.0μm以下、特别优选0.3μm以上且1.0μm以下。无机颗粒的平均粒径如果为0.1μm以上,则脱模薄膜的滑动性良好而优选。另外,平均粒径如果为2.0μm以下,则没有对脱模层表面的平滑性造成不良影响的担心,因此,没有在陶瓷生片中产生针孔的担心而优选。

[0083] 另外,为了改善之后涂布的脱模层等的密合性、或防止带电等,可以在表面层A和/或表面层B的表面,在制膜工序内的拉伸前或单轴拉伸后的薄膜上设置涂布层,也可以实施电晕处理等。

[0084] 本发明中,上述有机硅脱模聚酯薄膜的陶瓷片剥离性例如可以如以下测定。将制备好的浆料以干燥后厚度成为2μm等的方式均匀涂覆在脱模聚酯薄膜的涂布层上后,使其干燥,形成陶瓷片。接着,将形成有陶瓷片的脱模聚酯薄膜裁切成25mm×150mm等尺寸,使粘合带贴合在陶瓷片侧,制作试验片。

[0085] 对于得到的试验片,例如在23℃、湿度50%条件下进行24小时湿度调节,接着,用拉伸试验机,以剥离角度90°、剥离速度10m/分钟等剥离陶瓷片(粘合带侧),测定剥离强度。对于陶瓷片的剥离强度,例如,实施例的条件的情况下,可以将上述剥离强度低于0.60N/mm者评价为优选、0.55以下的情况评价为更优选。

[0086] 〔脱模用涂覆组合物〕

[0087] 本发明的脱模用涂覆组合物包含:

[0088] 数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1);

[0089] 数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2);

[0090] 数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3);和,

[0091] 铂系催化剂。

[0092] 本发明中的含有烯基的有机硅成分至少由分子量不同的2种成分构成。

[0093] (含烯基有机硅(A))

[0094] 本发明中,使用数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)(以下,有时称为“有机硅(A)”、“含烯基有机硅(A)”)。

[0095] 上述含烯基有机硅(A)优选在1分子中在两末端和侧链具有烯基。

[0096] 另外,上述含烯基有机硅(A)的烯基在1分子中含有至少3个以上,但例如也可以为4以上、5以上、6以上等。另外,上述含烯基有机硅(A)的烯基的数量的上限只要发挥本发明的效果即可,例如可以设为30以下、20以下、15以下、10以下等。上述含烯基有机硅(A)的烯基在1分子中为2个以下时,交联反应性降低,陶瓷片的剥离变重。

[0097] 作为上述含烯基有机硅(A),例如示例具有下述通式(I)所示的结构的有机聚硅氧烷。

[0098] $R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b)/2}$ ・・・(I)

[0099] (式(I)中,R^1为碳数2~8的烯基,R^2为选自烷基或芳基中的碳数1~16的1价的饱和烃基,分别表示a为0~3、b为0~2、且满足a+b≤3的整数。

[0100] 上述含烯基有机硅(A)可以为直链状结构、支链状结构中的任意者,另外,也可以

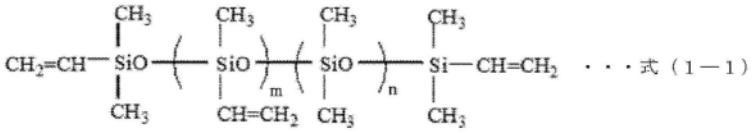
为部分具有交叉偶联者、进而它们的混合物中的任意者。

[0101] 作为R^1所示的碳数2～8的烯基,例如可以举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等,这些中,特别优选乙烯基。

[0102] 另外,作为R^2所示的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基等,另外,作为芳基,可以举出苯基、甲苯基等。其中,在轻剥离性的方面,优选R^2的取代基的80摩尔%以上为甲基。

[0103] 另外,相对于上述含烯基有机硅(A)中的全部硅原子,例如,具有烯基的硅原子为0.05～20摩尔%的范围时,从组合物的固化速度和适用期的方面出发而优选。具有烯基的硅原子的比例达不到下限时,组合物的固化速度降低,薄膜制膜中有时变得难以高效地形成固化状的有机硅被膜。另外,具有烯基的硅原子的比例超过上限的范围时,组合物的适用期有时变短。

