



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105612052 B

(45)授权公告日 2018.04.20

(21)申请号 201480055283.8

(22)申请日 2014.10.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105612052 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(30)优先权数据

2013-213526 2013.10.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/076830 2014.10.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/053274 JA 2015.04.16

(73)专利权人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 宫本皓史 高桥亮

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王利波

(51)Int.Cl.

B32B 27/00(2006.01)

B32B 27/20(2006.01)

C08J 7/04(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 5/3477(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C08L 67/00(2006.01)

C08L 101/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 100334174 C, 2007.08.29, 说明书3页第4行-第16页第16行.

CN 1984776 A, 2007.06.20, 说明书第2页第7行-第7页第20行.

审查员 杨瑞

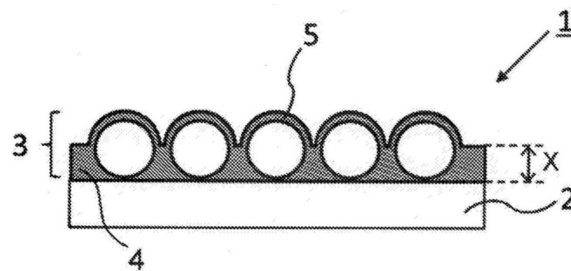
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

工艺片

(57)摘要

本发明提供一种工艺片,其具有能够抑制粒子脱落的优异的粒子密合性,且粗糙感赋予性良好。本发明的工艺片具有基材和含有粒子的脱模层,其中,所述含有粒子的脱模层具有树脂层(A)和粒子(B),所述树脂层(A)由包含具有羟基的热固性树脂和交联剂的成分形成,所述粒子(B)至少在表面含三聚氰胺类化合物。



1. 一种工艺片,其具有基材及含有粒子的脱模层,其中,  
所述含有粒子的脱模层具有树脂层(A)和粒子(B),所述树脂层(A)由包含具有羟基的热固性树脂和交联剂的成分形成,所述粒子(B)为含有三聚氰胺类化合物及二氧化硅的复合粒子,且至少在表面含有三聚氰胺类化合物,所述粒子(B)的平均粒径为 $1.0\sim 8.0\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,所述含有粒子的脱模层中粒子(B)的含有率为 $6\sim 45$ 质量%。
3. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,具有羟基的热固性树脂为选自双酚A型环氧树脂酯和醇酸类树脂中的一种以上树脂。
4. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,交联剂为三聚氰胺类化合物。
5. 根据权利要求4所述的工艺片,其中,所述交联剂的三聚氰胺类化合物为六甲氧基甲基三聚氰胺或其聚合物。
6. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,所述含有粒子的脱模层的算数平均表面粗糙度(Ra)为 $0.25\sim 1.50\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,所述含有粒子的脱模层的轮廓最大峰高(Rp)为 $1.50\sim 8.00\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,所述含有粒子的脱模层的粒子(B)的平均粒径与所述树脂层(A)的膜厚之比[粒子(B)/树脂层(A)]为 $1.2/1.0\sim 8.0/1.0$ 。
9. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,所述具有羟基的热固性树脂与所述交联剂的含量比[具有羟基的热固性树脂/交联剂]以质量比计为 $15/85\sim 98/2$ 。
10. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,构成所述树脂层(A)的成分还含有酸催化剂。
11. 根据权利要求10所述的工艺片,其中,所述酸催化剂是选自对甲苯磺酸、甲磺酸、十二烷基苯磺酸中的一种以上。
12. 根据权利要求10所述的工艺片,其中,相对于所述具有羟基的热固性树脂及所述交联剂的总计100质量份,所述酸催化剂的使用量为 $0.1\sim 15$ 质量份。
13. 根据权利要求1所述的工艺片,其中,所述树脂层(A)的膜厚为 $0.3\sim 5.0\mu\text{m}$ 。

## 工艺片

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有基材、和设置于该基材的至少一面上的含有粒子的脱模层的工艺片。

### 背景技术

[0002] 在制造合成皮革、化妆片、内装材料及电磁波屏蔽膜等这样的表面具有粗糙感(凹凸)的树脂片时,通常使用在树脂膜上具有经过了脱模处理的脱模层的工艺片(脱模片)。

[0003] 作为具有粗糙感的树脂片的制造方法,可以列举例如:在工艺片的脱模层的表面涂布转印树脂并使其干燥或固化而制成树脂片,然后从工艺片上剥离所形成的树脂片而得到具有粗糙感的树脂片的方法。

