



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111051061 B

(45) 授权公告日 2022.04.05

(21) 申请号 201880058517.2

(22) 申请日 2018.09.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111051061 A

(43) 申请公布日 2020.04.21

(30) 优先权数据
2017-181764 2017.09.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/034953 2018.09.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/059329 JA 2019.03.28

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 开俊启

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

审查员 何之贤

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

脱模薄膜及层叠体

(57) 摘要

一种脱模薄膜,其为在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面具有交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠有脱模层的脱模薄膜,该交联树脂层由含有交联剂(C)和具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)的交联树脂组合物形成,该脱模层由脱模剂组合物形成,所述脱模剂组合物含有重均分子量为500~50000并且1分子中具有至少1个烯基的第1聚二甲基硅氧烷、和重均分子量为120~20000并且1分子中具有至少1个氢化甲硅烷基的第2聚二甲基硅氧烷,并且利用下述方法测定时的剥离力为4g/25mm以下。〈剥离力的测定〉将脱模薄膜的脱模层和粘合剂带(日东电工株式会社制、“No.502”、丙烯酸类粘合剂)贴合,在拉伸速度300mm/分钟的条件下进行180°剥离试验。

1. 一种脱模薄膜,其为在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面具有交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠有脱模层的脱模薄膜,

该交联树脂层由含有交联剂(C)和具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)的交联树脂组合物形成,

该脱模层由脱模剂组合物形成,所述脱模剂组合物含有重均分子量为500以上且50000以下并且1分子中具有至少1个烯基的第1聚二甲基硅氧烷、和重均分子量为120以上且20000以下并且1分子中具有至少1个氢化甲硅烷基的第2聚二甲基硅氧烷,并且

利用下述方法测定时的剥离力为4g/25mm以下,

<剥离力的测定>将脱模薄膜的脱模层和粘合剂带贴合,在拉伸速度300mm/分钟的条件下进行180°剥离试验,所述粘合剂带为日东电工株式会社制、“No.502”、丙烯酸类粘合剂。

2. 根据权利要求1所述的脱模薄膜,其中,所述离子性聚合物(A)为含有季铵盐基的聚合物。

3. 根据权利要求1或2所述的脱模薄膜,其中,所述交联树脂组合物还含有粘结剂聚合物(B)。

4. 根据权利要求3所述的脱模薄膜,其中,所述粘结剂聚合物(B)为选自丙烯酸类树脂和乙烯基树脂中的1种以上。

5. 根据权利要求1或2所述的脱模薄膜,其中,所述脱模剂组合物还含有铂系催化剂。

6. 根据权利要求1或2所述的脱模薄膜,其中,所述脱模剂组合物还含有包含反应性基团的有机硅化合物。

7. 根据权利要求1或2所述的脱模薄膜,其中,所述脱模剂组合物还含有无反应性有机硅树脂。

8. 根据权利要求1或2所述的脱模薄膜,其中,所述脱模层的膜厚为0.01~1 μ m。

9. 一种层叠体,其为脱模薄膜和双面粘合片层叠而成的层叠体,所述脱模薄膜在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面具有交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠有脱模层,

该交联树脂层含有具有阳离子性基团的离子性聚合物(A),

该脱模层含有聚二甲基硅氧烷,膜厚为0.01~1 μ m,

该脱模薄膜的脱模层表面与该双面粘合片的剥离力在拉伸速度300mm/分钟条件下、以180°剥离时为4g/25mm以下。

脱模薄膜及层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及脱模薄膜及层叠体。

背景技术

[0002] 以往,以聚酯薄膜为基材的脱模薄膜被用于各种光学用途,被用于借助粘合剂层与以偏光板、相位差板为代表的光学构件进行贴合。可列举出例如,静电电容方式的触摸面板、液晶显示器构成构件、等离子体显示面板构成构件、及有机电致发光(有机EL)构成构件等各种显示器构成构件制造用途。

[0003] 近年来,对作为光学构件之一的触摸面板制造用无基材双面粘合片与脱模薄膜进行贴合时,报告有许多由于脱模薄膜的剥离力产生的不良情况。

[0004] 无基材双面粘合片包含在粘合层的两面层叠有剥离力相对低的轻剥离薄膜与剥离力相对高的重剥离薄膜的层叠体构成,在去除两面的剥离薄膜之后,为不具有支承基材的成为仅粘合层的双面粘合片。

[0005] 作为无基材双面粘合片的使用方法,可例示出如下加工工序:首先剥离轻剥离薄膜,将露出的粘合层的一表面与要贴合的对象物体面粘接,在该粘接后,进一步剥离重剥离薄膜,将露出的粘合层的另一面与不同的物体面粘接,由此物体之间被面粘接。

[0006] 近年来,无基材双面粘合片其作业性良好方面受到瞩目,用途逐渐扩大,也被用于各种光学用途的构件、例如便携式电话等。特别是静电电容方式的触摸面板存在如下情况:通过利用两根手指进行画面操作的多点触控操作,作为信息终端的用途急速扩大。静电电容方式的触摸面板与电阻膜方式相比,在构成上有印刷的高度差变厚的倾向,因此提出了增厚粘合层而消除印刷的高度差的方案。增厚粘合层的情况下,存在如下情况:剥离脱模薄膜时,产生粘合层的一部分附着于脱模薄膜、或者气泡混入到粘合层中等不良情况。因此,将无基材双面粘合片用于光学用途的情况下,不仅无基材双面粘合片、而且对于组合的脱模薄膜,也存在需要比以往更严格、更高品质的脱模薄膜的情况。

[0007] 使用无基材双面粘合片时,有时使用剥离较容易的轻剥离脱模薄膜,但从粘合层剥离轻剥离脱模薄膜时,由于高于所期望的剥离力,因此无法自粘合剂顺利地剥离、成品率降低成为问题。因此,轻剥离脱模薄膜要求比以前进一步轻的脱模性。

[0008] 另一方面,以聚酯薄膜作为基材的脱模薄膜在其性质方面存在容易带电的问题,在工业上的使用中例如有时产生如下不良情况。1:一般为将脱模薄膜借助粘合剂层与其它构件贴合后进行剥离的使用方法。然而,由于脱模薄膜容易带电,因此在剥离时产生带电。此时的剥离带电对作为被粘物的构件造成损伤、或者吸引周围的灰尘而产生缺陷。2:对于利用2张脱模薄膜夹入粘合剂层的构成的无基材双面粘合片,将一脱模薄膜剥离而贴合于其它构件。若由于此时的剥离带电使灰尘附着于粘合面而与其它构件贴合,则灰尘封入其间,不能再剥离,成为产生缺陷的产品。因此,仅制造工序中的基于设备对应的抗静电对策未必充分,存在强烈期望从脱模薄膜自身的抗静电处理的情况。

[0009] 作为对于上述问题的解决对策,提出了含有 π 电子共轭系导电性高分子的抗静电

层(例如参照专利文献1及2)。

[0010] 另外,提出了在含有离子性聚合物的抗静电层之上具有有机硅树脂涂膜的脱模薄膜,抗静电性能、生产率得到改善(例如参照专利文献3)。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2012-183811号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2012-993号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2007-45953号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 然而,专利文献1及2的抗静电薄膜虽然抗静电性良好,但在进行抗静电薄膜的熔融再利用的情况下,由于构成基材的聚酯与构成抗静电层的导电性高分子的相容性差而产生异物,因此存在无法进行再生利用而生产率降低的问题。另外,专利文献3的脱模薄膜存在如下情况:不仅构成脱模薄膜的脱模层的脱模性有机硅树脂涂膜与被粘物的粘合层的剥离力重,而且构成脱模薄膜的抗静电层与脱模性有机硅树脂涂膜(脱模层)的经时密合性不充分。

[0018] 因此,本发明提供一种脱模薄膜,其中,构成脱模薄膜的脱模层的脱模性有机硅树脂涂膜与被粘物的粘合层的脱模性(轻剥离性)、以及作为脱模薄膜的脱模层表面的抗静电性良好,且构成脱模薄膜的交联树脂层(抗静电层)与脱模层具有经时密合性,并且能够熔融再利用而生产率良好。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人对于上述问题进行了深入研究,结果发现通过形成聚酯薄膜基材、特定的交联树脂层、特定的脱模层的构成,可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明如下所述。

[0022] 本发明提供一种脱模薄膜,其为在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面具有交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠有脱模层的脱模薄膜,

[0023] 该交联树脂层由含有交联剂(C)和具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)的交联树脂组合物形成,

[0024] 该脱模层由脱模剂组合物形成,所述脱模剂组合物含有重均分子量为500以上且50000以下并且1分子中具有至少1个烯基的第1聚二甲基硅氧烷、和重均分子量为120以上且20000以下并且1分子中具有至少1个氢化甲硅烷基的第2聚二甲基硅氧烷,并且

[0025] 利用下述方法测定时的剥离力为4g/25mm以下。

[0026] <剥离力的测定>将脱模薄膜的脱模层和粘合剂带(日东电工株式会社制、“No.502”、丙烯酸类粘合剂)贴合,在拉伸速度300mm/分钟的条件下进行180°剥离试验。

[0027] 另外,本发明提供一种层叠体,其为脱模薄膜和双面粘合片层叠而成的层叠体,所述脱模薄膜在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面具有交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠有脱模层,

[0028] 该交联树脂层含有具有阳离子性基团的离子性聚合物(A),

[0029] 该脱模层含有聚二甲基硅氧烷,膜厚为0.01~1 μ m,

[0030] 该脱模薄膜的脱模层表面与该双面粘合片的剥离力在拉伸速度300mm/分钟的条件、以180°剥离时为4g/25mm以下。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明,可以提供一种脱模薄膜,其中,构成脱模薄膜的脱模层的脱模性有机硅树脂涂膜与被粘物的粘合层的脱模性(轻剥离性)、以及脱模薄膜的脱模层表面的抗静电性良好,构成脱模薄膜的交联树脂层与脱模层具有经时的密合性,并且能够熔融再利用而生产率良好。

具体实施方式

[0033] <脱模薄膜>

[0034] 本发明的脱模薄膜为在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面具有交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠有脱模层的脱模薄膜。

[0035] [聚酯薄膜]

[0036] 本发明中所称的聚酯薄膜指的是,将按照所谓的挤出法从挤出喷嘴熔融挤出的片至少沿单轴方向经过拉伸的薄膜。

[0037] 构成聚酯薄膜的聚酯层可以为单层构成也可以为多层构成,除了2层、3层构成以外,只要不超过本发明的主旨,则也可以为4层或其以上的多层,没有特别限定。另外,各聚酯层可以将以下的聚酯使用1种或组合使用2种以上。

[0038] <聚酯>

[0039] 上述聚酯层中使用的聚酯优选为使芳香族二羧酸与脂肪族二醇缩聚而得到的聚酯,可以由1种芳香族二羧酸与1种脂肪族二醇形成的均聚酯,进而也可以为使1种以上的其他成分共聚而成的共聚聚酯。

