



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101965262 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 02

(21) 申请号 200980107432. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 02. 26

B32B 27/00 (2006. 01)

G02B 5/30 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2008-058867 2008. 03. 09 JP

2008-058866 2008. 03. 09 JP

2008-058865 2008. 03. 09 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/000845 2009. 02. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/113258 JA 2009. 09. 17

(71) 申请人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 林崎惠一

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

11322

代理人 邸万杰

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

离型膜

(57) 摘要

本发明提供一种离型膜, 该离型膜在剥离时的剥离力轻, 保存时的保持力优异, 并且耐大气暴露性和非转移性优异。一种离型膜, 其是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而成的离型膜, 上述涂料中的固化型硅酮的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上, 涂料中的 SiH/Vi 比为 2.5 ~ 7。

1. 一种离型膜,其特征在于:

其是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而成的离型膜,所述涂料中的固化型硅酮的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3%以上,涂料中的 SiH/Vi 比为 2.5 ~ 7。

2. 一种离型膜,其特征在于:

其是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而成的离型膜,所述涂料含有溶剂型硅酮和无溶剂型硅酮作为主要成分,涂料中的 SiH/Vi 比为 2.5 ~ 7,

其中,所述溶剂型硅酮中的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3%以上,所述无溶剂型硅酮的粘度为 1000mPa·s 以下,且含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3%以上。

3. 一种离型膜,其特征在于:

其是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而成的离型膜,所述涂料含有溶剂型硅酮、无溶剂型硅酮和反应性重剥离调节剂作为主要成分,涂料中的 SiH/Vi 比为 2.5 ~ 7,

其中,所述溶剂型硅酮中的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3%以上,所述无溶剂型硅酮的粘度为 1000mPa·s 以下,且含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3%以上。

离型膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种离型膜。

背景技术

[0002] 以聚酯膜为基材的离型膜因其优异的特性而被用于液晶偏振片、相位差板构成部件制造用、PDP 构成部件制造用、有机 EL 构成部件制造用等、各种显示器构成部件制造用等、各种光学用途等。其中,特别是液晶偏振片用离型膜,其生产量随着近年来 LCD 市场的显著成长而急剧增加。另外,随着 LCD 的低价化,为了实现部件的低价化,提高制造成品率及实现制造的高速化成为目前的大课题。

[0003] 制造的高速化要求已经到了向液晶面板粘贴偏振片的工序。为了缩短向液晶面板粘贴 LCD 偏振片时的节拍时间,要求离型膜的剥离速度高速化,从以往的数 m/min 到已经实用化的 20m/min 以上的剥离速度,以 20m/min 以上的高速剥离时,剥离力高,从 LCD 偏振片上剥离离型膜时就会发生偏振片固定侧的吸引力减弱而致使偏振片的位置错位的不良情况,一旦发生不良情况,就会使自动化生产线停止,不可避免地导致生产率下降,虽然也考虑到增强固定侧的吸引力,但因在偏振片留下痕迹而受到限制。

[0004] 这样,在剥离时就要求轻剥离化,而另一方面,在直到剥离前的工序中必须具有足够的保持力与粘合层密合。特别是在对偏振片进行裁剪、穿孔加工时或保存时,因保管时的温湿度变化而导致材料伸缩度不同等,从而容易产生打卷、上浮,如果发生这些情况就会导致生产率下降。

[0005] 对于现有的膜而言,这种同时满足以高速剥离时的剥离轻、以密切关系到保持力的低速剥离时剥离较重这两方面未必充分,另外,出于这样的目的而变更离型层的设计时,会因不能与聚合物固定的成分而导致转移性、因离型面和空气接触而导致重剥离化的大气暴露性变差等,其性能未必充分。

[0006] 专利文献 1:日本特开 2001-290141 号公报

[0007] 专利文献 2:日本特开 2001-47580 号公报

发明内容

[0008] 本发明就是鉴于上述情况而完成的,其解决课题在于提供一种离型膜,该离型膜在实际剥离时,以相当的高速剥离时的剥离轻,以密切关系到保存时的保持力的低速剥离时的剥离较重,大气暴露的影响也小,而且非转移性也优异。

[0009] 本发明的发明人鉴于上述实际情况而进行了潜心研究,结果发现,通过采用特定的构成可以容易地解决上述课题,从而完成了本发明。本发明包含相互关联的一组发明,各发明的要点如下。

[0010] 本发明的第一要点是一种离型膜,其特征在于,其是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而成的离型膜,上述涂料中的固化型硅酮的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上,涂料中的 SiH/Vi 比为 2.5 ~ 7。