[0104] 作为上述含烯基有机硅(A),例如可以举出下述式(1-1)所示的有机硅等。

[0105] 

$$CH_2=CH-SiO(CH_3)_2-\left(SiO(CH_3)(CH=CH_2)\right)_m-\left(SiO(CH_3)_2\right)_n-Si(CH_3)_2-CH=CH_2 \quad \cdots 式(1-1)$$

[0106] (式(1-1)中,m为2.5,n为400。)

[0107] 上述含烯基有机硅(A)可以以公知的方法制造。另外,本发明中的含烯基有机硅优选以水分散体(水分散体(1))的状态含有在上述组合物中。

[0108] 使上述含烯基有机硅(A)形成水分散体(水分散体(1))的情况下,上述水分散体(1)100质量份中的上述含烯基有机硅(A)的含量例如可以设为1质量份以上且80质量份以下,也可以为3质量份以上且75质量份以下、5质量份以上且70质量份以下、10质量份以上且65质量份以下、或15质量份以上且60质量份以下等。上述含量为10质量份以下的情况下,乳液的长期稳定性有时恶化,80质量份以上的情况下,粘度变高,分散性有时恶化。

[0109] 上述含烯基有机硅(A)的数均分子量为25000以上,例如可以为26000以上、27000以上、28000以上、30000以上等。上述含烯基有机硅(A)的数均分子量的上限值只要发挥本发明的效果即可,例如可以设为45000以下、40000以下等。另外,如果成为50000以上,则水分散体的乳液有时变得不稳定。

[0110] 对于上述含烯基有机硅(A)的含量,将包含烯基的有机硅(A)与有机硅(B)与含Si-H基有机硅(C)的含量的固体成分总计设为100质量份的情况下,优选80质量份以上且96质量份以下,例如可以为85质量份以上且95质量份以下、88质量份以上且94质量份以下、90质量份以上且92质量份以下等。上述含量如果成为96质量份以上,则高分子有机硅增加,交联密度会下将。另外,上述含量如果成为80质量份以下,则高分子有机硅与低分子有机硅的交联位点降低,交联密度会下降。

[0111] (含烯基有机硅(B))

[0112] 使用数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)(以下,有时称为“有机硅(B)”、“含烯基有机硅(B)”)。

[0113] 上述含烯基有机硅(B)在1分子中仅在两末端具有烯基。推定上述低分子量的含烯基有机硅(B)能进行补充上述高分子量的含烯基有机硅(A)的交联网络的交联反应,使交联密度尽量最大化,与陶瓷片的轻剥离化成为可能,但不将保护范围仅限定于上述机制的情

况。

[0114] 作为上述含烯基有机硅(B),例如示例具有下述通式(I')所示的结构的有机聚硅氧烷。

[0115] $R^{1'}_{a'}R^{2'}_{b'}SiO_{(4-a'-b')/2}$ ・・・(I')

[0116] (式(I')中,$R^{1'}$为碳数2～8的烯基,$R^{2'}$为选自烷基或芳基中的碳数1～16的1价的饱和烃基,分别表示a'为0～1、b'为0～2、且满足a'+b'≤3的整数。)

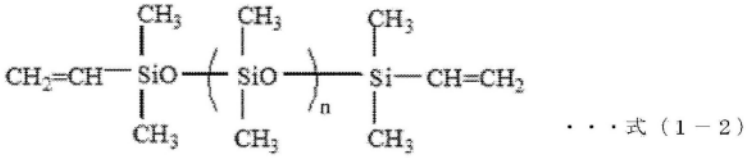
[0117] 上述含烯基有机硅(B)可以为直链状结构、支链状结构中的任意者,另外,也可以为部分具有交叉偶联者、进而它们的混合物中的任意者。

[0118] 作为$R^{1'}$所示的碳数2～8的烯基,例如可以举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等。这些中,特别优选乙烯基。需要说明的是,上述含烯基有机硅(B)在1分子中仅在两末端具有烯基。

[0119] 另外,作为$R^{2'}$所示的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基等,另外,作为芳基,可以举出苯基、甲苯基等。其中,在轻剥离性的方面,优选$R^{2'}$的取代基的80摩尔%以上为甲基。