[0040] 包含均聚酯的情况下,作为芳香族二羧酸,可列举出对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等,作为脂肪族二醇,可列举出乙二醇、二甘醇、1,4-环己烷二甲醇等。作为代表性的聚酯,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

[0041] 另一方面,作为用作共聚聚酯的组成的二羧酸,可列举出间苯二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、己二酸、癸二酸等。

[0042] 作为二醇成分,可列举出乙二醇、二甘醇、丙二醇、丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇等。

[0043] 进而也可以为使其他酸成分、二醇成分共聚而成的聚酯。

[0044] 另外,对于聚酯薄膜,为了通过薄膜加工中的热历程等降低脱模薄膜中含有的低聚物在表面析出/结晶化的量,也可以在多层结构薄膜的最外层使用降低了低聚物含量的聚酯。作为降低聚酯中的低聚物量的方法,例如可以使用固相聚合法等。

[0045] 作为聚酯的聚合催化剂,没有特别限制,可以使用以往公知的化合物。可列举出例如,锑化合物、钛化合物、锆化合物、锰化合物、铝化合物、镁化合物、钙化合物等。聚合催化剂可以使用1种或组合使用2种以上。

[0046] <颗粒>

[0047] 以赋予易滑性以及确保各工序中薄膜的移行性、防止产生损伤为主要目的,聚酯

薄膜中可以含有颗粒。所配混的颗粒的种类只要为能够赋予易滑性的颗粒则没有特别限定。可列举出例如二氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钙、硫酸钡、磷酸钙、氟化钙、草酸钙、氟化锂、沸石、磷酸镁、高岭土、滑石、氧化铝、三氧化二铝、氧化钛、硫化钼等颗粒。这些之中,从赋予易滑性的观点考虑,优选使用二氧化硅颗粒。

[0048] 另外,也可以使用日本特公昭59-5216号公报、日本特开昭59-217755号公报等中记载的耐热性有机颗粒。作为其他耐热性有机颗粒的例子,可列举出热固性脲树脂、热固性酚醛树脂、热固性环氧树脂、苯并胍胺树脂等。进而,在聚酯制造工序中也可以使用使催化剂等金属化合物的一部分沉淀、微分散而得到的析出颗粒。

[0049] 这些颗粒可以使用1种或组合使用2种以上。

[0050] 另一方面,对于所使用的颗粒的形状没有特别限定,可以使用球状、块状、棒状、扁平状等的任意种。另外,对于其硬度、比重、颜色等也没有特别限定。

[0051] 颗粒的粒径只要根据薄膜的用途、目的进行选择即可,但是优选为 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ 。平均粒径若为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,则颗粒聚集的可能性少而可以得到充分的分散性,另外,若为 $5\mu\text{m}$ 以下,则薄膜的表面粗糙度不过于变粗,在后续工序中设置脱模层的情况等不会产生不良问题。

[0052] 进而,聚酯薄膜中的颗粒含量优选为 $0.001\sim 5$ 质量%、更优选为 $0.005\sim 3$ 质量%。颗粒含量若为 0.001 质量%以上则聚酯薄膜可以得到充分的易滑性,若为 5 质量%以下则聚酯薄膜的透明性得以保持。

[0053] 没有颗粒的情况、或者颗粒少的情况下,薄膜的透明性升高而成为良好的薄膜,但有滑动性变得不充分等操作性变困难的情况,因此有需要设计滚花、在交联树脂层中加入颗粒等的设计。

[0054] 作为向聚酯中添加颗粒的方法没有特别限定,可以采用以往公知的方法。例如,可以在制造构成各层的聚酯的任意阶段添加,但是优选在酯化或酯交换反应结束后添加颗粒而推进缩聚反应。

[0055] 另外,通过使用带排气孔的混炼挤出机、将聚酯原料与分散于乙二醇或水等的颗粒的浆料共混的方法,或者使用混炼挤出机、将聚酯原料与经干燥的颗粒共混的方法等进行。

[0056] <其他成分>

[0057] 另外,聚酯中除了上述颗粒之外可以根据需要添加以往公知的抗氧化剂、抗静电剂、热稳定剂、润滑剂、染料、颜料等。

[0058] <聚酯薄膜的制造方法>

[0059] 作为聚酯薄膜的制造例,对于双轴拉伸薄膜的制造方法进行了具体说明,但是并不受以下制造例的任何限定,可以采用通常已知的聚酯薄膜的制膜法。

[0060] 优选的是,首先,使用上文所述的聚酯原料,用冷却辊将从模头挤出的熔融片冷却固化而得到未拉伸片的方法。这种情况下,为了改善片的平面性,优选提高片与旋转冷却鼓的密合性,优选采用静电施加密合法和/或液体涂布密合法。

[0061] 接着,将得到的未拉伸片沿双轴方向进行拉伸。这种情况下,首先,利用辊或拉幅机方式的拉伸机将前述未拉伸片沿单方向进行拉伸。拉伸温度通常为 $70\sim 145^{\circ}\text{C}$ 左右、优选为 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$,拉伸倍率通常为 $2.5\sim 7$ 倍左右、优选为 $3.0\sim 6$ 倍。接着,沿与第一阶段的拉伸

方向正交的方向进行拉伸,但是这种情况下,拉伸温度通常为70~170℃左右,拉伸倍率通常为3.0~7倍左右、优选为3.5~6倍。

[0062] 然后,接着通常在150~270℃左右的温度下于拉伸下或30%以内的松弛下进行热处理,得到双轴取向薄膜。

[0063] 上述拉伸中,也可以采用以2阶段以上进行单方向拉伸的方法。这种情况下,优选以最终双方向的拉伸倍率分别为上述范围的方式进行。

[0064] 另外,对于本发明中的聚酯薄膜制造也可以采用同时双轴拉伸法。同时双轴拉伸法为如下方法:将前述未拉伸片在通常70~120℃左右、优选为80~110℃下进行温度控制的状态下沿机械方向(纵向)及宽度方向(横向)同时进行拉伸并取向的方法。作为拉伸倍率,以面积倍率计,通常为4~50倍左右、优选为7~35倍、进一步优选为10~25倍。

[0065] 然后,接着通常在170~250℃左右的温度下于拉伸下或30%以内的松弛下进行热处理,得到拉伸取向薄膜。

[0066] 对于采用上述拉伸方式的同时双轴拉伸装置,可以采用螺杆方式、缩放方式、线性驱动方式等以往公知的拉伸方式。

[0067] 对于本发明中的构成脱模薄膜的聚酯薄膜的厚度,若为可以以薄膜方式制膜的范围则没有特别限定,但是通常为400μm以下、优选为5~250μm、更优选为12~200μm。

[0068] <雾度>

[0069] 本发明中的聚酯薄膜的透明度没有特别限制,但在需要透明性的情况等时,作为脱模薄膜整体的雾度优选为15%以下、更优选为5%以下、进一步优选为3%以下。例如,将脱模薄膜用于光学构件的保护等的情况下,有时在贴合有脱模薄膜的状态下自脱模薄膜的上方进行该光学构件的制品检查(异物检查等)。这种情况下,若脱模薄膜的雾度大于15%,则有作为异物发生误认的情况。

[0070] 本发明中的雾度例如可以依据JISK7136进行测定。

[0071] 需要说明的是,上述雾度的值对于本发明的脱模薄膜也相同,对于优选的数值范围也相同。

[0072] <总透光率>

[0073] 本发明中的聚酯薄膜的总透光率没有特别限制,但在需要透明性的情况等时,优选为80%以上、更优选为85%以上。

[0074] 本发明中的总透光率例如可以依据JISK7361-1进行测定。

[0075] 需要说明的是,上述总透光率的值对于本发明的脱模薄膜也相同,对于优选的数值范围也相同。

[0076] <特性粘度>

[0077] 聚酯的特性粘度优选为0.30~0.90dL/g、更优选为0.40~0.80dL/g、进一步优选为0.50~0.80dL/g。通过使特性粘度为0.30dL/g以上,有能得到具有充分的耐热性、机械强度等的聚酯薄膜的倾向。另外,通过使特性粘度为0.90dL/g以下,有时在聚酯薄膜制造时的挤出工序中负荷得到抑制、得到充分的生产率。

[0078] 本发明中,聚酯的特性粘度可以通过实施例中的后述的方法进行测定,可以精确称量聚酯1g,加入苯酚/四氯化碳=50/50(质量比)的混合溶剂100mL使其溶解,使用全自动溶液粘度计在30℃下进行测定。

[0079] [交联树脂层]

[0080] 对于本发明中的构成脱模薄膜的交联树脂层进行说明。

[0081] 形成交联树脂层的交联树脂组合物含有交联剂(C)和具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)。另外,从与脱模层的密合性的观点考虑,形成交联树脂层的交联树脂组合物优选还含有粘结剂聚合物(B)。

[0082] <具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)>

[0083] 交联树脂层重要的是含有具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)。通过含有具有阳离子性基团的离子性聚合物(A),不仅能得到良好的抗静电性、而且具有与聚酯的相容性,因此熔融再利用成为可能,可以得到良好的生产率。

[0084] 作为具有阳离子性基团的聚合物,可列举出具有季铵盐等的聚合物,作为具有阴离子性基团的聚合物,可列举出具有磺酸基、硫酸酯基、羧基、磷酸盐等的聚合物。其中,从与交联树脂组合物中的其他成分的相容性的观点考虑,作为离子性聚合物,更优选使用含有季铵盐基的聚合物、即含有季铵盐的阳离子性聚合物。

[0085] 含有季铵盐的阳离子性聚合物指的是,在分子中的主链或侧链具有含有季铵盐基的构成要素的聚合物。作为这种构成要素,可列举出例如吡咯烷鎓环、烷基胺的季化物、进而将它们与丙烯酸或甲基丙烯酸共聚而成者、N-烷基氨基丙烯酰胺的季化物、聚烯丙基胺的季化物、乙烯基苄基三甲基铵盐、2-羟基3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基铵盐等。进而,也可以将它们组合、或者与其他树脂共聚。另外,作为这些季铵盐的抗衡离子使用的阴离子种类没有特别限制,但是例如通常使用卤化物离子、烷基硫酸根离子、烷基磺酸根离子、硝酸根离子等阴离子。

[0086] 本发明中,在含有上述季铵盐的阳离子性聚合物中,从脱模薄膜的制膜时防止由于高温导致的抗静电剂的分解的观点考虑,更优选在分子中的主链含有季铵盐的阳离子性聚合物。其中,从通过与交联剂的反应等增强涂膜强度、改善耐溶剂性的观点考虑,进一步优选在含有季铵盐的阳离子性聚合物中导入羟甲基、环氧基等反应性官能团而成的聚合物。