[0011] 本发明的第二要点是一种离型膜,其特征在于,其是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而成的离型膜,上述涂料含有溶剂型硅酮和无溶剂型硅酮作为主要成分,涂料中的 SiH/Vi 比为 2.5 ~ 7,其中,上述溶剂型硅酮中的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上,上述无溶剂型硅酮的粘度为 1000mPa · s 以下,且含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上。

[0012] 本发明的第三要点是一种离型膜,其特征在于,其是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而成的离型膜,上述涂料含有溶剂型硅酮、无溶剂型硅酮和反应性重剥离调节剂作为主要成分,涂料中的 SiH/Vi 比为 2.5 ~ 7,其中,上述溶剂型硅酮中的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上,上述无溶剂型硅酮的粘度为 1000mPa · s 以下,且含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上。

[0013] 发明的效果

[0014] 本发明提供一种在以剥离力进行剥离时的剥离轻、保存时的保持力优异、且耐大气暴露性和非转移性优异的离型膜,因此,其工业价值非常高。

具体实施方式

[0015] 下面,进一步详细说明本发明。

[0016] 在本发明中,在聚酯膜中使用的聚酯既可以是均聚酯也可以是共聚聚酯。在包含均聚酯的情况下,优选使芳香族二羧酸与脂肪族二醇缩聚得到的聚酯。作为芳香族二羧酸,可以举出对苯二甲酸、2,6- 萘二羧酸等,作为脂肪族二醇,可以举出乙二醇、一缩二乙二醇、1,4- 环己烷二甲醇等。作为代表性的聚酯,可示例示聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚 2,6- 萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 等。

[0017] 另一方面,在共聚聚酯的情况下,优选含有 30 摩尔% 以下的第三成分的共聚物。作为共聚聚酯的二羧酸成分,可以举出间苯二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6- 萘二甲酸、己二酸、癸二酸、羟基羧酸 (例如,对羟基苯甲酸等) 中的一种或两种以上,作为二醇成分,可以举出乙二醇、一缩二乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,4- 环己烷二甲醇、新戊二醇等中的一种或两种以上。

[0018] 总之,本发明中所谓的聚酯是指通常 80 摩尔% 以上、优选 90 摩尔% 以上为对苯二甲酸乙二醇酯单元的聚对苯二甲酸乙二醇酯、或为 2,6- 萘二甲酸乙二醇酯单元的聚 2,6- 萘二甲酸乙二醇酯等聚酯。

[0019] 在本发明中的聚酯层中,优选以赋予爽滑性为主要目的而配合颗粒。对于配合的颗粒的种类,只要是可赋予爽滑性的颗粒,就没有特别限定,作为具体例,可以举出例如二氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钙、磷酸钙、磷酸镁、高岭土、氧化铝、氧化钛等的颗粒。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。作为其他的耐热性有机颗粒的例子,可以举出热固性尿素树脂、热固性酚醛树脂、热固性环氧树脂、苯并胍胺树脂等。而且,在聚酯制造工艺中,也可以使用使催化剂等金属化合物的一部分沉淀、微分散形成的析出颗粒。

[0020] 另一方面,对于使用的颗粒的形状也没有特别限定,可以使用球状、块状、棒状、扁平状等任何形状。另外,对于颗粒的硬度、比重、颜色等也没有特别限定。这些一系列的颗

粒可以根据需要同时使用两种以上。

[0021] 另外,在本发明中,聚酯膜中所含有的颗粒的平均粒径优选满足 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、最优选 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 的范围。当平均粒径小于 $0.1 \mu\text{m}$ 时,颗粒容易发生凝聚,会使分散性不充分,另一方面,当平均粒径超过 $5 \mu\text{m}$ 时,往往会使膜的表面变得过于粗糙,在后续的工序中设置离型层时等会发生不良。

[0022] 进而,聚酯中的颗粒含量优选满足 $0.01 \sim 5$ 重量%,进一步优选为 $0.01 \sim 3$ 重量%的范围。当颗粒含量低于 0.01 重量%时,往往会使膜的爽滑性不充分,另一方面,当其添加量超过 5 重量%时,往往会使膜表面的平滑性不充分。

[0023] 需要说明的是,在本发明中的聚酯膜中,除了上述颗粒以外,在不损害本发明的主旨的范围内,可以添加目前公知的抗氧化剂、热稳定剂、润滑剂、染料、颜料等。

[0024] 对于构成本发明的离型膜的聚酯膜的厚度,从成本方面考虑,更优选为薄膜,另一方面,需要确保膜的平面性。当构成离型膜的聚酯膜的厚度过薄时,多数情况下会因加工时的热处理而产生褶皱,从而损害膜的平面性。而且加工成偏振片后施加力时,可能会使薄膜对粘合剂的保护功能变得不充分。

[0025] 根据这样的观点,构成本发明中的离型膜的聚酯膜的厚度优选为 $12 \sim 125 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $25 \sim 75 \mu\text{m}$ 的范围。