[0120] 另外,相对于上述含烯基有机硅(B)中的全部硅原子,例如具有烯基的硅原子为0.05～20摩尔%的范围时,从组合物的固化速度和适用期的方面出发而优选。

[0121] 作为上述含烯基有机硅(B),例如可以举出下述式(1-2)所示的有机硅等。

[0122] 

・・・式(1－2)

[0123] (式(1-2)中,n为200。)

[0124] 上述含烯基有机硅(B)可以以公知的方法制造。另外,本发明中的含烯基有机硅优选以水分散体的状态(水分散体(2))含有在上述组合物中。

[0125] 上述含烯基有机硅(B)的数均分子量为25000以下,例如也可以为24000以下、23000以下、22000以下、21000以下、20000以下、19000以下、18000以下、17000以下等。上述含烯基有机硅(B)的数均分子量的下限值只要发挥本发明的效果即可,例如可以设为10000以上、11000以上、12000以上等。上述分子量为25000以上的情况下,与有机硅A基本等同,因此,交联密度得不到改善,另一方面,上述分子量过小的情况下,有机硅A之间的交联网络的形成会变难。

[0126] 上述含烯基有机硅(B)可以以公知的方法制造。另外,上述含烯基有机硅(B)优选以水分散体(水分散体(2))的状态含有在上述组合物中。

[0127] 使上述含烯基有机硅(B)形成水分散体(水分散体(2))的情况下,上述水分散体(2)100质量份中的上述含烯基有机硅(B)的含量例如可以设为1质量份以上且80质量份以下,也可以为3质量份以上且70质量份以下、5质量份以上且65质量份以下、10质量份以上且60质量份以下等、或15质量份以上且55质量份以下等。上述含量为10质量份以下的情况下,乳液的长期稳定性有时恶化,80质量份以上的情况下,粘度变高,分散性有时恶化。

[0128] 对于上述含烯基有机硅(B)的含量,将包含烯基的有机硅(A)与有机硅(B)与含Si-H基有机硅(C)的固体成分含量的总计设为100质量份的情况下,优选2质量份以上且20质量

份以下,例如也可以为3质量份以上且18质量份以下、4质量份以上且15质量份以下、5质量份以上且10质量份以下等。

[0129] (含Si-H基有机硅(C))

[0130] 作为本发明中的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)(以下,有时称为“有机硅(C)”、“含Si-H基有机硅(C)”),示例具有下述通式(II)所示的结构的有机氢聚硅氧烷。

[0131] $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ ・・・(II)

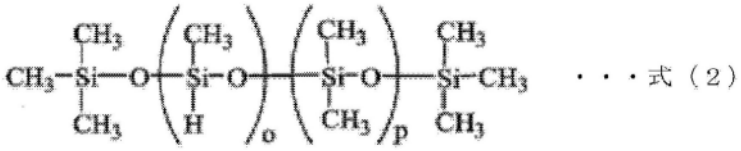
[0132] (式(II)中,R^3为选自烷基或芳基中的碳数1～16的1价的饱和烃基,分别表示c为0～2、d为1～3、且满足c+d≤3的整数。)

[0133] 上述含Si-H基有机硅(C)可以为直链状结构、支链状结构中的任意者。

[0134] 作为R^3所示的烷基,分别例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基等,另外,作为芳基,例如可以举出苯基、甲苯基等。其中,在轻剥离性的方面,优选R^3的取代基的50摩尔%以上为甲基。

[0135] 从固化特性的观点出发,上述含Si-H基有机硅(C)优选在有机硅1分子中具有至少3个、优选5个以上的键合于Si原子的氢原子。

[0136] 作为上述含Si-H基有机硅(C),例如可以举出下述式(2)所示的有机硅等。

[0137]  ・・・式(2)

[0138] (式(2)中,o为30,p为35)

[0139] 上述含Si-H基有机硅(C)可以以公知的方法制造。另外,本发明中的含Si-H基有机硅(C)优选以水分散体(水分散体(3))的状态含有在上述组合物中。

[0140] 使上述含Si-H基有机硅(C)形成水分散体(水分散体(3))的情况下,上述水分散体(3)100质量份中的上述含烯基有机硅(B)的含量例如可以设为1质量份以上且80质量份以下,也可以为3质量份以上且70质量份以下、5质量份以上且60质量份以下、8质量份以上且55质量份以下、或10质量份以上且50质量份以下等。上述含量为10质量份以下的情况下,乳液的长期稳定性有时恶化,80质量份以上的情况下,粘度变高,分散性有时恶化。