[0087] 另外,作为这种阳离子性聚合物的例子,较佳例为二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物或共聚物等。

[0088] 阳离子性聚合物可以使用1种或组合使用2种以上。

[0089] 阳离子性聚合物的数均分子量优选为1000以上、更优选为2000以上、进一步优选为5000以上。若分子量为1000以上,则不会担心有可能阳离子性聚合物从交联树脂层中被去除而经时性地引起性能降低,也不会担心有可能交联树脂层变得黏腻。另外,若分子量低,则也有耐热稳定性差的情况。另外,由于不会担心有可能产生涂布液的粘度变得过高而使涂布性劣化等不良情况,数均分子量优选为500000以下、更优选为100000以下。

[0090] 本发明中的数均分子量例如可以通过凝胶渗透色谱(GPC)以聚苯乙烯换算进行测定。

[0091] 交联树脂组合物中的具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)的含量以固体成分质量比计,优选为5~90质量%、更优选为10~80质量%、进一步优选为10~60质量%。具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)的比率若为5质量%以上,则交联树脂层的抗静电性能变得充分,若为90质量%以下则交联树脂层的透明性、耐久性也变得良好。

[0092] <粘结剂聚合物(B)>

[0093] 本发明中的构成交联树脂层的粘结剂聚合物(B)指的是,依据高分子化合物安全性评价流程大纲(昭和60年11月、化学物质审议会主办),基于凝胶渗透色谱(GPC)测得的数均分子量(Mn)为1000以上的高分子化合物且具有造膜性者,不包含前述具有阳离子性基团的离子性聚合物(A)。

[0094] 本发明中的构成交联树脂层的粘结剂聚合物(B)可以为热固性树脂也可以为热塑性树脂。可列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等聚酰亚胺;聚酰胺6、聚酰胺6,6、聚酰胺12、聚酰胺11等聚酰胺;聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚四氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯等氟树脂;聚乙烯基醇、聚乙烯基醚、聚乙烯基缩丁醛、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯等乙烯基树脂;环氧树脂;氧杂环丁烷树脂;二甲苯树脂;芳族聚酰胺树脂;聚酰亚胺有机硅;聚氨酯;聚脲;三聚氰胺树脂;酚醛树脂;聚醚;丙烯酸类树脂及它们的共聚物等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0095] 前述粘结剂聚合物(B)可以作为涂布液的原料溶解于有机溶剂,也可以被赋予羟基、磺基、羧基等官能团而水溶液化或者组合使用表面活性剂而水分散化。另外,在粘结剂聚合物(B)中也可以根据需要含有粘度调整剂等添加剂。

[0096] 前述粘结剂聚合物(B)中,从与脱模层的密合性的观点考虑,优选使用选自聚酯树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、乙烯基树脂中的任一种以上,从涂布液制作时与其他涂布剂(构成涂布液的物质)的相容性的观点考虑,更优选使用选自丙烯酸类树脂和乙烯基树脂中的1种以上。

[0097] (聚酯树脂)

[0098] 本发明中使用的聚酯树脂是定义为以二羧酸成分和二醇成分作为构成成分的线性聚酯。作为二羧酸成分,可例示出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、己二酸、癸二酸、苯基二氢化茛二羧酸、二聚酸等。这些成分可以使用1种或组合使用2种以上。

[0099] 进而,可以与这些成分一起以较小比率使用马来酸、富马酸、衣康酸等不饱和多元酸、对羟基苯甲酸、对(β-羟基乙氧基)苯甲酸等羟基羧酸。不饱和多元酸成分、羟基羧酸成分的比率通常为10摩尔%以下、优选为5摩尔%以下。

[0100] 另外,作为二醇成分,可例示出乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、苯二甲醇、二羟甲基丙酸、甘油、三羟甲基丙烷、聚(亚乙基氧基)二醇、聚(四亚甲基氧基)二醇、双酚A的环氧烷烃加成物、氢化双酚A的环氧烷烃加成物等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0101] 上述二醇成分中,优选为乙二醇、双酚A的环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物、1,4-丁二醇,进一步优选为乙二醇、双酚A的环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物。

[0102] 另外,前述聚酯树脂中,为了容易进行水性液化,能够使一定量的具有磺酸盐基的化合物、具有羧酸盐基的化合物共聚,优选。

[0103] 作为该具有磺酸盐基的化合物,可列举出例如间苯二甲酸-5-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸铵、间苯二甲酸-4-磺酸钠、间苯二甲酸-4-甲基磺酸铵、间苯二甲酸-2-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸钾、间苯二甲酸-4-磺酸钾、间苯二甲酸-2-磺酸钾、磺基琥珀酸钠等磺

酸碱金属盐系或磺酸胺盐系化合物等。

[0104] 作为该具有羧酸盐基的化合物,可列举出例如偏苯三酸酐、偏苯三酸、均苯四甲酸酐、均苯四甲酸、均苯三酸、环丁烷四羧酸、二羟甲基丙酸等、或者它们的单碱金属盐等。需要说明的是,游离羧基在共聚后作用碱金属化合物、胺化合物而形成羧酸盐基。可以使用从这些化合物中分别适当选择1种以上、并通过常规方法的缩聚反应合成得到的聚酯。

[0105] 对于聚酯树脂,玻璃化转变温度(以下有时简记为 T_g)优选为 40°C 以上、更优选为 60°C 以上。若 T_g 为 40°C 以上,则在以粘接性改善为目的而增厚交联树脂层的涂布厚度的情况下,不会担心有可能产生容易粘连等不良情况。

[0106] 本发明中,玻璃化转变温度例如可以依据JISK7121:1987的方法进行测定。

[0107] (丙烯酸类树脂)

[0108] 本发明中使用的丙烯酸类树脂定义为,含有丙烯酸系、甲基丙烯酸系的单体作为具有碳-碳双键的聚合性单体的聚合物。它们可以为均聚物或共聚物中的任一者。另外,也包含这些聚合物与其他聚合物(例如聚酯、聚氨酯等)的共聚物。例如为嵌段共聚物、接枝共聚物。进而还包含在聚酯溶液、或聚酯分散液中使具有碳-碳双键的聚合性单体聚合而得到的聚合物(根据情况为聚合物的混合物)。同样地也包含在聚氨酯溶液、聚氨酯分散液中使具有碳-碳双键的聚合性单体聚合而得到的聚合物(根据情况为聚合物的混合物)。同样地也包含在其他聚合物溶液、或分散液中使具有碳-碳双键的聚合性单体聚合而得到的聚合物(根据情况为聚合物混合物)。

[0109] 除了丙烯酸系、甲基丙烯酸系的单体以外,作为具有上述碳-碳双键的聚合性单体没有特别限定,但是作为代表性的化合物,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、柠康酸等各种含羧基单体类及它们的盐;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、羟基富马酸单丁基酯、羟基衣康酸单丁基酯等各种含羟基单体类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等各种(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺或(甲基)丙烯腈等各种含氮乙烯基系单体类等。其中,优选为使选自含羧基单体类、(甲基)丙烯酸酯类、及含氮乙烯基系单体类中的1种或2种以上聚合而得到的丙烯酸类树脂。

[0110] 需要说明的是,上述中例如“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

[0111] 另外,可以与这些组合使用而使以下所示的聚合性单体共聚。即,可列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯等各种苯乙烯衍生物、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等各种乙烯基酯类; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰基硅大分子单体等各种含硅聚合性单体类;含磷乙烯基系单体类;氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯等各种卤化乙烯类;丁二烯等各种共轭二烯类等。

[0112] 这些聚合性单体可以使用1种或组合使用2种以上。

[0113] 丙烯酸类树脂中, T_g 优选为 40°C 以上、更优选为 60°C 以上。若 T_g 为 40°C 以上,则在以粘接性改善为目的而增厚交联树脂层的涂布厚度的情况下,不会担心有可能产生容易粘连等不良情况。

[0114] (聚氨酯树脂)

[0115] 本发明中的聚氨酯树脂指的是分子内具有氨基甲酸酯键的高分子化合物。其中,考虑到对在线涂覆的适应性时,优选为水分散性或水溶性的聚氨酯树脂。为了赋予水分散性或水溶性,可以向聚氨酯树脂导入羟基、羧基、磺酸基、磺酰基、磷酸基、醚基等亲水性基团。前述亲水性基团中,从涂膜物性及密合性改善的观点考虑,适合使用羧酸基或磺酸基。

[0116] 作为聚氨酯树脂的具体制造例,可列举出例如利用含羟基化合物与异氰酸酯化合物的反应的方法。作为用作原料的含羟基化合物,适合使用多元醇,可列举出例如聚醚多元醇类、聚酯多元醇类、聚碳酸酯系多元醇类、聚烯烃多元醇类、丙烯酸多元醇类。这些化合物可以使用1种或组合使用2种以上。

[0117] 作为聚醚多元醇类,可列举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚六亚甲基醚二醇等。

[0118] 作为聚酯多元醇类,可列举出由多元羧酸或它们的酸酐与多元醇的反应得到的聚酯多元醇类。

[0119] 作为多元羧酸,可列举出丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0120] 作为多元醇,可列举出乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、三丙二醇、丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-己基-1,3-丙二醇、环己二醇、双羟甲基环己烷、二甲醇苯、双羟基乙氧基苯、烷基二烷醇胺、内酯二醇等。

[0121] 作为聚碳酸酯系多元醇类,为由多元醇类与碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯、或碳酸亚乙酯等通过脱醇反应得到的聚碳酸酯二醇,可列举出例如聚(1,6-亚己基)碳酸酯、聚(3-甲基-1,5-亚戊基)碳酸酯等。

[0122] 作为为了得到聚氨酯树脂而使用的异氰酸酯化合物,可列举出亚苄基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、及联甲苯胺二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯等具有芳香环的脂肪族二异氰酸酯、亚甲基二异氰酸酯、亚丙基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、及六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、及异丙叉基二环己基二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯等。

[0123] 合成聚氨酯树脂时可以使用一直以来公知的增链剂,作为增链剂,若为具有2个以上与异氰酸酯基反应的活性基团的增链剂则没有特别限定,通常使用具有2个羟基或氨基的增链剂。

[0124] 作为具有2个羟基的增链剂,可列举出例如乙二醇、丙二醇、及丁二醇等脂肪族二醇、苯二甲醇、及双羟基乙氧基苯等芳香族二醇、新戊二醇羟基新戊酸酯等称为酯二醇的二醇类。另外,作为具有2个氨基的增链剂,可列举出例如亚苄基二胺、亚二甲苯基二胺、及二苯基甲烷二胺等芳香族二胺、乙二胺、丙二胺、己二胺、2,2-二甲基-1,3-丙二胺、2-甲基-1,5-戊二胺、三甲基己二胺、2-丁基-2-乙基-1,5-戊二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、及1,10-癸二胺等脂肪族二胺、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、二环己基甲烷二胺、异亚