[0026] 接下来,对本发明中的聚酯膜的制造例进行具体说明,但本发明并不受以下制造例的任何限定。即,优选使用上述的聚酯原料、将从铸模中挤出的熔融片材用冷却辊冷却固化而得到未拉伸片材的方法。此时,为了提高片材的平面性,需要提高片材与旋转冷却滚筒的密合性,优选采用附加静电密合法和/或液体涂布密合法。接下来,对所得到的未拉伸片材沿双轴方向进行拉伸。此时,首先,利用辊或拉幅方式的拉伸机将上述未拉伸片材沿一个方向进行拉伸。拉伸温度通常为 $70 \sim 120^\circ\text{C}$,优选为 $80 \sim 110^\circ\text{C}$,拉伸倍率通常为 $2.5 \sim 7$ 倍,优选为 $3.0 \sim 6$ 倍。接下来,垂直于第一次的拉伸方向进行拉伸的温度通常为 $130 \sim 170^\circ\text{C}$,拉伸倍率通常为 $3.0 \sim 7$ 倍,优选为 $3.5 \sim 6$ 倍。然后,紧接着在 $180 \sim 270^\circ\text{C}$ 的温度下,在拉紧的状态下或 30% 以内的松弛的状态下下进行热处理,得到双轴取向膜。

[0027] 在上述拉伸中,也可以采用以两步以上进行一个方向的拉伸的方法。此时,优选以使最终两方向的拉伸倍率分别为上述范围的方式进行拉伸。另外,也可以同时进行双轴拉伸。作为同时双轴拉伸法,即,在将温度控制在通常为 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 、优选为 $80 \sim 110^\circ\text{C}$ 的状态下,将上述未拉伸片材沿机械方向及宽度方向同时进行拉伸取向的方法,拉伸倍率以面积倍率计通常为 $4 \sim 50$ 倍,优选为 $7 \sim 35$ 倍,进一步优选为 $10 \sim 25$ 倍。然后,紧接着在 $170 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下,在拉紧的状态下或 30% 以内的松弛的状态下下进行热处理,得到拉伸取向膜。

[0028] 对于使用上述拉伸方式的同时双轴拉伸装置,可以采用螺杆式、壁杆式、线性驱动式等目前公知的拉伸方式。“螺杆式”是在螺杆槽中装上夹箍并逐渐扩大夹箍间隔的方式。“壁杆式”是使用壁杆逐渐扩大夹箍间隔的方式。“线性驱动式”利用线性驱动原理,具有能够以可控制每个夹箍的方式任意调节夹箍间隔的优点。

[0029] 进而,同时双轴拉伸可以分为两步以上进行,此时,拉伸场所可以是一个拉幅机内,也可以并用多个拉幅机。

[0030] 在本发明中,通过利用同时双轴拉伸对构成离型膜的聚酯膜进行拉伸,以前,在利

用依次双轴拉伸时,面积倍率增大时,往往会在拉伸时发生断裂等不良情况,但由于同时双轴拉伸的拉伸跟踪性良好,因此,在膜的长度方向及幅宽方向上,与依次双轴拉伸相比能够使面积倍率进一步增大,因此可以进一步制造膜厚不均匀的情况小的聚酯膜,故而优选。

[0031] 另外,在上述的聚酯膜的拉伸工序中,可以对膜表面进行处理,实施所谓的涂布拉伸法(直列式涂布)。例如,可以在依次双轴拉伸中特别是第一步拉伸结束、第二步拉伸前实施涂布处理,但其不受以上的限定。

[0032] 本发明的离型膜是在聚酯膜的至少一面涂布有以固化型硅酮为主的涂料而得到的。在本发明中,离型层是由具有离型性的固化型硅酮树脂形成的。固化型硅酮树脂是在固化过程中包含乙烯基和具有硅-氢键的基团的加成反应的硅酮(所谓的加成型硅酮)。

[0033] <第一要点的发明>

[0034] 该发明的特征在于,上述涂料中的固化型硅酮的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为3%以上,涂料中的SiH/Vi比为2.5~7。

[0035] 所谓含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷计为3%以上的硅酮,是指在加成型硅酮中大多数情况下为主要成分的含乙烯基聚硅氧烷中,将形成其骨架的硅氧烷单元(含有1个Si原子的单元,一般用下述式表示)作为1个单元计数时,含有乙烯基的硅氧烷单元为3%以上的硅酮。

[0036]
$$\text{R}_n\text{SiO}_{\frac{4-n}{2}}$$
 (n为0~3的整数,R为各自独立的任意基团)