[0141] 上述含Si-H基有机硅(C)的数均分子量为10000以下,例如也可以为8000以下、7000以下、6000以下等。数均分子量为10000以上的情况下,作为交联剂的功能变得不充分,使交联密度降低。另外,上述含Si-H基有机硅(C)的数均分子量的下限值只要发挥本发明的作用效果就没有特别限制,例如可以设为300以上、500以上、1000以上、2000以上等。

[0142] 对于上述含Si-H基有机硅(C)的含量,将包含烯基的有机硅(A)与有机硅(B)与含Si-H基有机硅(C)的含量的固体成分总计设为100质量份的情况下,优选2质量份以上且20质量份以下,例如也可以为3质量份以上且18质量份以下、4质量份以上且15质量份以下、5质量份以上且10质量份以下等。上述含量低于2质量份的情况下,固化反应不易进行,因此,有时得不到充分的涂膜硬度,上述含量超过20质量份的情况下,Si-H过度地在表面析出,与生片强烈地密合,因此,结果有时引起重剥离化。

[0143] (Si-H基数与烯基数的比率)

[0144] 本发明中的脱模用涂覆组合物中的Si-H基数与烯基数(有机硅(A)和有机硅(B)中

的烯基数)的比率(Si-H基数/烯基数)优选1.0～2.0的范围。上述比率如果达不到下限,则残留在形成有过量的烯基的涂布层中,因此,经时剥离强度容易发生变化,此外,交联密度降低,由此,剥离力的均匀性和残余粘接率有时降低。另外,上述比率如果超过上限,则残留在形成有反应性高的Si-H基的涂布层中,有时引起剥离力的增加。

[0145] (有机硅含量)

[0146] 本发明中的脱模用涂覆组合物中,将上述组合物的固体成分质量设为基准,含烯基有机硅固体成分(有机硅(A)和有机硅(B)的固体成分的总计量)与含Si-H基有机硅(C)固体成分的总计量优选70质量%以上。另外,各有机硅固体成分的更优选的含量为80质量%以上且97质量%以下。此处有机硅固体成分是指除水系溶剂之外的量,组合物的固体成分质量是指各添加剂的固体成分的总计量。上述有机硅固体成分的总计量如果少于下限,则用有机硅对形成有涂膜的薄膜表面覆盖的面积变少,剥离力变重,有时产生剥离力的不均匀化。

[0147] (水系溶剂)

[0148] 作为形成本发明的各有机硅水分散体的水系溶剂,优选使用水。通过使用水系溶剂,从而脱模薄膜制造的工序中可以形成有机硅脱模层而不使用有机溶剂所需的防爆设备和有机溶剂回收设备。

[0149] (乳化剂)

[0150] 各水分散体是使用乳化剂而制作的以提高水分散体的稳定性、耐剪切性。作为乳化剂,优选对有机硅的固化反应不造成影响的非离子系乳化剂。具有离子性的乳化剂有可能对有机硅的固化反应造成影响,另外,局部存在化于涂膜中,例如在表面渗出,有时对脱模性造成影响。

[0151] 作为非离子系乳化剂,优选HLB值为8以上且18以下的范围,例如可以举出选自高级醇乃至高级脂肪酸的环氧烷加成体、高级脂肪酸与醇的环氧烷加成体的酯体、烷醇酰胺的环氧烷加成体、脱水山梨醇酯的环氧烷加成体、高级脂肪酸甘油酯的环氧烷加成体等环氧烷加成型中的至少1种。它们可以单独使用,另外,也可以组合2种以上而使用。此处,HLB值是根据Griffin的计算式而算出的值。

[0152] 作为环氧烷,例如可以举出环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷,可以使用这些中的1种也可以使用多种。使用多种的情况下,无论嵌段、无规的加成形式,均优选HLB值为8以上且18以下的范围、进一步优选10以上且15以下的范围。这些非离子系乳化剂中,例如优选可以举出聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯十三烷醚等。如果将HLB值偏离上述范围的非离子系乳化剂作为有机硅水分散体的乳化剂使用,则乳化分散力、水分散体的稳定性有时降低。非离子系乳化剂优选以相对于全部固体成分为0.1质量%以上且20质量%以下的范围使用,更优选0.2质量%以上且15质量%以下的范围、进一步优选0.5质量%以上且10质量%以下的范围。如果低于该范围,则有不擅长乳化的倾向,如果高于其,则有时引起重剥离化。