丙基环己基-4,4'-二胺、1,4-二氨基环己烷、及1,3-双(氨基甲基)环己烷等脂环族二胺等。

[0125] (乙烯基树脂)

[0126] 作为乙烯基树脂,可列举出聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚苯乙烯磺酸钠、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基醚、聚乙烯基磺酸钠、聚甲基丙烯酸钠、聚乙烯基醇、聚乙烯基缩丁醛等。另外,也可以使用由在以它们作为主要成分的分子内具有不饱和双键的单体得到的聚合物或共聚物,如乙烯基树脂接枝聚酯及乙烯基树脂接枝聚氨酯等实质上具有复合结构的树脂。这些可以使用1种或组合使用2种以上。

[0127] 乙烯基树脂中,从涂布液制作时与其他涂布剂(构成涂布液的物质)的相容性的观点考虑,优选使用聚乙烯基醇。

[0128] 聚乙烯基醇可以通过通常的聚合反应合成,例如可以如下制造:在包含使乙酸乙烯酯聚合而生成的聚乙酸乙烯酯的溶液中添加氢氧化钠、氢氧化钾等碱催化剂,以成为所期望皂化度的方式进行部分地皂化,从而制造。另外,聚乙烯基醇优选为水溶性。

[0129] 聚乙烯基醇的聚合度没有特别限定,但是通常使用100以上、优选为300~40000。若聚合度为100以上,则不会担心有可能交联树脂层的耐水性降低。本发明中使用的聚乙烯基醇的皂化度没有特别限定,但是通常为70摩尔%以上、优选为80摩尔%以上,优选为99.9摩尔%以下。

[0130] 皂化度可以依据JISK6726(1994)中记载的方法进行测定。

[0131] 另外,聚合度(粘均聚合度)可以依据JISK6726(1994)中记载的方法进行测定。

[0132] 交联树脂组合物中的粘结剂聚合物(B)的含量以固体成分质量比计优选为5~90质量%、更优选为10~70质量%、进一步优选为10~60质量%。粘结剂聚合物(B)的含量若为上述范围,则可以充分地获得所得到的交联树脂层的强度、对脱模层的密合性。

[0133] <交联剂(C)>

[0134] 本发明中的交联树脂组合物含有交联剂(C)。交联剂主要可以通过与其他树脂、化合物中所含的官能团的交联反应、自交联而改良交联树脂层的聚集性、表面硬度、耐擦伤性、耐溶剂性、耐水性等。

[0135] 本发明中,可以使用的交联剂(C)没有特别限制,任意种类的交联剂均可以使用。例如,可以适合使用三聚氰胺化合物、胍胺系、烷基酰胺系、及聚酰胺系的化合物、乙二醛系、碳二亚胺化合物、环氧化合物、噁唑啉化合物、氮杂环丙烷化合物、异氰酸酯化合物、硅烷偶联剂、二醇铝酸盐系偶联剂、二醛化合物、铝锆系偶联剂、过氧化物、热或光反应性的乙烯基化合物、感光性树脂等。其中,从协同性地获得对脱模层的良好密合性的观点考虑,优选使用三聚氰胺化合物、环氧化合物的交联剂、硅烷偶联剂。

[0136] 另外,这些交联剂也包含其他与聚合物骨架具有反应性基团的聚合物型交联反应性化合物,进而本发明中,这些交联剂可以使用1种或组合使用2种以上。

[0137] (三聚氰胺化合物)

[0138] 三聚氰胺化合物指的是化合物中具有三聚氰胺骨架的化合物。例如,可以使用羟烷基化三聚氰胺衍生物、使羟烷基化三聚氰胺衍生物与醇反应而部分或完全醚化的化合物、以及它们的混合物。作为醚化所使用的醇,可以适合使用甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等。另外,作为三聚氰胺化合物,可以为单体、或2聚体以上的多聚体中的任意种,或者可以使用它们的混合物。进而,可以使用使脲等与三聚氰胺的一部分共缩合而成者,为了提

高三聚氰胺化合物的反应性,也可以使用催化剂。其中,作为三聚氰胺化合物优选使用六甲氧基羟甲基三聚氰胺。

[0139] (环氧化合物)

[0140] 环氧化合物指的是,分子内具有环氧基的化合物、及环氧基进行反应结果得到的化合物。作为分子内具有环氧基的化合物,可列举出例如环氧氯丙烷与乙二醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、双酚A等的羟基、氨基的缩合物,有聚环氧化合物、二环氧化合物、单环氧化合物、缩水甘油基胺化合物等。作为聚环氧化合物,可列举出例如山梨醇、聚缩水甘油基醚、聚甘油聚缩水甘油基醚、季戊四醇聚缩水甘油基醚、二甘油聚缩水甘油基醚、三缩水甘油基三(2-羟基乙基)异氰酸酯、甘油聚缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油基醚,作为二环氧化合物,可列举出例如新戊二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油基醚、乙二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、聚四亚甲基二醇二缩水甘油基醚,作为单环氧化合物,可列举出例如烯丙基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚,作为缩水甘油基胺化合物,可列举出N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基)环己烷等。其中,作为环氧化合物,优选使用聚甘油聚缩水甘油基醚。

[0141] (硅烷偶联剂)

[0142] 硅烷偶联剂指的是分子中含有反应性基团部位X和烷氧基部位OR这两者的、通式 $X-Si(OR)_3$ 表示的烷氧基硅烷化合物,但是若为分子中含有反应性基团部位X和烷氧基部位OR的硅烷化合物,则可以进行合成的任意硅烷偶联剂均可以在本发明中使用。

[0143] 硅烷偶联剂所具有的R通常为甲基或乙基,但是例如为丁基、异丙基等时可以进行合成,则可以为任意烷基、其衍生物。

[0144] 对于硅烷偶联剂所具有的反应性基团部位X,若为含有双键基、氨基、环氧基、巯基、硫基、异氰酸酯基、酰脲基、氯丙基、羟基等反应性基团的结构,则任意结构均可以用作反应性基团部位X。

[0145] 本发明中,在硅烷偶联剂中,从改善涂布外观及透明性的效果的观点考虑,优选使用含有氨基的结构硅烷偶联剂,进一步优选使用含有环氧基的结构硅烷偶联剂(例如3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、含有乙烯基的结构硅烷偶联剂。

[0146] 交联树脂组合物中的交联剂(C)的含量以固体成分质量比计优选为1~90质量%、更优选为3~50质量%、进一步优选为5~40质量%。交联剂(C)的比率若为上述范围,则可以通过粘结剂聚合物(B)的协同作用充分获得对脱模层的密合性。

[0147] (颗粒)

[0148] 本发明以改良交联树脂层的固着性、滑动性为目的,还可以在交联树脂层中含有颗粒。其平均粒径没有特别限制,但是从薄膜的透明性的观点考虑,优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以下。另外,从获得交联树脂层的固着性、滑动性改良的观点考虑,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上。

[0149] 作为颗粒的具体例,可列举出二氧化硅、氧化铝、碳酸钙、二氧化钛等非活性无机颗粒、由聚苯乙烯系树脂、聚丙烯酸类树脂、聚乙烯基系树脂得到的微粒或以这些交联颗粒为代表的有机颗粒等。

[0150] 本发明中颗粒的平均粒径例如可以在实施例中通过后述的方法进行测定。

[0151] (其他)

[0152] 进而,在不损害本发明主旨的范围内,在交联树脂层中也可以根据需要含有表面活性剂、消泡剂、涂布性改良剂、脱模剂、增稠剂、有机系润滑剂、抗静电剂、导电剂、紫外线等光吸收剂、抗氧化剂、发泡剂、染料、颜料等。

[0153] 交联树脂层中成分的分析例如可以通过TOF-SIMS(飞行时间二次离子质谱)、光电子能谱(XPS)、荧光X射线等分析进行。

[0154] <交联树脂层的形成>

[0155] 接着,对设置于构成本发明的脱模薄膜的聚酯薄膜的至少单面的交联树脂层的形成进行说明。

[0156] 对于交联树脂层,可以通过在聚酯薄膜的拉伸工序中对薄膜表面进行处理的在线涂覆进行设置,也可以采用在暂时制造的薄膜上于体系外进行涂布的离线涂覆。由于可以与制膜同时进行涂布,因此可以廉价地对应制造,且可以通过拉伸倍率使交联树脂层的厚度变化,从这方面考虑优选使用在线涂覆。

[0157] 对于在线涂覆不限定于以下,但是例如在依次双轴拉伸中,特别是可以在纵拉伸结束后、横拉伸前实施涂覆处理。通过在线涂覆在聚酯薄膜上设置交联树脂层的情况下,可以与制膜同时进行涂布,并且通过在横拉伸时以高温进行处理,利用交联树脂组合物的热固化而形成交联树脂层,可以制造作为聚酯薄膜适合的薄膜。

[0158] 作为形成交联树脂层时的固化条件没有特别限定,但是通常较好的是以170℃以上进行2秒以上作为标准。

[0159] 通过在线涂覆设置交联树脂层的情况下,作为包含上述一系列化合物的交联树脂组合物的水溶液或水分散体,优选以在聚酯薄膜上涂布涂布液为要领进行。作为含有交联树脂组合物的涂布液的涂布方法,可以使用逆辊涂布、凹版涂布、棒涂、刮刀涂布等以往公知的涂布方式。

[0160] 另外,在不损害本发明主旨的范围内,以改良在水中的分散性、改良造膜性等为目的,可以在涂布液中含有少量的有机溶剂。有机溶剂可以使用1种或组合使用2种以上。涂布液中的有机溶剂的含量优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0161] 另外,通过离线涂覆设置交联树脂层的情况下,也可以利用使用有机溶剂的涂布液。

[0162] 作为具体的有机溶剂的例子,可列举出正丁醇、正丙醇、异丙醇、乙醇、甲醇等脂肪族或脂环族醇类、丙二醇、乙二醇、二甘醇等二醇类、正丁基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、丙二醇单甲基醚等二醇衍生物、二噁烷、四氢呋喃等醚类、乙酸乙酯、乙酸戊酯等酯类、甲乙酮、丙酮等酮类、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类。

[0163] 另外,无论离线涂覆或在线涂覆,均可以根据需要组合使用热处理和紫外线照射等活性能量射线照射。

[0164] 作为形成交联树脂层的方法,例如可以使用凹版涂布、逆辊涂布、模涂、气刀涂布、刮刀涂布、杆涂、棒涂、帘涂、刮涂、传送辊涂布、挤压涂布、帘涂、浸涂、吻合涂布、喷涂、压延涂布、挤出涂布等以往公知的涂布方式。