[0037] 固化处理中的能量源一般是热处理,也可以同时使用紫外线照射、电子束照射。

[0038] 本发明中使用的硅酮化合物的分子量没有特别限定,但考虑到在溶剂中稀释进行涂布,希望至少一种成分含有本领域技术人员之间称为“树胶”的粘度大约在百万mPa·s以上的物质。在实际的涂料中希望含有作成30%甲苯溶剂时的粘度大约为1000mPa·s以上、优选5000mPa·s以上的物质作为至少一种成分。当粘度低时,可能会难以选择用于均匀涂布的溶剂,从而带来因缩孔等涂布的面状变差而不适合作为光学用膜等不良影响(《有机硅手册》p.523,日刊工业新闻社,伊藤邦雄编(1990)中有记载)。

[0039] 在本发明中使用的加成型硅酮中,参与其交联反应的硅氧烷的乙烯基及≡SiH基与乙烯基的含有比(SiH/Vi比)很重要。通常以使≡SiH基过量的方式使用,SiH/Vi比大多设定在1.2~2.0左右(小川匡彦,加工技术p.49(1996))。对于本发明中所使用的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为3%以上的硅酮而言,由于官能团的绝对数多,即使是同样的过量率,过量的≡SiH基的绝对数也增多,因此,多数情况下通常要控制过量率。但本发明的发明人发现,在将这种硅酮在聚酯膜上薄膜涂布时,优选的范围与现在公知的有很大偏差。即,在本发明中,SiH/Vi比为2.5~7,更优选为3.0~5.0。

[0040] 作为本发明中的稀释溶剂,可以例示甲苯等芳香族烃类;己烷、庚烷、异辛烷等脂肪族烃类;醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯类;乙基甲基酮(MEK)、异丁基甲基酮等酮类;乙醇、2-丙醇等醇类;二异丙醚、二丁醚等醚类,考虑溶解性、涂布性、沸点等单独使用或混合多种使用。

[0041] 另外,为了调节离型层的特性,在不损害本发明主旨的范围内,也可以同时使用反应调节剂、密合强化剂、剥离控制剂等助剂

[0042] 对于离型层的涂布量（干燥后）而言，由于聚酯膜平坦，因此以比涂布在纸类上更薄为宜，通常为 $0.01 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 、优选为 $0.04 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、进一步优选为 $0.06 \sim 0.3\text{g}/\text{m}^2$ 的范围。当离型层的涂布量过少时，往往会使剥离力的稳定性不足。另一方面，当涂布量过多时，可能会使其转移性增大而发生粘连。

[0043] 在本发明中，作为在聚酯膜上设置离型膜的方法，可以使用多辊涂布、逆转凹版涂布、直接凹版涂布、刮条涂布、模压涂布等目前公知的涂布方式。关于涂布方式，在《涂布方式》（槇书店原崎勇次著 1979 年发行）中有记载例。

[0044] 另外，对于构成本发明中的离型膜的聚酯膜，还可以预先实施电晕处理、等离子处理等表面处理。进而，在构成本发明中的离型膜的聚酯膜中，还可以预先设置粘接层、抗静电层等涂布层。

[0045] < 第二要点的发明 >

[0046] 该发明的特征在于，上述涂料含有溶剂型硅酮和无溶剂型硅酮作为主要成分，涂料中的 SiH/Vi 比为 $2.5 \sim 7$ ，其中，上述溶剂型硅酮中的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上，上述无溶剂型硅酮的粘度为 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下，且含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上。

[0047] 所谓无溶剂型硅酮，是指即使不用溶剂稀释也可以进行涂布的粘度的硅酮，其分子比上述溶剂型硅酮小，由比较短的聚硅氧烷链组成。例如，上述树胶以硅氧烷聚合度计为数千~数万，与此相对，无溶剂型一般是数十到数百。当作为加成型硅酮的交联反应点的乙烯基多时，进入链的末端和内侧，但末端的乙烯基反应时空间位阻小，因此比内侧的乙烯基非常快地反应。因此，由于无溶剂型硅酮与溶剂型硅酮相比，具有非常多的反应性高的末端乙烯基，因此做成涂料时具有可加快固化速度的优点。而另一方面，在聚酯基材上涂布时的涂布性差。因粘度低而容易缩孔，特别是在制造聚酯离型膜时通常进行的薄膜涂布中，非常难以得到良好的面状。

[0048] 在第二要点的发明中，为了有效利用这样的无溶剂型硅酮的优点、弥补其缺点，将其与高粘度的溶剂型硅酮混合使用。混合使用的比率以固态成分重量计（溶剂型 / 无溶剂型）的值为 $10/90 \sim 95/5$ ，优选为 $40/60 \sim 90/10$ 。溶剂型硅酮及涂料中的 SiH/Vi 比（ $2.5 \sim 7$ ）的意义、其他（稀释溶剂等）方面如上所述。