[0004] 对于工艺片的脱模层而言,为了对树脂等赋予粗糙感,通常含有二氧化硅粒子、聚硅氧烷粒子等,从而在该脱模层的表面形成了凹凸。

[0005] 例如,专利文献1中以提供适于制造具有漆黑性的高消光面的粗糙状合成皮革的脱模片作为目的,公开了一种具有粗糙层(脱模层)的脱模片,所述粗糙层是涂布粗糙层形成用组合物而形成的,所述粗糙层形成用组合物含有给定量的热固性树脂、消光剂及特定粒径和表面积的多孔性二氧化硅微粒。

[0006] 另外,专利文献2中以提供能够将脱模层的剥离性控制为适度的剥离强度、且剥离性不发生经时变化的脱模片作为目的,公开了一种脱模片,所述脱模片是在基材片表面形成了含有聚硅氧烷树脂微粒的脱模层而得到的,所述聚硅氧烷树脂微粒具有由向三维伸展的硅氧烷键形成的网状形状且具有特定的平均粒径。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第4330320号公报

[0010] 专利文献2:日本专利第3109532号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 然而,专利文献1和2所公开的脱模片的粒子密合性差。即,专利文献1和2中记载的脱模片的脱模层中的粒子有时会由于与转印树脂、树脂片的摩擦而脱落,作为异物而混入到转印树脂、树脂片的表面。

[0013] 本发明的目的在于提供具有能够抑制粒子脱落的优异的粒子密合性、且粗糙感赋予性良好的工艺片。

[0014] 解决课题的方法

[0015] 本发明人等发现如下工艺片能够解决上述课题,该工艺片具有基材、和设置于基材的至少一面上的含有粒子的脱模层,所述含有粒子的脱模层具有树脂层和粒子,所述树脂层由包含具有羟基的热固性树脂和交联剂的成分形成,所述粒子至少在表面含有三聚氰

胺类化合物,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明提供下述(1)~(8)。

[0017] (1)一种工艺片,其具有基材及含有粒子的脱模层,其中,

[0018] 所述含有粒子的脱模层具有树脂层(A)和粒子(B),所述树脂层(A)由包含具有羟基的热固性树脂和交联剂的成分形成,所述粒子(B)至少在表面含有三聚氰胺类化合物。

[0019] (2)上述(1)所述的工艺片,其中,粒子(B)为含有三聚氰胺类化合物及二氧化硅的复合粒子。

[0020] (3)上述(1)或(2)所述的工艺片,其中,所述含有粒子的脱模层中粒子(B)的含有率为6~45质量%。

[0021] (4)上述(1)~(3)中任一项所述的工艺片,其中,具有羟基的热固性树脂为选自双酚A型环氧树脂酯和醇酸类树脂中的一种以上树脂。

[0022] (5)上述(1)~(4)中任一项所述的工艺片,其中,交联剂为三聚氰胺类化合物。

[0023] (6)上述(5)所述的工艺片,其中,所述交联剂的三聚氰胺类化合物为六甲氧基甲基三聚氰胺或其聚合物。

[0024] (7)上述(1)~(6)中任一项所述的工艺片,其中,所述含有粒子的脱模层的算数平均表面粗糙度(Ra)为0.25~1.50 $\mu\text{m}$ 。

[0025] (8)上述(1)~(7)中任一项所述的工艺片,其中,所述含有粒子的脱模层的轮廓最大峰高(Rp)为1.50~8.00 $\mu\text{m}$ 。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明的工艺片具有能够抑制粒子脱落的优异的粒子密合性,具有良好的粗糙感赋予性。

## 附图说明

[0028] 图1是作为本发明的工艺片的一个实施方式的工艺片的剖面图。

[0029] 符号说明

[0030] 1 工艺片

[0031] 2 基材

[0032] 3 含有粒子的脱模层

[0033] 4 树脂层(A)

[0034] 5 粒子(B)

[0035] X 树脂层(A)的膜厚

## 具体实施方式

[0036] (工艺片)

[0037] 本发明的工艺片具有基材和含有粒子的脱模层,含有粒子的脱模层具有树脂层(A)和粒子(B),所述树脂层(A)由包含具有羟基的热固性树脂和交联剂的成分形成,所述粒子(B)至少在表面含有三聚氰胺类化合物。

[0038] 图1是作为本发明的工艺片的一个实施方式的工艺片的剖面图。

[0039] 作为本发明的工艺片,可以列举例如工艺片1,所述工艺片1具有基材2和设置于该

基材2的至少一面上的含有粒子的脱模层3,该含有粒子的脱模层3具有树脂层4及粒子5。

[0040] 对于图1的工艺片1而言,其具有基材2和含有粒子的脱模层3直接叠层而成的结构,还可以具有除此以外的层。

[0041] 例如,为了提高基材2与含有粒子的脱模层3的层间密合力,可以制成在基材2与含有粒子的脱模层3之间具有易粘接层的工艺片。作为形成该易粘接层的材料,可以列举含有构成树脂层(A)的热固性树脂的组合物等。