[0165] <交联树脂层的膜厚>

[0166] 对于本发明中设置于聚酯薄膜上的交联树脂层的膜厚,作为最终的覆膜观察时,

从表现出各种功能性的观点考虑,优选为 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$ 。

[0167] 本发明中的交联树脂层的膜厚例如可以如下求出:使用钨化合物、钺化合物等重金属对脱模薄膜进行染色,通过超薄切片法调整脱模薄膜的剖面后,利用透射式电子显微镜随机测定多处脱模薄膜剖面的交联树脂层,算出平均值,从而求出。

[0168] 另外,含有交联树脂组合物的涂布液的涂布量通常为 $0.01\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、优选为 $0.01\sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 、进一步优选为 $0.01\sim 0.3\text{g}/\text{m}^2$ 。若为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上,则在对脱模层的粘接性(易粘接性能)及抗静电性能方面可以得到充分的性能,若为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则交联树脂层的外观/透明性良好,不会担心有可能导致由于薄膜的粘连、线速度降低所引起的生产率的降低。需要说明的是,本发明中,涂布量可以通过计算由单位小时涂布的液体质量(干燥前)、涂布液不挥发成分浓度、涂布宽度、拉伸倍率、线速度等求出。

[0169] [表面处理]

[0170] 可以对本发明中使用的聚酯薄膜实施与前述交联树脂层不同的各种表面处理。具体而言,可以在聚酯薄膜形成前述交联树脂层之前实施,对前述交联树脂层的背面侧的聚酯薄膜实施等。对于各种表面处理、各种功能性层,可以使用以往公知的技术。例如,作为表面处理,可列举出电晕放电处理、火焰处理、紫外线处理、高频处理、微波处理、辉光放电处理、活性等离子体处理、激光处理等表面活化处理。

[0171] 对于本发明中使用的聚酯薄膜,可以在前述交联树脂层的背面侧设置与前述交联树脂层为相同构成的交联树脂层,也可以另外设置各种功能性层。作为各种功能性层,可列举出易粘接层、抗静电层、渗出成分密封层、折射率调整层、光吸收层、光线透射率改善层、防雾层、屏蔽涂层、硬涂层、粘合层及复合有这些功能性的层等。另外,前述功能性层可以为单层,也可以为2层以上的构成。

[0172] [脱模层]

[0173] 接着,对本发明中的脱模层进行说明。本发明的构成脱模薄膜的脱模层为使用脱模剂组合物而形成者。

[0174] <聚二甲基硅氧烷>

[0175] 本发明中的脱模剂组合物含有1分子中具有至少1个烯基的第1聚二甲基硅氧烷、和1分子中具有至少1个氢化甲硅烷基的第2聚二甲基硅氧烷作为加成反应型有机硅树脂。通过在脱模剂组合物中含有第1聚二甲基硅氧烷和第2聚二甲基硅氧烷,构成脱模薄膜的交联树脂层与脱模层可以具有充分的经时密合性。

[0176] 作为本发明中使用的第1聚二甲基硅氧烷所含有的烯基,可列举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等一价烃基。其中,从与氢化甲硅烷基的反应性的观点考虑,优选为乙烯基和己烯基。

[0177] 在第1聚二甲基硅氧烷30g中,烯基优选含有3~90毫摩尔、更优选含有6~45毫摩尔。另外,在第2聚二甲基硅氧烷30g中,氢化甲硅烷基优选含有6~450毫摩尔、更优选含有15~450毫摩尔。

[0178] 进而,氢化甲硅烷基(b)相对于烯基(a)的摩尔比(b/a)优选为1.5~5.0、更优选为1.5~3.0。

[0179] 第1聚二甲基硅氧烷的重均分子量为500以上且50000以下、优选为800以上或

30000以下、更优选为2000以上或20000以下。若第1聚二甲基硅氧烷的重均分子量不足500,则反应性高、在涂布液中反应进行,因此无法表现出所期望的轻剥离力,若超过50000,则反应性变差,无法表现出所期望的轻剥离力。

[0180] 第2聚二甲基硅氧烷的重均分子量为120以上且20000以下、优选为150以上或10000以下、更优选为200以上或5000以下。若第2聚二甲基硅氧烷的重均分子量不足120,则反应性高、在涂布液中反应进行,因此无法表现出所期望的轻剥离力,若超过20000,则反应性变差,无法表现出所期望的轻剥离力。

[0181] 需要说明的是,本发明中的重均分子量为通过凝胶渗透色谱(GPC)法测得的聚苯乙烯换算的值。

[0182] 在具有烯基的聚二甲基硅氧烷与具有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷之间,通过烯基与氢化甲硅烷基反应而形成交联结构。此处,在本发明中,将第1聚二甲基硅氧烷和第2聚二甲基硅氧烷的重均分子量分别设为前述的上限值以下指的是,以与以往相比低分子量的成分作为原料形成脱模层。因此,本发明中的脱模层的交联密度高,换言之,可以降低交联点间分子量。本发明中,若将脱模层设为这种结构,则不仅可以减小与被粘物的剥离力(轻剥离性),而且发现该效果也经时稳定。

[0183] 具有烯基的聚二甲基硅氧烷、具有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷的重均分子量比本发明中规定的上限值高的情况下,即使在脱模薄膜与被粘物刚密合之后表现出良好的轻剥离性,剥离力也经时变高。认为这是由于,若脱模层的交联点间分子量大,则构成脱模层的二甲基硅氧烷的分子链与构成被粘物的物质(通常为构成粘合层的聚合物链)相互产生分子运动,由此经时地产生微观的缠结。

[0184] 需要说明的是,根据本发明人的研究,确认到若提高脱模层的交联密度,则虽然发挥轻剥离性,但有脱模薄膜内部的密合性、即脱模层与交联树脂层的密合性降低、产生层间剥离等的情况。推测这是由于,上述脱模层所具有的特性有不仅有助于被粘物、而且同样地有助于交联树脂层的情况。

[0185] 因此,本发明人发现,如后所述,优选为在脱模层中含有有机硅化合物。即,若一并含有第1及第2聚二甲基硅氧烷和有机硅化合物作为脱模剂组合物,使它们固化而形成脱模层,则确认到具有对被粘物的轻剥离性,并且脱模薄膜内的层间密合性变得良好。本发明中发现,通过如此在脱模剂组合物中组合使用有机硅化合物,可以发挥对交联树脂层的锚固效果。

[0186] 第1及第2聚二甲基硅氧烷的重均分子量是否为规定的范围可以通过原料阶段的分子量测定进行确认,但是在脱模薄膜中,例如可以通过如下方法进行推定。其中,确认方法不限于以下。

[0187] (1) 利用有机溶剂等对脱模层进行提取,测定未反应成分的分子量、

[0188] (2) 通过四乙氧基硅烷分析进行交联点的分析,估算分子量、

[0189] (3) 通过X射线光电子能谱(XPS)分析脱模层的电子状态,进行交联密度的测定,从而估算交联点间分子量。

[0190] 从脱模层形成的观点考虑,脱模剂组合物中的第1聚二甲基硅氧烷及第2聚二甲基硅氧烷的各自含量(第1聚二甲基硅氧烷/第2聚二甲基硅氧烷)优选为20/80~90/10(质量%)、更优选为50/50~80/20(质量%)。

[0191] <铂系催化剂>

[0192] 为了使脱模层平滑且牢固,脱模剂组合物优选含有促进加成型反应的铂系催化剂。作为铂系催化剂,可例示出氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、氯铂酸与烯烃的络合物、氯铂酸与烯基硅氧烷的络合物等铂系化合物、铂黑、负载有铂的二氧化硅、负载有铂的活性炭。铂系催化剂可以使用1种或组合使用2种以上。

[0193] 脱模剂组合物中的铂系催化剂的含量优选为0.3~3.0质量%、更优选为0.5~2.0质量%。若脱模层中的铂系催化剂含量为0.3质量%以上,则不会担心有可能产生剥离力的不良情况、交联树脂层中的固化反应不充分导致的面状劣化等不良情况,另外,若脱模层中的铂系催化剂含量为3.0质量%以下,则反应性高,不会担心有可能产生凝胶异物等工序不良情况。

[0194] 通过使用满足上述条件的脱模剂组合物形成脱模层,在无基材双面粘合片的使用中,可以极其顺利地剥离脱模薄膜。

[0195] <包含反应性基团的有机硅化合物>

[0196] 另外,在本发明中的形成脱模层的脱模剂组合物中,为了使脱模层与聚酯薄膜的涂膜密合性良好,除了前述第1及第2聚二甲基硅氧烷之外,优选含有包含反应性基团的有机硅化合物(以下有时简称为有机硅化合物)。

[0197] 包含反应性基团的有机硅化合物指的是,在分子结构中具有环氧基、巯基、(甲基)丙烯酰基、卤代烷基、及氨基等反应性基团的有机硅化合物,本发明中可以使用高分子量的化合物也可以使用低分子量的化合物。需要说明的是,包含反应性基团的有机硅化合物中不包含前述第1及第2聚二甲基硅氧烷。

[0198] 上述有机硅化合物中,优选使用下述通式(I)表示的有机硅化合物。

[0199] $\text{Si}(\text{X}^1)_d(\text{Y})_e(\text{R}^1)_f \cdots (\text{I})$

[0200] [上述式中, X^1 为具有选自环氧基、巯基、(甲基)丙烯酰基、烯基、卤代烷基及氨基中的至少一种的有机基团, R^1 为一价烃基、且碳数为1~10, Y 为水解性基团, d 为1或2的整数, e 为2或3的整数, f 为0或1的整数, $d+e+f=4$]

[0201] 前述通式(I)表示的有机硅化合物可以使用具有2个通过水解/缩合反应能形成硅氧烷键的水解性基团Y的化合物(D单位源)或具有3个水解性基团Y的化合物(T单位源)。

[0202] 通式(I)中,一价烃基 R^1 是碳数为1~10者,特别优选为甲基、乙基、丙基。

[0203] 通式(I)中,作为水解性基团Y,可例示出以下基团。即为甲氧基、乙氧基、丁氧基、异丙烯氧基、乙酰氧基、丁酮肟基及氨基等。这些水解性基团可以使用1种或组合使用2种以上。若适用甲氧基或乙氧基,则可以对涂覆材赋予良好的保存稳定性、另外具有适当的水解性,因此特别优选。

[0204] 本发明中,作为脱模剂组合物中含有的有机硅化合物的具体例,可例示出乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、5-己烯基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二异丙烯氧基硅烷等。

[0205] 脱模剂组合物中的有机硅化合物的含量优选为0.1~5.0质量%、更优选为0.3~

2.0质量%、进一步优选为0.3~1.5质量%。有机硅化合物的含量若为0.1质量%以上,则可以确保所期望的密合性,另外,若为5.0质量%以下,则对贴合对象的交联树脂层的粘接性变得过强,无需担心在原本必须剥离的情况下产生无法容易剥离等不良情况。