[0049] < 第 3 要点的发明 >

[0050] 该发明的特征在于，上述涂料含有溶剂型硅酮、无溶剂型硅酮和反应性重剥离调节剂作为主要成分，涂料中的 SiH/Vi 比为 $2.5 \sim 7$ ，其中，上述溶剂型硅酮中的含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上，上述无溶剂型硅酮的粘度为 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下，且含乙烯基聚硅氧烷链中的乙烯基的含有比例以硅氧烷单元计为 3% 以上。

[0051] 所谓的反应性重剥离调节剂，是指在涂料干燥时与离型涂料的硅氧烷聚合物反应而被引入其中的类型的重剥离化调节剂。对于其化学结构而言，只要不脱离本发明的主旨的范围，就没有特别限定，作为优选例，可以举出具有乙烯基作为反应基团的通常被称作 MQ 树脂、MDQ 树脂的物质。可以任意调节混用的比率以得到理想的剥离，在固态成分重量中以 { 重剥离调节剂 / (无溶剂型、溶剂型硅酮之和) } 的值计为 $1/99 \sim 50/50$ ，优选为 $2/98 \sim 30/70$ 。过多时，虽然反应性增大，但转移性也增大，而且通常该剥离调节剂大多为低粘度，

因此难以得到良好的面状。

[0052] 溶剂型硅酮、无溶剂型硅酮、混合使用两者的意义和混合使用比例 (1/99 ~ 50/50) 及涂料中的 SiH/Vi 比 (2.5 ~ 7) 的意义、其他方面 (稀释溶剂等) 如上所述。

[0053] 实施例

[0054] 下面,利用实施例进一步详细地说明本发明,但对于本发明而言,只要不超过其要旨,就并不限于以下的实施例。另外,本发明中使用的测定法如下。

[0055] (1) 剥离力 A (剥离速度 0.3m/min) 的测定

[0056] 在样品膜的离型面上粘贴胶带 (日东电工株式会社制“No. 31B”) 后,切割成 50mm×300mm 的大小,在室温下放置 1 小时后,测定其剥离力。剥离力的测定方法是,使用株式会社 INTESCO 制造的“INTESCO Model 2001 型”,在拉伸速度为 0.3(m/min) 的条件下进行 180° 剥离。

[0057] (2) 剥离力 B (剥离速度 30m/min) 的测定

[0058] 在样品膜的离型面上粘贴胶带 (日东电工 (株) 制“No. 31B”) 后,切割成 50mm×300mm 的大小,在室温下放置 1 小时后,测定其剥离力。剥离力的测定方法是,使用 Tester 产业株式会社制造的高速剥离试验机“TE-702 型”,以使样品膜的离型面为上面的方式进行固定,剥离粘贴的 No. 31B 胶带侧,以该方法在剥离速度为 30(m/min) 的条件下进行 180° 剥离。

[0059] (3) 剥离力 C (大气暴露后的剥离力) 的测定

[0060] 将样品膜切为 A4 纸大小,在调节为室温 23℃、湿度 50% RH 的实验室 (非清洁环境) 内,搭在细绳上悬挂 24 小时。在离型面上粘贴胶带 (使用日东电工株式会社制造的“No. 502”浅色剥离纸侧) 后,切割成 50mm×300mm 大小,在室温下放置 1 小时后,测定其剥离力。剥离力的测定方法是,使用株式会社 INTESCO 制造的“INTESCO Model 2001 型”,在拉伸速度为 0.3(m/min) 的条件下进行 180° 剥离。

[0061] (4) 剥离力 D (未大气暴露的剥离力) 的测定

[0062] 将样品膜放入聚乙烯制的袋中以使其不与外界空气接触,以此代替在剥离力 C 的测定中将样品膜悬挂在实验室内,在同一实验室中放置 24 小时,除此之外,同样操作测定剥离力。

[0063] (5) 离型膜的转移性评价粘接率

[0064] 将样品膜切为 A4 纸大小,在离型面上重叠 75 μm 厚双轴拉伸 PET 膜 (三菱化学聚酯膜株式会社制造: Diafoil T100-75), 在温度为 60℃、压力为 1MPa 的条件下加压 2 小时。将压接上述离型面的 75 μm 厚的膜作为转移性评价膜。对于未处理的 PET 膜,也同样操作压接 75 μm 厚双轴拉伸 PET 膜 (同样), 作为基准膜。在各自膜的压接面粘贴胶带 (日东电工株式会社制造的“No. 31B”) 后,切割成 50mm×300mm 大小,在室温下放置 1 小时后,测定其剥离力。剥离力的测定方法是,使用株式会社 INTESCO 制造的“INTESCO Model 2001 型”,在拉伸速度为 0.3(m/min) 的条件下进行 180° 剥离。