[0153] (催化剂)

[0154] 构成本发明的涂布层的脱模用涂覆组合物中,为了使上述有机硅(A)和/或上述有机硅(B)与上述有机硅(C)进行加成反应,优选使用催化剂,特别优选铂系催化剂。

[0155] (铂系催化剂)

[0156] 作为铂系催化剂,可以使用公知者,例如可以举出氯化铂、氯化铂酸。对于上述铂

系催化剂,考虑对有机硅的分散性,可以使用1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物(Karstedt催化剂),使有机硅乳化时同时进行分散,由此,可以确保均匀分散性。它们可以单独使用,另外,也可以组合2种以上而使用。

[0157] 对于铂系催化剂量,相对于上述有机硅(A)的水分散体(1)、上述有机硅(B)的水分散体(2)、以及上述有机硅(C)的水分散体(3)的总计质量,铂元素的质量优选以120ppm以上且800ppm以下的范围包含。通过设为上述范围,从而可以使有机硅的固化充分进行。且可以抑制有机硅聚集物的产生,可以得到表面性优异的脱模聚酯薄膜。铂元素的质量比如果超过上限,则加速烯基与Si-H基的加成反应,有产生有机硅聚集物的倾向。从上述观点出发,铂系催化剂量例如为600ppm以下、500ppm以下、300ppm以下、250ppm以下等。另外,铂元素的质量比如果低于下限,则加成反应不进行,有引起有机硅的固化不良的倾向。从上述观点出发,铂催化剂量例如为130ppm以上、140ppm以上、150ppm以上、200ppm以上等。

[0158] (交联反应抑制剂)

[0159] 为了抑制室温下的铂系催化剂的活性,优选在水性涂覆组合物中含有交联反应抑制剂。上述交联反应抑制剂优选为具有烯基的交联反应抑制剂。作为具有烯基的交联反应抑制剂,只要具有烯基就没有特别限定,具体而言,示例1-乙炔基-1-环己醇、4-乙基-1-辛炔-3-醇、3-甲基-1-十二炔-3-醇、3,7,11-三甲基-1-十二炔-3-醇、1,1-二苯基-2-丙炔-3-醇、3-乙基-6-乙基-1-壬炔-3-醇、3-甲基-1-十五炔-3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、3-苯基-1-丁炔-3-醇。作为上述炔基,例如可以举出乙炔基作为优选例。它们可以单独使用,另外,也可以组合2种以上而使用。本发明中,采用了水性乳液涂覆组合物,因此,出于对水的亲和溶解性与对铂的配位能力的平衡和沸点方面,优选使用示例的具有烯基和羟基的交联反应抑制剂。

[0160] 交联反应抑制剂的含量相对于脱模层的形成中使用的水性涂覆组合物质量,优选5ppm以上且1000ppm以下、更优选10ppm以上且700ppm以下、进一步优选20ppm以上且500ppm以下。上述交联反应抑制剂的含量为下限以上的情况下,适用期变长,在室温下有机硅的加成固化反应不易进行,有变得不易产生有机硅聚集物的倾向。另外,上述交联反应抑制剂的含量如果为上限以下,则剥离对象材料后有机硅变得不易向对象材料迁移,热处理时挥发的反应抑制剂的量减少,因此,不易产生烘箱内部的污染。

[0161] 另外,相对于铂元素质量的上述交联反应抑制剂的含量,例如相对于铂元素质量,优选6倍以下、进一步优选5倍以下、特别是更优选4倍以下。

[0162] 作为具有乙炔基的交联反应抑制剂,只要具有乙炔基就没有特别限定,本发明中,采用水系涂覆组合物,因此,出于对水的溶解性与对铂的配位能力的平衡和挥发性,优选使用以1-乙炔基环己醇为代表的具有乙炔基羟基的交联反应抑制剂。

[0163] (其他成分)

[0164] 本发明的脱模用涂覆组合物中,在不有损本发明的课题的范围内,可以还添加例如对基材的密合性赋予剂、着色剂、紫外线吸收剂、颗粒、抗静电剂等。

[0165] (有机硅水分散体的制作)