[0042] 另外,本发明的工艺片还可以具有含有防静电剂的防静电层。

[0043] 在本发明的工艺片中,防静电层可以设置于基材2与含有粒子的脱模层3之间,或者设置于基材2的与叠层了含有粒子的脱模层3的面相反侧的面上等。

[0044] 作为该防静电剂,可以列举例如:季铵盐、吡啶盐、伯~叔氨基等的阳离子性化合物;磺酸盐基团、硫酸酯盐基团、磷酸酯盐基团、膦酸盐基团等阴离子性化合物;氨基酸类、氨基硫酸酯类等两性化合物;氨基醇类、甘油类、聚乙二醇类等非离子性化合物等。

[0045] <基材>

[0046] 作为本发明中使用的基材,只要是能够支撑后面叙述的含有粒子的脱模层的基材即可,可以根据工艺片的用途而适当选择。

[0047] 作为基材,可以列举例如:纸基材、由树脂膜或树脂片形成的基材、用树脂对纸基材进行层压而得到的基材等。

[0048] 作为构成纸基材的纸,可以列举例如:薄页纸、中级纸、全化浆纸、浸渍纸、涂料纸、铜板纸、羊皮纸、玻璃纸等。

[0049] 作为构成树脂膜或树脂片的树脂,可以列举例如:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物等乙烯基类树脂;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树脂;聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、三乙酸纤维素、聚碳酸酯等。

[0050] 作为用树脂对纸基材进行层压而得到的基材,可以列举使用聚乙烯等热塑性树脂对上述纸基材进行层压而得到的层压纸等。

[0051] 在这些基材中,优选由树脂膜或树脂片形成的基材,更优选由聚酯类树脂膜或树脂片形成的基材,从具有适度的强度且容易获得的观点考虑,进一步优选由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜或片形成的基材。

[0052] 需要说明的是,在使用由树脂膜或树脂片形成的基材作为基材的情况下,从提高基材与含有粒子的脱模层的密合性的观点考虑,可以对基材的设有含有粒子的脱模层一侧的面实施氧化法等物理性或化学性表面处理。

[0053] 作为上述氧化法,可以列举例如:电晕放电处理、铬酸处理、火焰处理、热风处理、臭氧/紫外线照射处理等。

[0054] 这些表面处理方法可以根据基材的种类而适当选择,优选电晕放电处理法。另外,还可以实施底涂处理。

[0055] 基材的厚度可以根据工艺片的用途而适当设定,从操作性和经济性的观点考虑,优选为1~300 $\mu\text{m}$ ,更优选为5~200 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为10~125 $\mu\text{m}$ 。

[0056] 基材的厚度为1 $\mu\text{m}$ 以上时,不易发生产生皱褶等问题,操作性变好。另一方面,基材的厚度为300 $\mu\text{m}$ 以下时,可以抑制成本,从经济性的观点考虑是优选的。

[0057] <含有粒子的脱模层>

[0058] 本发明的工艺片所具有的含有粒子的脱模层具有树脂层(A)和粒子(B),所述树脂层(A)由包含具有羟基的热固性树脂和交联剂的成分形成,所述粒子(B)至少在表面含有三聚氰胺类化合物。

[0059] 构成含有粒子的脱模层的树脂层(A)由包含具有羟基的热固性树脂的成分形成。可以认为,树脂层(A)中的该热固性树脂的羟基与粒子(B)表面所具有的三聚氰胺类化合物在热固化时发生反应,使树脂层(A)与粒子(B)牢固地键合,由此,本发明的工艺片表现出能够抑制粒子(B)脱落的优异的粒子密合性。

[0060] 另外,对于含有粒子的脱模层而言,由于粒子(B)分散存在,因此在含有粒子的脱模层的表面形成了凹凸,通过该凹凸能够对涂布于工艺片的转印树脂等的表面赋予粗糙感。

[0061] 本发明的工艺片中含有粒子的脱模层的算数平均表面粗糙度(Ra)优选为0.25~1.50 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.30~1.30 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为0.40~1.00 $\mu\text{m}$ 。

[0062] Ra为0.25 $\mu\text{m}$ 以上时,能够制成粗糙感赋予性良好的工艺片。另一方面,Ra为1.50 $\mu\text{m}$ 以下时,能够抑制粒子(B)从含有粒子的脱模层脱落。

[0063] 本发明的工艺片中含有粒子的脱模层的轮廓最大峰高(Rp)优选为1.50~8.00 $\mu\text{m}$ ,更优选为1.70~7.50 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为2.00~7.00 $\mu\text{m}$ 。