[0065] 转移性评价粘接率 (%) = (转移性评价膜的剥离力 / 基准膜的剥离力) × 100

[0066] 对于转移性大的膜而言,压接的膜上附着有许多硅酮,因此胶带的剥离力变小,转移性评价粘接率 (%) 也降低。优选为 90% 以上,进一步优选为 95% 以上。

[0067] (6) 涂料中的硅氧烷的乙烯基含量、≡ SiH 基与乙烯基的含量比 (SiH/Vi 比) :

[0068] 对于涂料中的硅氧烷的乙烯基含量、≡ SiH 基与乙烯基的含量比 (SiH/Vi 比), 利用涂料单体或混合物的 NMR 分析计算。

[0069] < 第一要点的发明的实施例和比较例 >

[0070] 实施例 1A:

[0071] 在 38 μm 厚双轴拉伸 PET 膜 (三菱化学聚酯膜株式会社制造 :Diafoil T100-38) 上, 以使涂布量 (干燥后) 约为 0.12 (g/m²) 的方式涂布包含下述组成的离型剂, 在 150°C 下热处理 10 秒钟, 得到离型膜。

[0072] 《离型剂组成》

[0073] 将以下三种成分 (i) ~ (iii) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释, 制成固态成分浓度为 2 重量% 的涂布液。

[0074] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 15000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 5% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-830, 不挥发成分 30%) ··· 100 重量份

[0075] (ii) 以 (CH₃)₃SiO(-SiH(CH₃)-O)_m-Si(CH₃)₃ 表示的硅酮 (Gelest 公司制造 :HMS-991, 粘度约 20mPa · s) ··· 2 重量份

[0076] (iii) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T) ··· 1 重量份

[0077] 实施例 2A

[0078] 除了将实施例 1A 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外, 与实施例 1A 同样操作进行制造, 得到离型膜。

[0079] 《离型剂组成》

[0080] 将以下三种成分 (i) ~ (iii) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释, 制成固态成分浓度为 2 重量% 的涂布液。

[0081] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 15000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 5% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-830, 不挥发成分 30%) ··· 100 重量份

[0082] (ii) 以 (CH₃)₃SiO(-SiH(CH₃)-O)_m-Si(CH₃)₃ 表示的硅酮 (Gelest 公司制造 :HMS-991, 粘度约 20mPa · s) ··· 1 重量份

[0083] (iii) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T) ··· 1 重量份

[0084] 实施例 3A

[0085] 除了将实施例 1A 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外, 与实施例 1A 同样操作进行制造, 得到离型膜。

[0086] 《离型剂组成》

[0087] 将以下三种成分 (i) ~ (iii) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释, 制成固态成分浓度为 2 重量% 的涂布液。

[0088] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 8000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 8% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-3601, 不挥发成分 30%) ··· 100 重量份

[0089] (ii) 以 (CH₃)₃SiO(-SiH(CH₃)-O)_m-Si(CH₃)₃ 表示的硅酮 (Gelest 公司制造 :HMS-991, 粘度约 20mPa · s) ··· 3 重量份

- [0090] (iii) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T) … 1 重量份
- [0091] 比较例 1A
- [0092] 除了将实施例 1A 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外,与实施例 1A 同样操作进行制造,得到离型膜。
- [0093] 《离型剂组成》
- [0094] 将以下两种成分 (i) 及 (ii) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释,制成固态成分浓度为 2 重量%的涂布液。
- [0095] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 8000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 8% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-3601、不挥发成分 30%) … 100 重量份
- [0096] (ii) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T) … 1 重量份
- [0097] 比较例 2A
- [0098] 除了将实施例 1A 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外,与实施例 1A 同样操作进行制造,得到离型膜。
- [0099] 《离型剂组成》
- [0100] 将以下三种成分 (i) ~ (iii) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释,制成固态成分浓度为 2 重量%的涂布液。
- [0101] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 15000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 1% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-3703、不挥发成分 30%) … 100 重量份
- [0102] (ii) 以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 表示的硅酮 (Gelest 公司制造 :HMS-991, 粘度约 20mPa · s) … 0.36 重量份
- [0103] (iii) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :cat PL-50T) … 1 重量份
- [0104] 比较例 3A
- [0105] 除了将实施例 1A 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外,与实施例 1A 同样操作进行制造,得到离型膜。
- [0106] 《离型剂组成》
- [0107] 将以下三种成分 (i) ~ (iii) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释,制成固态成分浓度为 2 重量%的涂布液。
- [0108] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 15000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 0.8% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-774、不挥发成分 30%) … 90 重量份
- [0109] (ii) 溶剂型剥离调节剂 (信越化学株式会社制造 :X-92-183, 不挥发成分 30%) … 10 重量份
- [0110] (iii) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T) … 1 重量份
- [0111] 比较例 4A
- [0112] 除了将实施例 1A 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外,与实施例 1A 同样操作进行制造,得到离型膜。
- [0113] 《离型剂组成》