[0166] 制作本发明的各有机硅水分散体时,可以举出用上述有机硅成分、水系溶剂和乳化剂进行乳化的方法。这些成分的乳化可以使用公知的方法,例如可以举出:用均化器、真空乳化机、超级行星搅拌机等搅拌装置,将预先制作好的有机硅、乳化剂以及根据需要的其

他成分在水系介质中、以机械方式进行乳化的方法等。

[0167] 另外,可以调整搅拌叶片的大小、搅拌速度和搅拌时间,调整水分散体的粒径。本发明的各有机硅水分散体的平均粒径优选200nm以下、更优选100nm以上且200nm以下。

[0168] 〔涂布层〕

[0169] 本发明中,用本发明的脱模用涂覆组合物在聚酯薄膜的至少一个面形成涂布层(脱模层)。本发明的涂布层(脱模层)如下形成:用上述脱模用涂覆组合物涂布在上述聚酯薄膜上后,实施干燥,形成涂布层。

[0170] 本发明中,涂布层厚度以干燥后的厚度计优选5nm以上且70nm以下。涂布层的厚度如果达不到下限,则脱模特性有时变得不充分,另外,如果超过上限,则剥离强度增大,此外,必须使涂布液为高浓度、或增大涂覆量,因此,有变得难以进行涂布的倾向。

[0171] 在聚酯薄膜上涂布本发明的脱模用涂覆组合物时,制作包含上述组合物的水性涂布液,将上述涂布液的质量作为基准,水性涂布液的固体成分浓度优选20质量%以下、进一步优选1质量%以上且10质量%以下。水性涂布液中的固体成分浓度如果达不到下限,则对聚酯薄膜的涂布性有时不足。另外,固体成分浓度如果超过上限,则涂液的稳定性、涂布层的外观有时恶化。作为调整固体成分浓度的水性溶剂,优选使用水。

[0172] 水性涂布液对聚酯薄膜的涂布可以在任意阶段实施,但优选在聚酯薄膜的制造过程中实施,进一步优选涂布于取向结晶结束前的聚酯薄膜。

[0173] 此处,晶体取向结束前的聚酯薄膜包括:未拉伸薄膜;将未拉伸薄膜沿纵向(以下,有时称为薄膜连续制膜方向、长度方向、MD方向)或横向(以下,有时称为与纵向正交的方向、宽度方向、TD方向)中的任一者取向了的单轴取向薄膜;进一步沿纵向和横向的双向进行了低倍率拉伸取向而成者(最终沿纵向或横向进行再拉伸使取向结晶结束前的双轴拉伸薄膜);等。其中,优选在未拉伸薄膜或沿单向取向了的单轴拉伸薄膜上涂布上述组合物的水性涂布液、并直接实施纵向拉伸和/或横向拉伸以及热定型的、所谓在线涂覆。可以通过涂布后的拉伸工序或者热定型处理使涂布层干燥,也可以进一步根据需要施加干燥工序。另外,用催化剂使组合物固化,得到固化状的覆膜的情况下,可以通过拉伸工序或者热定型处理进行固,但也可以进一步根据需要施加固化工序。

[0174] 将水性涂布液涂布于聚酯薄膜时,例如,作为用于改善涂布性的预处理,优选对薄膜表面实施电晕表面处理、火焰处理、等离子体处理等物理处理、或者与组合物一起并用前述乳化剂作为润湿剂。

[0175] 作为涂布方法,可以应用公知的任意涂覆法。例如可以单独使用或组合而使用辊涂布法、凹版涂布法、辊刷法、喷涂法、气刀涂布法、浸渗法、幕涂法等。

[0176] ＜有机硅脱模聚酯薄膜的制造方法＞

[0177] 本发明的有机硅脱模聚酯薄膜的制造方法包括如下工序:形成使用脱模用涂覆组合物而形成的涂布层,

[0178] 所述脱模用涂覆组合物包含:

[0179] 数均分子量为25000以上、且在1分子中含有3个以上烯基的有机硅(A)的水分散体(1);

[0180] 数均分子量为25000以下、且在1分子中仅在两末端具有烯基的有机硅(B)的水分散体(2);