[0064] Rp为1.50 $\mu\text{m}$ 以上时,能够制成粗糙感赋予性良好的工艺片。另一方面,Rp为8.00 $\mu\text{m}$ 以下时,能够抑制粒子(B)从含有粒子的脱模层脱落。

[0065] 需要说明的是,在本发明中,含有粒子的脱模层的Ra、Rp的值是按照JIS B 0601-1994测得的值,具体而言,是指根据实施例中记载的方法测得的值。

[0066] 粒子(B)的平均粒径(直径)与树脂层(A)的膜厚之比(粒子(B)/树脂层(A))优选为1.2/1.0~8.0/1.0,更优选为1.6/1.0~7.3/1.0,进一步优选为2.0/1.0~6.8/1.0。

[0067] 该比例为1.2/1.0以上时,能够制成粗糙感赋予性良好的工艺片。另一方面,该比例为8.0/1.0以下时,树脂层(A)与粒子(B)的粘接面积足够,可以表现出能够抑制粒子(B)脱落的优异的粒子密合性。

[0068] 需要说明的是,树脂层(A)的膜厚是图1中X所表示的厚度,表示含有粒子的脱模层3中不存在粒子(B)的部分的树脂层4的厚度。

[0069] <树脂层(A)>

[0070] 树脂层(A)由包含具有羟基的热固性树脂及交联剂的成分形成。

[0071] 作为具有羟基的热固性树脂,可以列举例如:酚醛树脂、甲酚树脂、间苯二酚树脂、二甲酚树脂、萘酚树脂、双酚A树脂、双酚F树脂、环氧树脂芳烷基酚树脂、联苯芳烷基酚树脂等酚类树脂;双酚A型环氧树脂、双酚A型环氧树脂酯、双酚F型环氧树脂等含有羟基的环氧树脂;含有羟基的聚酯树脂;含有羟基的聚氨酯树脂;含有羟基的聚硅氧烷树脂;醇酸树脂等。

[0072] 其中,从固化后的树脂层(A)的强度、及基材与树脂层(A)的密合性的观点考虑,优选为选自双酚A型环氧树脂酯、含有羟基的聚酯树脂及醇酸类树脂中的1种以上树脂,更优选为双酚A型环氧树脂酯或醇酸类树脂。

[0073] 作为交联剂,只要是能够使上述具有羟基的热固性树脂发生交联的化合物即可,

从与粒子(B)反应而使能够抑制粒子(B)脱落的优异的粒子密合性提高的观点考虑,优选为三聚氰胺类化合物。

[0074] 作为三聚氰胺类化合物,可以列举例如:六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺、及它们的聚合物(树脂)等。

[0075] 其中,从提高树脂层(A)的耐溶剂性的观点考虑,优选六甲氧基甲基三聚氰胺或其聚合物。

[0076] 从形成耐溶剂性和剥离性两者均优异的树脂层的观点考虑,构成树脂层(A)的成分中具有羟基的热固性树脂与交联剂的含量比(具有羟基的热固性树脂/交联剂)(质量比)优选为15/85~98/2,更优选为40/60~95/5,进一步优选为60/40~90/10,更进一步优选为70/30~85/15。

[0077] 另外,相对于构成树脂层(A)的成分的总量,具有羟基的热固性树脂和交联剂的总含量优选为60~100质量%,更优选为70~99.9质量%,进一步优选为80~99.5质量%,更进一步优选为90~99质量%。

[0078] 从促进树脂层(A)形成时的反应的观点考虑,作为构成树脂层(A)的成分,优选还含有酸催化剂。

[0079] 作为酸催化剂,可以从已知作为具有羟基的热固性树脂与交联剂的交联反应催化剂的公知的酸催化剂中适当选择使用,优选对甲苯磺酸、甲磺酸、十二烷基苯磺酸。

[0080] 相对于具有羟基的热固性树脂与交联剂的总计100质量份,酸催化剂的使用量优选为0.1~15质量份,更优选为0.5~10质量份,进一步优选为1~5质量份。

[0081] 需要说明的是,作为构成树脂层(A)的成分,还可以使用上述具有羟基的热固性树脂、交联剂、酸催化剂以外的其它成分。

[0082] 作为其它成分,可以列举:不具有羟基的丙烯酸类树脂等热固性树脂、防静电剂等。

[0083] 树脂层(A)的膜厚(如图1中X那样,除去了由粒子导致的突起的平坦部的厚度)优选为0.3~5.0 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.4~4.0 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为0.5~2.5 $\mu\text{m}$ 。

[0084] <粒子(B)>

[0085] 粒子(B)是至少表面含有三聚氰胺类化合物的粒子。

[0086] 存在于粒子(B)的表面的三聚氰胺类化合物可以通过与树脂层(A)的热固性树脂的羟基发生反应来形成抑制了粒子脱落的含有粒子的脱模层,从而能够得到具有优异的粒子密合性的工艺片。