[0114] 将以下三种成分 (i) ~ (iii) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释, 制成固态成分浓度为 2 重量%的涂布液。

[0115] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 15000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 0.4% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-847H, 不挥发成分 30%) … 85 重量份

[0116] (ii) 溶剂型剥离调节剂 (信越化学株式会社制造 :KS-3800, 不挥发成分 30%) … 15 重量份

[0117] (iii) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T) … 1 重量份

[0118] 将由上述实施例及比较例得到的各膜的特性汇总于下述表 1 中。

[0119] [表 1]

[0120]

| | 剥离力 A (剥离速度 0.3m/min) [mN/cm] | 剥离力 B (剥离速度 30m/min) [mN/cm] | A / B | 大气暴露 剥离力 (C) [mN/cm] | 未大气暴 露剥离力 (D) [mN/cm] | C / D | 涂料的 SiH / Vi 比 | 转移性 评价 粘接率 % |
|--------|--|---------------------------------------|-------|-------------------------------|--------------------------------|-------|----------------------|-----------------------|
| 实施例 1A | 25 | 61 | 0.41 | 30 | 30 | 1.0 | 4.7 | 99 |
| 实施例 2A | 30 | 66 | 0.45 | 45 | 32 | 1.4 | 3.8 | 98 |
| 实施例 3A | 28 | 59 | 0.47 | 33 | 32 | 1.0 | 3.7 | 99 |
| 比较例 1A | 23 | 69 | 0.33 | 1350 | 22 | 61 | 2.1 | 99 |
| 比较例 2A | 20 | 75 | 0.27 | 23 | 19 | 1.2 | 6.3 | 99 |
| 比较例 3A | 28 | 112 | 0.25 | 57 | 29 | 2.0 | 3.3 | 87 |
| 比较例 4A | 21 | 104 | 0.20 | 83 | 22 | 3.8 | 1.6 | 96 |

[0121] 对于实施例 1A ~ 实施例 3A 的膜而言, 以密切关系到保存时的保持力的低速剥离时的剥离比较重, 而在实际剥离时以相当的高速剥离时的剥离轻, 大气暴露的影响也小, 而且非转移性也优异。另一方面, 对于 SiH/Vi 较小的比较例 1A 而言, 以高速剥离时的剥离轻和以低速剥离时的剥离较重的均衡不充分, 大气暴露性也大大下降。对于乙烯基含量少的比较例 2A 而言, 即使增大 SiH/Vi 比, 低速与高速的剥离力之差也变大。另外, 对于用剥离调节剂调节以低速进行的剥离的比较例 3A 及 4A 而言, 高速剥离时的剥离过重, 其他特性也变差。

[0122] < 第 2 要点的发明的实施例 >

[0123] 实施例 1B

[0124] 在 38 μm 厚双轴拉伸 PET 膜 (三菱化学聚酯膜株式会社制造 :Diafoil T100-38) 上, 以使涂布量 (干燥后) 约为 0.12(g/m²) 的方式涂布包含下述组成的离型剂, 在 150°C 下热处理 10 秒钟, 得到离型膜。

[0125] 《离型剂组成》

[0126] 将以下四种成分 (i) ~ (iv) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释, 制成固态成分浓度为 2 重量%的涂布液。

[0127] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 8000mPa · s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 8% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-3601, 不挥发成分 30%) … 67 重

量份

[0128] (ii) 粘度为 300mPa·s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 5% 的乙烯基的无溶剂型硅酮（信越化学株式会社制造：KNS-3002，不挥发成分 100%）…10 重量份

[0129] (iii) 以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 表示的硅酮（Gelest 公司制造：HMS-991，粘度约 20mPa·s）…2.4 重量份

[0130] (iv) 含铂催化剂（信越化学株式会社制造：catPL-50T）…1 重量份

[0131] 实施例 2B

[0132] 除了将实施例 1B 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外，与实施例 1B 同样操作进行制造，得到离型膜。

[0133] 《离型剂组成》

[0134] 将以下四种成分 (i) ~ (iv) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂（混合比率为 1 : 1 : 1）稀释，制成固态成分浓度为 2 重量% 的涂布液。

[0135] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 15000mPa·s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 5% 的乙烯基的溶剂型硅酮（信越化学株式会社制造：KS-830，不挥发成分 30%）…67 重量份

[0136] (ii) 粘度为 300mPa·s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 5% 的乙烯基的无溶剂型硅酮（信越化学株式会社制造：KNS-3002，不挥发成分 100%）…10 重量份

[0137] (iii) 以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 表示的硅酮（Gelest 公司制造：HMS-991，粘度约 20mPa·s）…1.4 重量份