[0181] 数均分子量为10000以下的、具有Si-H基所示的与Si原子直接键合的氢原子的有机硅(C)的水分散体(3);和,

[0182] 铂系催化剂,

[0183] 将前述有机硅(A)、前述有机硅(B)和前述有机硅(C)的固体成分含量的总计设为100质量份的情况下,含有:有机硅(A)80质量份以上、有机硅(B)2质量份以上且20质量份以下、和有机硅(C)2质量份以上且20质量份以下。

[0184] 本发明的有机硅脱模聚酯薄膜的制造方法能效率良好地简便地得到具备上述特性的有机硅脱模聚酯薄膜。需要说明的是,此处所示的制造方法为一例,本发明不限定于此。

[0185] 上述制造方法中,对于各构成,可以适宜沿用本说明书中的涉及上述有机硅脱模聚酯薄膜等的记载。

[0186] 作为上述制造方法中的、使用水分散体的脱模用涂覆组合物而形成涂布层的工序,只要为使用水分散体的脱模用涂覆组合物在薄膜上形成涂布层的方法就可以适宜使用公知的方法。

[0187] 实施例

[0188] 根据实施例,对本发明具体进行说明,但本发明不限定于以下的实施例。需要说明的是,实施例中的物性、特性用下述的方法进行测定或评价。另外,表述“份”的情况下,是指“质量份”。

[0189] 实施例中的各测定/评价等如以下进行。

[0190] 陶瓷片剥离性

[0191] 在甲苯:乙醇=1:1(体积比率)的混合溶剂中加入钛酸钡($BaTiO_3$)100质量份、聚乙烯醇缩丁醛7质量份、邻苯二甲酸二辛脂3质量份,在球磨机中进行分散,调整浆料。

[0192] 将得到的浆料以干燥后厚度成为2μm的方式均匀涂覆在脱模聚酯薄膜的涂布层上后,使其干燥,形成陶瓷片。将形成有陶瓷片的脱模聚酯薄膜裁切成25mm×150mm,使粘合带(日东电工株式会社制、商品名“31B胶带”)贴合在陶瓷片侧,制作试验片。

[0193] 对得到的试验片在23℃、湿度50%条件下进行24小时湿度调节,接着,用拉伸试验机,以剥离角度90°、剥离速度10m/分钟将陶瓷片(31B胶带侧)剥离,测定剥离强度。对于陶瓷片的剥离强度,基于以下的指标进行评价。

[0194] ○:剥离强度低于0.60N/mm

[0195] ×:剥离强度为0.60N/mm以上

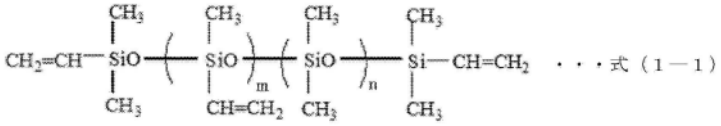
[0196] 〔实施例1~2、比较例1~5〕

[0197] 将包含平均粒径0.7μm的碳酸钙的颗粒0.1质量%的熔融聚对苯二甲酸乙二醇酯([η]=0.64dl/g、Tg=78℃)从模头挤出,根据常规方法在冷却鼓上冷却,形成未拉伸薄膜,接着,沿纵向拉伸至3.6倍后,以成为表1所示的固体成分比率的方式将各成分混合而制备水性涂布液(固体成分浓度3质量%的水分散体),用辊涂机将得到的水性涂布液均匀地涂布于薄膜的表面。

[0198] 接着,对于该涂布薄膜,经约5秒、在115℃下进行干燥和在145℃下、沿横向拉伸至4.5倍,进一步在230℃下进行热定型约5秒,得到具有表1所示的涂布层的25μm的双轴拉伸聚酯薄膜。

[0199] (含烯基有机硅(1)的水分散体(A))

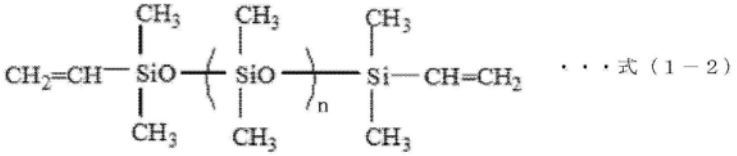
[0200] 用能在容器内整体搅拌的乳化装置(N.P.Labo Co.,Ltd.制、装置名“超级行星搅拌机”),使包含下式(1-1)所示的具有烯基的有机硅(数均分子量:28000)98质量%、和作为表面活性剂的聚氧乙烯月桂醚(花王株式会社制商品名“EMULGEN 109P”)2质量%的原料在水介质中、以机械方式进行乳化,得到固体成分20质量%的含烯基有机硅水分散体。另外,通过调整乳化时的搅拌速度和搅拌时间,从而调整乳液粒径。