[0087] 作为三聚氰胺类化合物,可以列举例如:六甲氧基甲基三聚氰胺、六乙氧基甲基三聚氰胺、六丙氧基甲基三聚氰胺、六丁氧基丁基三聚氰胺、及它们的聚合物(树脂)等。

[0088] 其中,从提高树脂层(A)的耐溶剂性的观点考虑,优选六甲氧基甲基三聚氰胺或其聚合物。

[0089] 粒子(B)只要是至少表面含有三聚氰胺类化合物的粒子即可,可以是仅由三聚氰胺类化合物形成的单一粒子,也可以是含有三聚氰胺类化合物、无机材料和/或有机材料的复合粒子。

[0090] 作为无机材料,可以列举例如:碳酸钙、高岭土、滑石、粘土、氧化钛、氧化锌、二氧化硅、氧化铝、氢氧化镁及氢氧化铝等。

[0091] 作为有机材料,可以列举:聚苯乙烯、聚丙烯、四氟乙烯树脂、有机硅树脂、淀粉及丙烯酸树脂等。

[0092] 作为复合粒子的形态,可以列举:由无机材料和/或有机材料形成的核粒子的表面的一部分或全部被三聚氰胺类化合物包覆而成的复合粒子、具有无机材料和/或有机材料在由三聚氰胺类化合物形成的粒子内侧散布成层状的结构复合粒子等。

[0093] 其中,从具有即使使用压制机等对工艺片进行热压粒子(B)的形状也不会破坏的强度、且耐热性也优异的观点考虑,优选含有三聚氰胺类化合物和二氧化硅的复合树脂,更优选具有二氧化硅在由三聚氰胺类化合物形成的粒子的内侧散布成层状的结构复合树脂。

[0094] 粒子(B)的平均粒径(直径)优选为 $1.0\sim 8.0\mu\text{m}$ ,更优选为 $1.3\sim 7.5\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $1.7\sim 7.0\mu\text{m}$ 。

[0095] 需要说明的是,粒子(B)的平均粒径的值是通过实施例记载的方法测得的值。

[0096] 另外,在本发明中,可以组合使用2种以上平均粒径在上述范围内的粒子(B)。

[0097] 含有粒子的脱模层的粒子(B)的含有率优选为6~45质量%,更优选为7~40质量%,进一步优选为8~35质量%,更进一步优选为9~30质量%。

[0098] 粒子(B)的含有率为6质量%以上时,可以制成对树脂片表面的粗糙感赋予性良好的工艺片。另一方面,粒子(B)的含有率为45质量%以下时,能够抑制粒子(B)从含有粒子的脱模层脱落。另外,可以形成均匀的涂布面。

[0099] (工艺片的制造方法)

[0100] 本发明的工艺片的制造方法没有特别限定。

[0101] 例如,配合构成树脂层(A)的具有羟基的热固性树脂、交联剂、酸催化剂等各成分、以及粒子(B),用有机溶剂进行稀释,制备了含有粒子的脱模层形成用溶液,然后将该溶液涂布于基材上形成涂膜,并使该涂膜干燥/固化,由此可以制造工艺片。

[0102] 作为上述有机溶剂,可以从对构成树脂层(A)的成分的溶解性良好、且对这些成分非活性的溶剂中适当选择使用,可以列举例如:甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、正丁醇、丙酮、甲乙酮、四氢呋喃等。

[0103] 这些有机溶剂可以单独使用,或组合2种以上使用。

[0104] 作为含有粒子的脱模层形成用溶液的固体成分浓度,优选为5~50质量%,更优选为10~40质量%,进一步优选为15~30质量%。

[0105] 作为涂布方法,可以列举例如:棒涂法、逆辊涂布法、刮刀涂布法、辊刀涂布法、凹印涂布法、气刀涂布法、刮刀涂布法等。

[0106] 在形成涂膜后,通过对该涂膜进行加热,可以除去涂膜内部的有机溶剂,并且使热固性树脂的羟基与粒子(B)的三聚氰胺类化合物发生反应,形成抑制了粒子脱落的含有粒子的脱模层。

[0107] 此时的加热温度优选为 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ ,更优选为 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ ,加热时间优选为15秒钟~5分钟,更优选为20秒钟~3分钟。

[0108] 本发明的工艺片可以用于涂布转印树脂并成膜后制造具有赋予了粗糙感的表面形状的树脂片。作为如上所述赋予了粗糙感的树脂片,可以列举:合成皮革、化妆片、内装材料及电磁波屏蔽膜等。