[0138] (iv) 含铂催化剂（信越化学株式会社制造：catPL-50T）…1 重量份

[0139] 将由上述实施例得到的各膜的特性汇总示于下述表 2 中。

[0140] [表 2]

[0141]

| | 剥离力 A (剥离速度 0.3m/min) [mN/cm] | 剥离力 B (剥离速度 30m/min) [mN/cm] | A/B | 大气暴露 剥离力 (C) [mN/cm] | 未大气暴 露剥离力 (D) [mN/cm] | C/D | 涂料的 SiH/Vi 比 | 转移性 评价 粘接率 % |
|--------|--|---------------------------------------|------|-------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------|-----------------------|
| 实施例 1B | 27 | 59 | 0.46 | 38 | 34 | 1.1 | 3.5 | 101 |
| 实施例 2B | 25 | 55 | 0.45 | 39 | 30 | 1.3 | 4.6 | 101 |

[0142] 对于实施例 1B 及实施例 2B 的膜而言，以密切关系到保存时的保持力的低速剥离时的剥离较重，而在实际剥离时以相当的高速剥离时的剥离轻，大气暴露的影响也小，而且非转移性也优异。

[0143] < 第 3 要点的发明的实施例 >

[0144] 实施例 1C

[0145] 在 38 μm 厚双轴拉伸 PET 膜（三菱化学聚酯膜株式会社制造：Diafoil T100-38）上，以使涂布量（干燥后）约为 0.12(g/m²) 的方式涂布包含下述组成的离型剂，在 150℃ 下热处理 10 秒钟，得到离型膜。

[0146] 《离型剂组成》

[0147] 将以下四种成分 (i) ~ (iv) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂（混合比率为

1 : 1 : 1) 稀释,制成固态成分浓度为 2 重量%的涂布液。

[0148] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 8000mPa·s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 8% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-3601, 不挥发成分 30%)…70 重量份

[0149] (ii) 粘度为 300mPa·s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 5% 的乙烯基的无溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KNS-3002, 不挥发成分 100%)…4.5 重量份

[0150] • 溶剂型反应性剥离调节剂 (信越化学株式会社制造 :KS-3800, 不挥发成分 30%)…15 重量份

[0151] (iii) 以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 表示的硅酮 (Gelest 公司制造 :HMS-991, 粘度约 20mPa·s)…2.4 重量份

[0152] (iv) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T)…1 重量份

[0153] 实施例 2C

[0154] 除了将实施例 1C 中的离型剂组成变更为下述离型剂组成以外,与实施例 1C 同样操作进行制造,得到离型膜。

[0155] 《离型剂组成》

[0156] 将以下四种成分 (i) ~ (iv) 用甲苯 /MEK/ 异辛烷的混合溶剂 (混合比率为 1 : 1 : 1) 稀释,制成固态成分浓度为 2 重量%的涂布液。

[0157] (i) 30% 甲苯溶液的粘度为 8000mPa·s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 8% 的乙烯基的溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KS-3601, 不挥发成分 30%)…70 重量份

[0158] • 粘度为 300mPa·s、主要聚合物中包含以硅氧烷单元计约为 5% 的乙烯基的无溶剂型硅酮 (信越化学株式会社制造 :KNS-3002, 不挥发成分 100%)…7.5 重量份

[0159] (ii) 溶剂型反应性剥离调节剂 (信越化学株式会社制造 :KS-3800, 不挥发成分 30%)…5 重量份

[0160] (iii) 以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(-\text{SiH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 表示的硅酮 (Gelest 公司制造 :HMS-991, 粘度约 20mPa·s)…2.4 重量份

[0161] (iv) 含铂催化剂 (信越化学株式会社制造 :catPL-50T)…1 重量份

[0162] 将上述实施例得到的各膜的特性汇总示于下述表 3 中。

[0163] [表 3]

[0164]

| | 剥离力 A (剥离速度 0.3m/min) [mN/cm] | 剥离力 B (剥离速度 30m/min) [mN/cm] | A/B | 大气暴露剥 离力 (C) [mN/cm] | 未大气暴露 剥离力 (D) [mN/cm] | C/D | 涂料的 SiH / Vi 比 | 转移性 评价 粘接率 % |
|--------|--|---------------------------------------|------|-------------------------------|-----------------------------|-----|----------------------|-----------------------|
| 实施例 1C | 56 | 98 | 0.57 | 57 | 57 | 1.0 | 3.3 | 98 |
| 实施例 2C | 37 | 76 | 0.49 | 40 | 40 | 1.0 | 3.4 | 99 |

[0165] 对于实施例 1C 及实施例 2C 的膜而言,以密切关系到保存时的保持力的低速剥离时的剥离较重,而在实际剥离时以相当的高速剥离时的剥离轻,大气暴露的影响也小,而且非转移性也优异。