[0206] <无反应性有机硅树脂>

[0207] 为了对脱模薄膜赋予轻剥离性,脱模剂组合物可以还含有无反应性有机硅树脂。

[0208] 无反应性有机硅树脂的重均分子量优选为50000以上且500000以下。

[0209] 作为前述无反应性有机硅树脂,优选为下述通式(II)表示的有机聚硅氧烷。

[0210] $R^2_3SiO(R^2_2SiO)_mSiR^2_3\cdots\cdots$ (II)

[0211] (式中, R^2 表示不具有脂肪族不饱和键的相同或不同的一价烷基,m表示正整数。)

[0212] 脱模剂组合物中的无反应性有机硅树脂的含量优选为1~10质量%、更优选为1~5质量%。无反应性有机硅树脂的含量若为1质量%以上则表现出充分的轻剥离效果,若为10质量%以下则可以得到充分的固化性、密合性。

[0213] <剥离控制剂>

[0214] 为了调整脱模层的剥离性等,脱模剂组合物可以含有各种剥离控制剂。使剥离力重剥离化的情况下,通常为了得到所期望的剥离力,通常使脱模剂组合物中含有适当量的二氧化硅颗粒、重剥离力的硅氧烷种类等而进行调整。

[0215] 若列举出市售的重剥离化剂的具体例,可例示出信越化学工业株式会社制KS-3800、X-92-183、Dow Corning Toray Co.,Ltd.制SDY7292、BY24-843、BY24-4980。

[0216] 使剥离力轻剥离化的情况下,选择各种低分子硅氧烷(无反应性的低分子硅氧烷化合物),对脱模层进行适当的含量调整,硅氧烷移行成分发挥脱模性能。作为低分子硅氧烷化合物的例子,可列举出六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷等。另外,作为低分子环状硅氧烷的其他化合物,有分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷低聚物;分子链两末端二甲基羟基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷低聚物等,根据需要也可以将前述化合物混合来使用。

[0217] 脱模剂组合物中的这些低分子硅氧烷化合物的含量优选为0.1~15.0质量%、更优选为0.1~10.0质量%、进一步优选为0.1~5.0质量%。低分子硅氧烷的含量若为0.1质量%以上,则移行性成分不会变得过少而可以发挥脱模性,若为15.0质量%以下,则移行性成分不会过量析出,也不会担心有可能产生工序污染。

[0218] <反应抑制剂>

[0219] 另外,利用第1聚二甲基硅氧烷和第2聚二甲基硅氧烷进行的加成型反应由于反应性非常高,因此脱模剂组合物也可以根据需要含有乙炔醇作为反应抑制剂。乙炔醇为具有碳-碳三键和羟基的有机化合物,但是优选为选自3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、及苯基丁炔醇组成的组中的化合物。反应抑制剂可以使用1种或组合使用2种以上。

[0220] <其他>

[0221] 进而,在不损害本发明主旨的范围内,也可以在形成脱模层的脱模剂组合物中根据需要含有消泡剂、涂布性改良剂、增稠剂、无机系有机系颗粒、有机系润滑剂、抗静电剂、导电剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、发泡剂、染料、颜料等。

[0222] <脱模层的形成>

[0223] 接着,对本发明的构成脱模薄膜的脱模层的形成进行说明。

[0224] 本发明的脱模薄膜为在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面设置交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠脱模层而制造的。

[0225] 脱模层与交联树脂层同样地可以为在线涂覆也可以为离线涂覆,但是从可以高速且均匀地涂布脱模层组合物的方面考虑,优选使用离线涂覆。

[0226] 作为设置脱模层组合物的方法,与交联树脂层同样地可以使用逆辊涂布、凹版涂布、棒涂、刮刀涂布等以往公知的涂布方式。

[0227] 通过离线涂覆设置脱模层的情况下,优选以如下要领进行:将作为含有上述一系列化合物的脱模剂组合物的溶液或分散体的涂布液涂布于交联树脂层上。制造含有脱模剂组合物的涂布液时,溶剂可以为水也可以为有机溶剂,但是从与脱模剂组合物的相容性的观点考虑,优选为有机溶剂。

[0228] 作为具体的有机溶剂的例子,可列举出正丁醇、正丙醇、异丙醇、乙醇、甲醇等脂肪族或脂环族醇类、丙二醇、乙二醇、二甘醇等二醇类、正丁基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、丙二醇单甲基醚等二醇衍生物、二噁烷、四氢呋喃等醚类、乙酸乙酯、乙酸戊酯等酯类、甲乙酮、丙酮等酮类、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类。

[0229] 另外,对于在聚酯薄膜的交联树脂层上形成脱模层时的固化条件没有特别限定,通过离线涂覆设置脱模层的情况下,通常较好的是在80℃以上进行10秒以上、优选为在100~200℃进行3~40秒、更优选为在120~180℃进行3~40秒为标准进行热处理。另外,根据需要也可以组合使用热处理和紫外线照射等活性能量射线照射。需要说明的是,作为用于利用活性能量射线照射进行固化的能量源,可以使用公知的装置、能量源。

[0230] 对于本发明中设置于交联树脂层上的脱模层的膜厚,在作为最终的覆膜观察时,从使与交联树脂层的密合性良好、与无基材双面粘合片的轻剥离性良好的观点考虑,通常0.005~1μm、优选为0.01~1μm、进一步优选为0.15~0.70μm。

[0231] 另外,从涂布性的方面考虑,脱模层的涂布量(干燥后)通常为0.005~5g/m²、优选为0.01~1g/m²、更优选为0.15~0.70g/m²的范围。涂布量(干燥后)若为0.005g/m²以上,则在涂布性方面不会缺乏稳定性、而可以得到均匀的涂膜。另外,若为5g/m²以下,则不会担心有可能脱模层自身的涂膜密合性、固化性等降低。需要说明的是,涂布量可以通过计算由单位小时涂布的液体质量(干燥前)、涂布液不挥发成分浓度、涂布宽度、拉伸倍率、线速度等求出。

[0232] <脱模薄膜的性能>

[0233] 本发明的脱模薄膜由于脱模薄膜与粘合剂的脱模性及抗静电性良好、脱模层也经时地具有密合性、可以熔融再利用而生产率良好,因此其工业价值高。

[0234] [剥离力]

[0235] 对于本发明的脱模薄膜的剥离力,该脱模薄膜(脱模层侧的表面)与粘合剂带的剥离力在拉伸速度300mm/分钟的条件、以180°剥离时为4g/25mm以下。该剥离力若超过4g/25mm,则由于剥离力变得过重而剥离脱模薄膜时的便利性降低。从脱模薄膜的便利性的观点考虑,该剥离力进一步优选为3g/25mm以下。需要说明的是,该剥离力的下限没有特别限定,但是从搬送性的观点考虑,优选具有脱模薄膜与作为被粘物的粘接薄膜的密合性,更优选为0.5g/25mm以上。

[0236] 通过本发明的脱模薄膜的剥离力在180°剥离时为4g/25mm以下,启示出在构成脱模薄膜的脱模层的脱模剂组合物中含有重均分子量为500以上且50000以下并且1分子中具有至少1个烯基的第1聚二甲基硅氧烷、和重均分子量为120以上且20000以下并且1分子中具有至少1个氢化甲硅烷基的第2聚二甲基硅氧烷。

[0237] 本发明的脱模薄膜的剥离力详细而言在实施例中通过后述方法进行测定。

[0238] 需要说明的是,本发明的脱模薄膜具有良好的脱模性、即轻剥离性,但是本发明中的轻剥离指的是将宽度25mm左右的带粘合后进行剥离时的力为4g/25mm以下时能够剥离的情况。

[0239] 作为与脱模薄膜的脱模性良好的粘合剂没有特别限定,但是优选为丙烯酸类粘合剂。丙烯酸类粘合剂可列举出以使含官能团的单体、与丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等其他单体共聚而得到的丙烯酸系共聚物作为主要成分构成的粘合剂。

[0240] [表面固有电阻]

[0241] 从防止剥离脱模薄膜时产生的剥离带电、不在粘合面附着灰尘等观点考虑,本发明的脱模薄膜的脱模层表面的表面固有电阻优选为 $1 \times 10^{11} \Omega$ 以下、更优选为 $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下。另一方面,表面固有电阻的下限没有特别限定,但是优选为 $1 \times 10^1 \Omega$ 以上。

[0242] 本发明的脱模薄膜的表面固有电阻详细地在实施例中可以通过后述的方法进行测定。

[0243] [经时涂膜密合性及生产率]

[0244] 例如,即使在将本发明的脱模薄膜在23°C、50%RH气氛下、放置30天后对脱模层施加负荷,也几乎不会产生脱模层的脱落而可以维持能实用的密合性。

[0245] 另外,即使将设置有交联树脂层的聚酯薄膜熔融再利用,由于交联树脂组合物与聚酯的相容性良好,因此不会产生无法实用水平的异物而可以再生利用,脱模薄膜的生产率变得良好。

[0246] <层叠体>

[0247] 本发明的层叠体为脱模薄膜和双面粘合片层叠而成的层叠体,所述脱模薄膜在至少沿单轴方向经过拉伸的聚酯薄膜的至少单面具有交联树脂层、进而在该交联树脂层之上层叠有脱模层。本发明的层叠体中,前述脱模薄膜的交联树脂层含有具有阳离子性基团的离子性聚合物(A),脱模层含有聚二甲基硅氧烷,膜厚为0.01~1 μm 。通过前述脱模层的膜厚为前述范围内,可以充分地具有构成脱模薄膜的脱模层与交联树脂层的密合性。另一方面,前述脱模层的膜厚若超过1 μm ,则构成脱模薄膜的脱模层与交联树脂层的密合性变得不充分,容易产生脱模层的表面变得容易剥离等不良情况。前述脱模层的膜厚进一步优选为0.15~0.70 μm 。

[0248] 进而,本发明的层叠体在前述脱模薄膜与前述双面粘合片之间可以具有轻剥离性。前述脱模薄膜的脱模层表面与前述双面粘合片的剥离力在拉伸速度300mm/分钟的条件、以180°剥离时为4g/25mm以下。从脱模薄膜的便利性的观点考虑,前述剥离力进一步优选为3g/25mm以下。需要说明的是,该剥离力的下限没有特别限定,但是从搬送性的观点考虑,优选具有脱模薄膜与作为被粘物的粘合薄膜的密合性,更优选为0.5g/25mm以上。

[0249] 实施例

[0250] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明不限于此。

[0251] 本发明中使用的测定法及评价法如下所述。

[0252] (1) 聚酯的特性粘度的测定方法

[0253] 精确称量聚酯1g,加入苯酚/四氯化碳=50/50(质量比)的混合溶剂100mL使其溶解,使用全自动溶液粘度计(Sentec Co.,Ltd.制、“DT553”)在30℃下进行测定。