[0109] 作为转印树脂使用的树脂可以列举例如：聚氨酯树脂、聚丙烯酸树脂、聚氯乙烯树脂、乙酸钠纤维素、三乙酸纤维素、聚碳酸酯及聚乙烯醇等。

[0110] 将这些树脂溶解于有机溶剂、水性溶剂等溶剂中或分散于分散介质中，根据需要溶解增塑剂等各种添加剂，制备具有能够涂布的粘度的转印树脂。将上述转印树脂涂布于工艺用片的脱模处理面上，干燥成膜，然后剥离该工艺用片，由此可以得到具有希望的粗糙感的树脂片。

[0111] 在具有粗糙感的树脂片的制造中，如果使用本发明的工艺片，则可以抑制脱模层中的粒子脱落，因此能够得到没有失去粗糙感的部位、且没有粒子作为异物混入的设计性优异的树脂片。

[0112] 实施例

[0113] 以下的实施例及比较例中的各种物性的测定法及得到的工艺片的评价方法如下所述。

[0114] <树脂层的膜厚>

[0115] 使用扫描电子显微镜 (KEYENCE公司制造、产品名“VE-9800S”) 对从工艺片的树脂层面除去了突起部分的平坦部的厚度进行测定，作为树脂层的膜厚。

[0116] <粒子成分的平均粒径>

[0117] 作为分散介质，使用甲乙酮，制备了固体成分浓度5质量%的粒子成分的分散液。然后，使用激光衍射散射式粒度分布测定装置 (株式会社堀场制作所制造、产品名“LA-920”) 测定了粒子成分的平均粒径。

[0118] <工艺片的Ra、Rp>

[0119] 使用接触式表面粗糙度测量仪 (Mitutoyo公司制造、产品名“SV3000S4”)、按照JIS B 0601-1994基准对实施例及比较例中制作的工艺片的含有粒子的脱模层表面的算数平均表面粗糙度 (Ra) 及轮廓最大峰高 (Rp) 进行了测定。

[0120] <粒子密合性>

[0121] 压接于摩擦坚牢度试验机“RT-200” (产品名，株式会社大荣化学精机制作所制造)，使用厚度80 $\mu$ m的未拉伸聚丙烯膜，以滑动摩擦的方式对实施例及比较例中制作的工艺片的含有粒子的脱模层表面进行负载1kg、往返50次的抛光。

[0122] 然后，通过肉眼和扫描电子显微镜对抛光后的工艺片的含有粒子的脱模层表面进行观察，确认粒子成分的脱落 (掉粉)，按照以下基准对工艺片的粒子密合性进行了评价。

[0123] A: 观察工艺片中含有粒子的脱模层表面有无粒子成分，脱落 (掉粉) 的粒子成分的数量比例小于3%。

[0124] B: 观察工艺片中含有粒子的脱模层表面有无粒子成分，脱落 (掉粉) 的粒子成分的数量比例为3%以上且小于10%。

[0125] C: 观察工艺片中含有粒子的脱模层表面有无粒子成分，脱落 (掉粉) 的粒子成分的数量比例为10%以上。

[0126] <树脂片的雾度值>

[0127] 将转印树脂涂布于实施例及比较例中制作的工艺片，然后剥离，得到树脂片，对该树脂片的雾度值进行测定，由此对工艺片的粗糙感赋予性进行了评价。

[0128] 作为转印树脂，使用了由甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和甲基丙烯酸2-羟基乙酯 (2HEMA)

形成的丙烯酸共聚物(MMA/2HEMA=95/5(质量%))。

[0129] 具体而言,将上述转印树脂的溶液(固体成分30质量%)涂布于实施例及比较例的工艺片中含有粒子的脱模层的表面,并使其干燥,形成了膜厚60 $\mu$ m的树脂片。然后,从工艺片上剥离该树脂片,使用雾度仪(日本电色工业株式会社制造、产品名“NDH2000”),按照JIS K 7136-2000基准对该树脂片的雾度值进行了测定。

[0130] 树脂片的雾度值是表示树脂片的表面凹凸程度的指标。树脂片的雾度值较大时,树脂片的表面凹凸程度较大,树脂片的雾度值较小时,树脂片的表面凹凸程度较小。即,可以通过树脂片的雾度值的大小来评价工艺片的粗糙感赋予性。

[0131] 需要说明的是,在经过了脱模处理的玻璃上形成上述树脂片时的树脂片的雾度值为0.1%。

[0132] 上述“经过了脱模处理的玻璃”是在钠钙玻璃(100mm $\times$ 100mm $\times$ 5mm)上用麦勒棒涂布器(Mayer bar) #4涂布固体成分浓度2质量%的脱模剂的甲苯溶液,形成涂膜,在150 $^{\circ}$ C下对该涂膜加热1分钟使其固化而得到的玻璃。使用的脱模剂的种类和配合量如下所示。