[0201]  ···式(1-1)

[0202] (式(1-1)中,m为2.5,n为400。)

[0203] (含烯基有机硅(B)的水分散体(2))

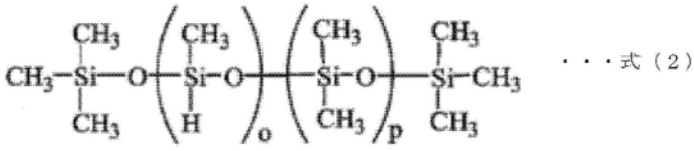
[0204] 用能在容器内整体搅拌的乳化装置(N.P.Labo Co.,Ltd.制、装置名“超级行星搅拌机”),使包含下式(1-2)所示的具有烯基的有机硅(数均分子量:14000)98质量%、和作为表面活性剂的聚氧乙烯月桂醚(花王株式会社制商品名“EMULGEN 109P”)2质量%的原料在水介质中、以机械方式进行乳化,得到固体成分20质量%的含烯基有机硅水分散体。另外,通过调整乳化时的搅拌速度和搅拌时间,从而调整乳液粒径。

[0205]  ···式(1-2)

[0206] (式(1-2)中,n为200。)

[0207] (具有Si-H基的有机硅(C)的水分散体(3))

[0208] 用能在容器内整体搅拌的乳化装置(N.P.Labo Co.,Ltd.制、装置名“超级行星搅拌机”),使包含下式(2)所示的具有氢基的有机硅(数均分子量:5000)98质量%、和作为表面活性剂的聚氧乙烯月桂醚(花王株式会社制、商品名“EMULGEN 109P”)2质量%的原料在水介质中、以机械方式进行乳化,得到固体成分10质量%的含Si-H基有机硅水分散体。另外,通过调整乳化时的搅拌速度和搅拌时间,从而调整乳液粒径。

[0209]  ···式(2)

[0210] (式(2)中,o为30,p为35)

[0211] (铂系催化剂)

[0212] • 含反应终止剂的铂系催化剂:用氯化铂酸的异丙醇溶液(本组合物中,铂金属以质量单位计成为500ppm的量)、作为表面活性剂的聚氧乙烯月桂醚(花王株式会社制、商品名“EMULGEN 109P”)99.75质量%、交联反应抑制剂(1-乙炔基环己醇0.2质量%、和纯水制成固体成分10质量%的水分散液。该铂系催化剂优先配位于交联反应终止剂,因此,可以延迟催化效果直至反应终止剂挥发。

[0213] (有机硅涂布液调整)

[0214] 作为脱模用涂覆组合物,按照表1所示的配混组成,使用由含烯基有机硅水分散

体/含Si-H基有机硅水分散体/铂系催化剂构成的组合物,以成为50nm的层厚度的方式,用水稀释使得涂布液的固体成分浓度成为10%,准备涂布液。

[0215] 将上述配方和上述结果示于表1。需要说明的是,各有机硅的数值表示固体成分的质量份。

[0216] [表1]

[0217]

表 1

	单位	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
有机硅(A) 固体成分比率	wt%	80	90	80	80	90	90	50	50	80
有机硅(B) 固体成分比率	wt%	10	5	20	0	10	0	40	10	10
有机硅(C) 固体成分比率	wt%	10	5	0	20	0	10	10	40	10
铂系催化剂	ppm	140	140	140	140	140	140	140	140	90
陶瓷片剥离性	mN/mm	0.49	0.52	NG (未固化)	0.63	NG (未固化)	0.65	0.74	0.98	0.61

[0218] 由表1可知,本发明的实施例的薄膜对于非常薄至2μm的陶瓷片的剥离性也优异。推定这是由于,通过使用包含各规定的能交联的高分子量的有机硅、低分子量的有机硅和含Si-H基有机硅的特定的构成,从而得到剥离性优异的膜。另一方面,比较例1~7中,成为交联不足而变得未固化、或得不到适当的轻剥离性的结果。