[0254] (2) 颗粒的平均粒径(d50:μm)的测定

[0255] 将使用离心沉降式粒度分布测定装置(株式会社岛津制作所制、“SA-CP3型”)测得的等效球形分布中的累计(质量基准)50%的值作为平均粒径。

[0256] (3) 脱模薄膜的剥离性评价

[0257] 在实施例及比较例中得到的脱模薄膜的脱模层表面贴合粘合剂带(日东电工株式会社制、“No.502”、丙烯酸类粘合剂)的单面后,切割为25mm×300mm的尺寸,测定在室温下放置1小时后的剥离力。对于剥离力,使用拉伸试验机(Intesco Co.,Ltd.制“Intesco model 2001型”),在拉伸速度300mm/分钟的条件、以180°剥离时进行评价。

[0258] (判定基准)

[0259] A(良好(good)):剥离力值为4g/25mm以下。

[0260] C(不好(poor)):剥离力值超过4g/25mm。

[0261] (4) 脱模薄膜的表面固有电阻

[0262] 对于实施例及比较例中得到的脱模薄膜,使用Hewlett-Packard Japan制高电阻测定器:HP4339B及测定电极:HP16008B,在23℃、50%RH的测定气氛下调节湿度30分钟后,测定表面固有电阻值。表面固有电阻值越低,防止带电的作用越优异。

[0263] (评价基准)

[0264] A: $R(\Omega)$ 为 1×10^{10} 以下。

[0265] B: $R(\Omega)$ 超过 1×10^{10} 且为 1×10^{11} 以下。

[0266] C: $R(\Omega)$ 超过 1×10^{11} 。

[0267] (5) 脱模薄膜的经时涂膜密合性评价(实用特性代用评价)

[0268] 将实施例及比较例中得到的脱模薄膜在恒温恒湿槽中、23℃、50%RH气氛下放置30天后,取出该薄膜。然后,通过用手触摸摩擦该薄膜的脱模面5次,按照以下的评价基准对脱模层的脱落程度进行评价。

[0269] (评价基准)

[0270] A:未观察到脱模层的脱落。

[0271] B:脱模层变白、但未脱落。

[0272] C:确认到脱模层的脱落。

[0273] (6) 脱模薄膜的生产率(再利用性)

[0274] 将实施例及比较例中的设置有交联树脂层的聚酯薄膜机械性地切断/粉碎而制成再生薄片,将该再生薄片不加热干燥而直接添加到挤出机的中间层。然后,与实施例1的制膜时完全同样地进行,制作厚度38μm的双轴取向聚酯薄膜,通过光学显微镜观察有无该聚酯薄膜的异物。

[0275] 观察到异物的情况下,无法进行熔融再利用,因此启示出脱模薄膜的制造成本升高而生产率降低。

[0276] (评价基准)

[0277] A:未观察到异物。

[0278] C:观察到异物。

[0279] <聚酯的制造>

[0280] [制造例1] (聚酯(I))

[0281] 将对苯二甲酸二甲酯100质量份和乙二醇60质量份作为起始原料,在反应器中取作为酯交换催化剂的乙酸镁四水合物0.09质量份,将反应开始温度设为150℃,蒸馏去除甲醇的同时缓慢地升高反应温度,3小时后成为230℃。4小时后,实质上使酯交换反应结束。在该反应混合物中添加酸式磷酸乙酯0.04质量份后,加入作为聚合催化剂的三氧化铋0.04质量份,进行4小时缩聚反应。即,将温度从230℃缓慢地升温,成为280℃。另一方面,压力从常压缓慢地降低,最终成为0.3mmHg。反应开始后,通过反应槽的搅拌动力的变化,在特性粘度相当于0.63dL/g的时刻停止反应,在氮气加压下使聚合物排出。所得到的聚酯(I)的特性粘度为0.63dL/g。

[0282] [制造例2] (聚酯(II))

[0283] 在聚酯(I)的制造方法中,添加酸式磷酸乙酯0.04质量份后,加入分散于乙二醇中的平均粒径1.6μm的二氧化硅颗粒0.3质量份、三氧化铋0.04质量份,在特性粘度相当于0.65dL/g的时刻停止缩聚反应,除此之外使用与聚酯(I)的制造方法同样的方法得到聚酯(II)。所得到的聚酯(II)的特性粘度为0.65dL/g。

[0284] <交联树脂层>

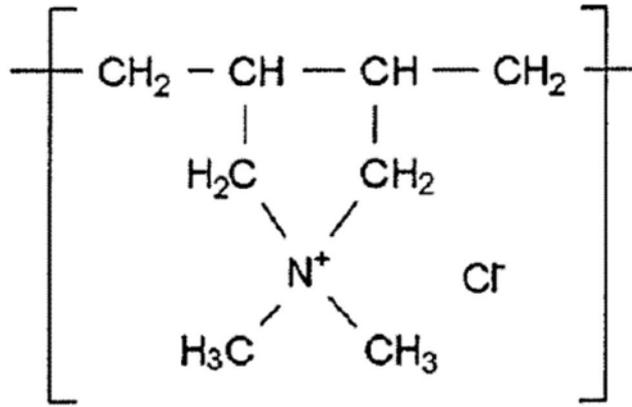
[0285] 形成交联树脂层的交联树脂组合物使用以下的原料。

[0286] (A) 离子性聚合物

[0287] A1:聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(数均分子量:约30000)

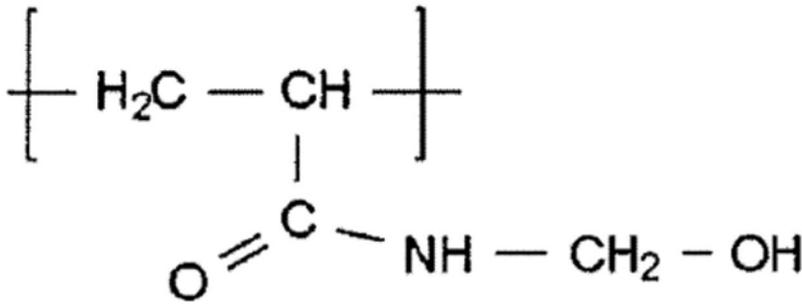
[0288] A2:下述式1的结构单元、下述式2的结构单元与下述式3的结构单元按质量比率计以80/10/10的比率共聚而成的高分子化合物(数均分子量:21000)

[0289] A3:在包含下述式4的结构单元的侧链具有阳离子的聚合物(数均分子量:40000)

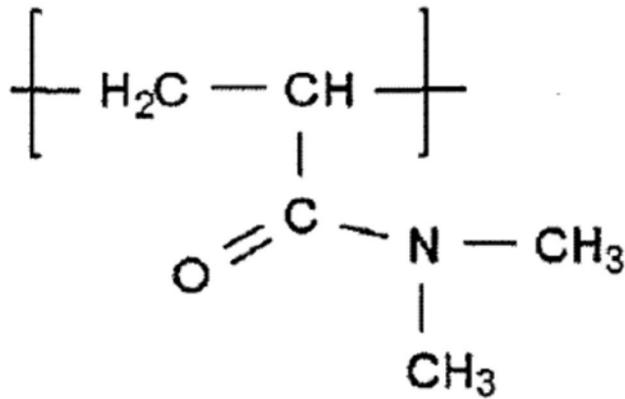


式 (1)

[0290]

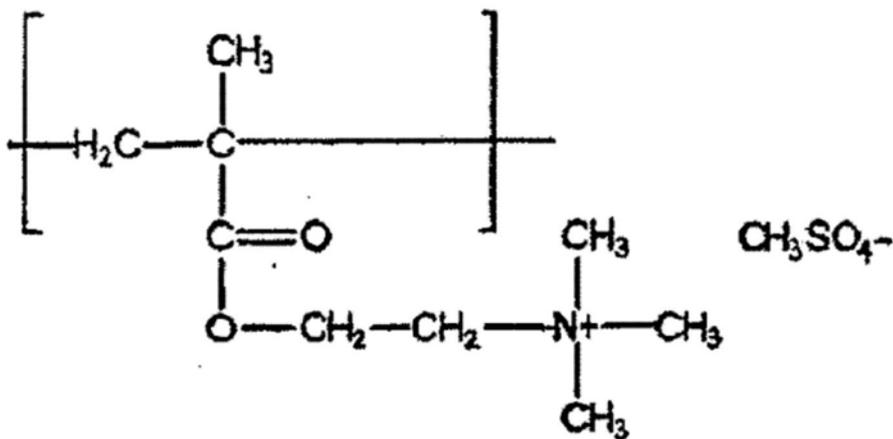


式 (2)



式 (3)

[0291]



式 (4)

[0292] (B) 粘结剂聚合物

[0293] B1: 皂化度88%、聚合度500的聚乙烯醇

- [0294] B2:丙烯酸类树脂(按下述组成聚合而成的丙烯酸类树脂的水分散体)
- [0295] 丙烯酸乙酯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸甲酯/N-羟甲基丙烯酰胺/丙烯酸=65/21/10/2/2(质量%)的乳液聚合体(乳化剂:阴离子系表面活性剂)
- [0296] B3:聚氨酯树脂
- [0297] 得到包含对苯二甲酸664质量份、间苯二甲酸631质量份、1,4-丁二醇472质量份、新戊二醇447质量份的聚酯多元醇。接着,在所得到的聚酯多元醇中加入己二酸321质量份、二羟甲基丙酸268质量份,得到含有侧链型羧基的聚酯多元醇A。进而,向前述聚酯多元醇A 1880质量份中加入六亚甲基二异氰酸酯160质量份而得到聚氨酯树脂。
- [0298] (C)交联剂
- [0299] C1:六甲氧基羟甲基三聚氰胺
- [0300] C2:聚甘油聚缩水甘油基醚
- [0301] C3:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷
- [0302] (其他)
- [0303] D1:包含聚亚乙基二氧噻吩与聚苯乙烯磺酸的混合物(Starck Co.,Ltd.制、BaytronPAG)
- [0304] E1:甘油
- [0305] F1:平均粒径0.02 μm 的氧化铝表面改性硅溶胶水分散体
- [0306] F2:平均粒径0.07 μm 的二氧化硅颗粒
- [0307] <脱模层>
- [0308] 形成脱模层的脱模剂组合物使用以下的原料。
- [0309] 需要说明的是,原料的重均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)按照聚苯乙烯换算进行测定。
- [0310] (含有乙烯基的聚二甲基硅氧烷(含有乙烯基的PDMS))
- [0311] a1:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个乙烯基的乙烯基改性有机硅树脂(重均分子量:2000、PDMS30g中乙烯基30毫摩尔)
- [0312] a2:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个乙烯基的乙烯基改性有机硅树脂(重均分子量:20000、PDMS30g中乙烯基3毫摩尔)
- [0313] a3:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个乙烯基的乙烯基改性有机硅树脂(重均分子量:1000、PDMS30g中乙烯基60毫摩尔)
- [0314] a4:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个乙烯基的乙烯基改性有机硅树脂(重均分子量:60000、PDMS30g中乙烯基1毫摩尔)
- [0315] a5:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个乙烯基的乙烯基改性有机硅树脂(重均分子量:300、PDMS30g中乙烯基200毫摩尔)
- [0316] (含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷(含有氢化甲硅烷基的PDMS))
- [0317] b1:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个氢化甲硅烷基的聚甲基氢化硅氧烷(重均分子量:200、PDMS30g中氢化甲硅烷基300毫摩尔)
- [0318] b2:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少1个氢化甲硅烷基的聚甲基氢化硅氧烷(重均分子量:5000、PDMS30g中氢化甲硅烷基6毫摩尔)
- [0319] b3:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少1个氢化甲硅烷基的聚甲基氢化硅氧烷