[0133] • “KS-847H”(商品名、信越化学株式会社制造、固体成分浓度:30质量%):100质量份(固体成分)

[0134] • “PL-50T”(商品名、信越化学株式会社制造、固体成分浓度:2质量%):1质量份(固体成分)

[0135] 实施例1~11、比较例1~2

[0136] 相对于作为具有羟基的热固性树脂的双酚A型环氧树脂酯80质量份与作为交联剂的三聚氰胺树脂20质量份的混合物(日立化成聚合物株式会社制造、商品名“TA31-059D”、固体成分浓度50%、溶剂:二甲苯/甲苯/异丁醇=36/32/32(质量比)的混合溶剂)的固体成分100质量份,添加作为酸催化剂的对甲苯磺酸的甲醇溶液(固体成分浓度:50质量%)2.5质量份(固体成分),制备了树脂组合物的溶液。

[0137] 接下来,向该树脂组合物的溶液中加入表1所示种类和配合量的粒子成分,用甲苯/甲乙酮=30/70(质量比)的混合溶剂稀释,制备了脱模层形成用溶液。需要说明的是,在实施例1~3、10、11及比较例1~2中将该脱模层形成用溶液的固体成分浓度调整为18质量%,在实施例4~9中将该脱模层形成用溶液的固体成分浓度调整为24质量%。另外,在实施例10~11中,组合使用两种含有三聚氰胺类化合物的粒子(B),制备了脱模层形成用溶液。

[0138] 然后,用各种麦勒棒涂布器在作为基材的厚度50 $\mu$ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(东丽株式会社制造、商品名“S10”)的一面涂布上述含有粒子的脱模层形成用溶液,形成了涂膜。然后,在150 $^{\circ}$ C下对该涂膜进行1分钟的加热固化,形成表1中记载的膜厚的树脂层,制作了PET膜上具有含有粒子的脱模层的工艺片。

[0139] 实施例12

[0140] 相对于作为具有羟基的热固性树脂的醇酸树脂(日立化成株式会社制造、商品名“Teslac 2052-60T”、固体成分浓度60质量%、溶剂:甲苯/二甲苯=85/15(质量比)的混合溶剂)的固体成分80质量份,配合作为交联剂的三聚氰胺树脂(Cytec Industries Japan公司制造、商品名“CYMEL 303”、固体成分浓度100%)20质量份(固体成分),再添加作为酸催化剂的对甲苯磺酸的甲醇溶液(固体成分浓度:50质量%)2.5质量份(固体成分),制备了树

脂组合物的溶液。

[0141] 接下来,向该树脂组合物的溶液中加入表1所示的种类和配合量的粒子成分,用甲苯/甲乙酮=30/70(质量比)的混合溶剂稀释,制备了固体成分浓度18质量%的脱模层形成用溶液。

[0142] 然后,使用制备的脱模层形成用溶液与上述实施例1等同样地制作了PET膜上具有含有粒子的脱模层的工艺片。

[0143] 实施例和比较例中使用的粒子成分如下所示。

[0144] • “OPTBEADS<sup>(R)</sup> 2000M”:商品名、日产化学工业株式会社制造,具有在距三聚氰胺树脂粒子的最表面约100nm内侧以层状散布有二氧化硅的结构复合粒子、绝对比重:1.65、平均粒径:2.0 $\mu$ m。

[0145] • “OPTBEADS<sup>(R)</sup> 3500M”:商品名、日产化学工业株式会社制造,具有在距三聚氰胺树脂粒子的最表面约100nm内侧以层状散布有二氧化硅的结构复合粒子、绝对比重:1.65、平均粒径:3.5 $\mu$ m。

[0146] • “OPTBEADS<sup>(R)</sup> 6500M”:商品名、日产化学工业株式会社制造,具有在距三聚氰胺树脂粒子的最表面约100nm内侧以层状散布有二氧化硅的结构复合粒子、绝对比重:1.65、平均粒径:6.5 $\mu$ m。

[0147] • “Nipsil SS-50B”:商品名、TOSOH SILICA公司制造、多孔无定形二氧化硅粒子。

[0148] • “Tospearl 120”:商品名、Momentive Performance Materials Japan公司制造、聚硅氧烷粒子、平均粒径:2.0 $\mu$ m、绝对比重:1.32。

[0149]

表 1

	含有粒子的脱模层				工艺片的特性					
	树脂层		粒子成分			粒子成分 含量*2 (质量%)	表面粗糙度		粒子的 密合性	树脂片的 雾度 (-)
热固性树脂 种类	树脂层的膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	种类	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	配合量*1 (质量份)		Ra	Rp			
实施例 1	双酚 A 型 环氧树脂酯	0.8	OPTBEADS 2000M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	2.0	11.4	10.0	0.26	2.85	A	18.6
实施例2	双酚 A 型 环氧树脂酯	0.8	OPTBEADS 3500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	3.5	11.4	10.0	0.61	2.51	A	41.0
实施例3	双酚 A 型 环氧树脂酯	1.5	OPTBEADS 3500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	3.5	11.4	10.0	0.33	2.25	A	22.8
实施例 4	双酚 A 型 环氧树脂酯	1.0	OPTBEADS 3500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	3.5	22.0	17.7	0.68	2.86	A	40.5
实施例 5	双酚 A 型 环氧树脂酯	1.5	OPTBEADS 3500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	3.5	22.0	17.7	0.28	2.00	A	26.0
实施例 6	双酚 A 型 环氧树脂酯	1.0	OPTBEADS 6500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	6.5	22.0	17.7	0.90	5.53	A	29.1
实施例 7	双酚 A 型 环氧树脂酯	1.5	OPTBEADS 6500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	6.5	22.0	17.7	0.76	4.34	A	28.0
实施例 8	双酚 A 型 环氧树脂酯	1.0	OPTBEADS 6500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	6.5	35.0	25.5	1.24	6.66	A	36.8
实施例 9	双酚 A 型 环氧树脂酯	1.5	OPTBEADS 6500M (三聚氰胺 / 二氧化硅复合粒子)	6.5	35.0	25.5	1.05	4.61	A	44.0
实施例 10	双酚 A 型 环氧树脂酯	0.8	OPTBEADS 2000M OPTBEADS 3500M	2.0 3.5	2.0 $\mu\text{m}$ :2.0 3.5 $\mu\text{m}$ :17.0	20.2	0.82	2.48	A	58.6
实施例 11	双酚 A 型 环氧树脂酯	0.8	OPTBEADS 2000M OPTBEADS 3500M	2.0 3.5	2.0 $\mu\text{m}$ :12.1 3.5 $\mu\text{m}$ :17.0	32.9	0.67	3.15	A	69.3
实施例 12	醇酸树脂	0.8	OPTBEADS 2000M OPTBEADS 3500M	2.0 3.5	2.0 $\mu\text{m}$ :2.0 3.5 $\mu\text{m}$ :17.0	20.2	0.55	3.77	A	56.9
比较例 1	双酚 A 型 环氧树脂酯	0.8	Nipsil SS-50B (多孔无定形二氧化硅粒子)	-	11.4	10.0	0.73	4.52	C	56.6
比较例 2	双酚 A 型 环氧树脂酯	0.8	Tospearl 120 (聚硅氧烷粒子)	2.0	11.4	10.0	0.48	3.71	B	19.8

\*1: 表示相对于树脂层 (A) 中的热固性树脂与交联剂 (三聚氰胺树脂) 的总计 100 质量份 (固体成分) 的质量比 (固体成分比)。

\*2: 表示相对于含有粒子的脱模层的总量的粒子成分含量。

[0150] 实施例 1~12 的工艺片具有优异的粒子密合性, 而且树脂片的雾度值高, 该工艺片的粗糙感赋予性良好。

[0151] 另一方面, 对于比较例 1 和 2 的工艺片而言, 由于与未拉伸聚丙烯膜的摩擦, 结果粒子从含有粒子的脱模层脱落很明显, 粒子密合性差。特别是比较例 1 的工艺片可以观察到由

于粒子成分的多孔无定形二氧化硅的摩擦而导致的破坏。

[0152] 工业实用性

[0153] 本发明的工艺片可以用于在合成皮革、化妆片、内装材料及电磁波屏蔽膜等的表面具有粗糙感(凹凸)的树脂片的制造。

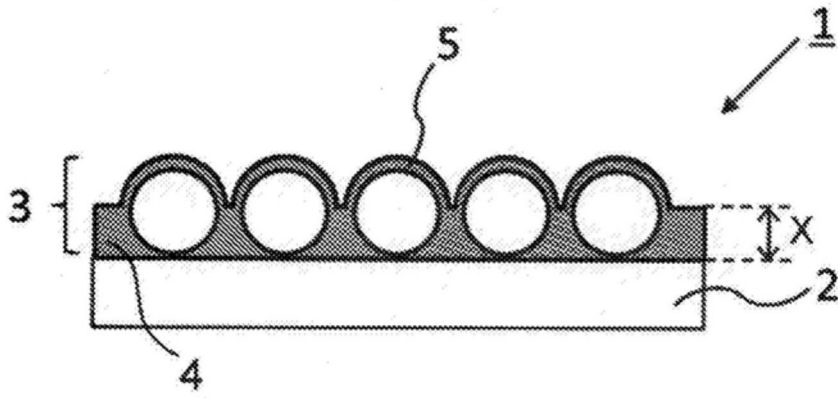


图1