(重均分子量:30000、PDMS30g中氢化甲硅烷基1毫摩尔)

[0320] b4:在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个氢化甲硅烷基的聚甲基氢化硅氧烷(重均分子量:100、PDMS30g中氢化甲硅烷基600毫摩尔)

[0321] (其他)

[0322] c1:铂系催化剂(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制“SRX-212”)

[0323] d1:包含反应性基团的有机硅化合物(环氧硅氧烷、Momentive公司制“Anchorsil3000”)

[0324] d2:包含反应性基团的有机硅化合物(β - (3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷)

[0325] d3:包含反应性基团的有机硅化合物(γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)

[0326] <脱模薄膜的制造>

[0327] [实施例1]

[0328] (1)层叠聚酯薄膜

[0329] 将聚酯(I)、(II)分别以90%、10%的比率混合,将所得到的混合原料作为最外层(表层)的原料,将聚酯(I)作为中间层的原料,分别供给至2台挤出机,分别在285℃下熔融后,在设定于40℃的冷却辊上以2种3层(表层/中间层/表层)的层构成进行共挤出,使其冷却固化而得到未拉伸片。接着,利用辊周速差以薄膜温度85℃沿纵向拉伸3.4倍后,将包含表1的涂布剂组成的涂布液(水分散、固体成分浓度5质量%)以涂布量(干燥后)成为规定量的方式涂布于薄膜单面后,导入拉幅机,在横方向以120℃拉伸4.3倍,以225℃进行热处理后,得到聚酯薄膜的厚度为38 μ m(表层5 μ m/中间层28 μ m/表层5 μ m)、设置有交联树脂层1的层叠聚酯薄膜。

[0330] (2)脱模剂组合物

[0331] 根据表2所示的组成,将作为第1聚二甲基硅氧烷的、在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个乙烯基的乙烯基改性有机硅树脂a1(重均分子量:2000)与作为第2聚二甲基硅氧烷的、在聚二甲基硅氧烷的结构中具有至少2个氢化甲硅烷基的聚甲基氢化硅氧烷b1(重均分子量:200)以第1聚二甲基硅氧烷/第2聚二甲基硅氧烷=77/22(质量份)的方式混合,以固体成分成为3质量%的方式利用甲苯/甲乙酮/己烷=1/1/18的配混比(质量比)的溶剂稀释后,加入1质量份铂系催化剂C1,得到脱模剂组合物。

[0332] (3)脱模薄膜

[0333] 通过离线涂布,在上述中得到的层叠聚酯薄膜的交联树脂层1之上以脱模层1的膜厚成为0.2 μ m的方式利用反相凹版涂布方式涂布上述脱模剂组合物,在180℃下进行10秒热处理后,得到脱模薄膜。

[0334] 所得到的脱模薄膜的评价结果示于表3。本发明中的脱模层及交联树脂层的膜厚如下算出:使用钨化合物、钺化合物等重金属对脱模薄膜进行染色,利用超薄切片法调整脱模薄膜的剖面后,利用透射式电子显微镜随机测定多处脱模薄膜剖面的交联树脂层,算出平均值。

[0335] [实施例2~14及比较例1~8]

[0336] 对于交联树脂层,变更为表1所示的交联树脂层,对于脱模层,变更为表2所示的脱模剂组合物,除此之外与实施例1同样地制造,得到脱模薄膜。

[0337] 所得到的脱模薄膜的评价结果示于表3。

[0338] [比较例9、10]

[0339] 交联树脂层变更为表1所示的交联树脂层,脱模层变更为下述脱模剂组合物(脱模层17),除此之外与实施例1同样地制造,得到脱模薄膜。所得到的脱模薄膜的评价结果示于表3。

[0340] 需要说明的是,对于脱模层17,使用与前述含有乙烯基的聚二甲基硅氧烷、含有氢化甲硅烷基的聚二甲基硅氧烷不同的加成型固化有机硅树脂。

[0341] <脱模剂组合物>

[0342] 加成型固化有机硅树脂(KS-847H、信越化学工业株式会社制):20质量份

[0343] 加成型铂催化剂(CAT-PL-50T、信越化学工业株式会社制):0.2质量份
甲乙酮/甲苯混合溶剂(混合比率=1:1(质量比))

[0344] [表1]

[0345] 表1

[0346]

| | | 离子性 聚合物(A) | 粘结剂 聚合物(B) | 交联剂(C) | 导电性 聚合物(D) | 甘油(E) | 颗粒(F) | 膜厚 |
|-------|---|---------------|---------------|------------|---------------|------------|------------|-------------------|
| | | (质量份) | (质量份) | (质量份) | (质量份) | (质量份) | (质量份) | (μm) |
| 交联树脂层 | 1 | A1 (38) | B1 (18) | C1 (36) | - | - | F1 (8) | 0.02 |
| | 2 | A1 (38) | B1 (18) | C2 (36) | - | - | F1 (8) | 0.02 |
| | 3 | A1 (38) | B1 (18) | C3 (36) | - | - | F1 (8) | 0.02 |
| | 4 | A2 (40) | B2 (40) | C1 (20) | - | - | - | 0.02 |
| | 5 | A3 (36) | B1 (18) | C1 (36) | - | - | F1 (10) | 0.02 |
| | 6 | - | B3 (49) | - | D1 (10) | E1 (35) | F2 (6) | 0.02 |
| | 7 | - | B3 (59) | - | - | E1 (35) | F2 (6) | 0.02 |

[0347] [表2]

[0348]

表2

| | 含有乙烯基的PDMS* | | | | | 含有羟基甲基硅烷基的PDMS* | | | | | 铂催化剂* | | | | 包含反应性基团的有机硅化合物* | | |
|----|-------------|-----------|----------|-----------|---------|-----------------|----------|-----------|---------|----|-------|-----|-----|--|-----------------|--|--|
| | a1 | a2 | a3 | a4 | a5 | b1 | b2 | b3 | b4 | c1 | d1 | d2 | d3 | | | | |
| | Mw: 2000 | Mw: 20000 | Mw: 1000 | Mw: 60000 | Mw: 300 | Mw: 200 | Mw: 5000 | Mw: 30000 | Mw: 100 | | | | | | | | |
| 1 | 77 | - | - | - | - | 22 | - | - | - | 1 | - | - | - | | | | |
| 2 | 77 | - | - | - | - | 22 | - | - | - | 1 | 0.3 | - | - | | | | |
| 3 | 77 | - | - | - | - | 22 | - | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 4 | 77 | - | - | - | - | 22 | - | - | - | 1 | 1 | - | - | | | | |
| 5 | 77 | - | - | - | - | 22 | - | - | - | 1 | 2 | - | - | | | | |
| 6 | 77 | - | - | - | - | 22 | - | - | - | 1 | - | 0.5 | - | | | | |
| 7 | 77 | - | - | - | - | 22 | - | - | - | 1 | - | - | 0.5 | | | | |
| 8 | - | 49 | - | - | - | - | 50 | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 9 | - | - | 65 | - | - | 34 | - | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 10 | 70 | - | - | - | - | 29 | - | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 11 | - | - | - | 70 | - | - | 29 | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 12 | - | - | - | - | 40 | 59 | - | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 13 | - | 12 | - | - | - | - | - | 87 | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 14 | - | - | 85 | - | - | - | - | - | 14 | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 15 | 99 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |
| 16 | - | - | - | - | - | 99 | - | - | - | 1 | 0.5 | - | - | | | | |

*:表中的值的单位为质量份

[0349]

[表3]

[0350]

表3

[0351]

| | | 交联 树脂层 | 脱模层 | 剥离力 (g/25mm) | 表面固有 电阻 | 经时涂膜 密合性 | 脱模薄膜 生产率 |
|-------------|----|-----------|-----|-----------------|------------|-------------|-------------|
| 实施 例 | 1 | 1 | 1 | 3(A) | A | B | A |
| | 2 | 1 | 2 | 3(A) | A | A | A |
| | 3 | 1 | 3 | 3(A) | A | A | A |
| | 4 | 1 | 4 | 3(A) | A | A | A |
| | 5 | 1 | 5 | 4(A) | A | A | A |
| | 6 | 1 | 6 | 3(A) | A | A | A |
| | 7 | 1 | 7 | 3(A) | A | A | A |
| | 8 | 1 | 8 | 4(A) | A | A | A |
| | 9 | 1 | 9 | 4(A) | A | A | A |
| | 10 | 1 | 10 | 4(A) | A | A | A |
| | 11 | 2 | 3 | 3(A) | A | A | A |
| | 12 | 3 | 3 | 3(A) | A | A | A |
| | 13 | 4 | 3 | 3(A) | A | B | A |
| | 14 | 5 | 3 | 3(A) | B | A | A |
| 比 较 例 | 1 | 6 | 3 | 3(A) | A | A | C |
| | 2 | 7 | 3 | 3(A) | C | A | A |
| | 3 | 1 | 11 | 7(C) | A | B | A |
| | 4 | 1 | 12 | 6(C) | A | A | A |
| | 5 | 1 | 13 | 9(C) | A | C | A |
| | 6 | 1 | 14 | 7(C) | A | C | A |
| | 7 | 1 | 15 | 9(C) | A | C | A |
| | 8 | 1 | 16 | 9(C) | A | C | A |
| | 9 | 1 | 17 | 7(C) | A | C | A |
| | 10 | 5 | 17 | 8(C) | B | C | A |

[0352] 实施例在作为轻剥离脱模薄膜的剥离力、表面固有电阻、经时涂膜密合性及生产率的全部评价中均良好。另一方面,比较例不满足全部评价,不满足本发明的评价基准,缺乏实用性。

[0353] 产业上的可利用性

[0354] 本发明的脱模薄膜可以用于液晶显示器用偏光板、相位差板、等离子体显示器构成构件、及有机EL构成构件等各种显示器构成构件制造用途等各种光学用途等。