



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110214084 B

(45)授权公告日 2020.06.23

(21)申请号 201880005298.1

(22)申请日 2018.04.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110214084 A

(43)申请公布日 2019.09.06

(30)优先权数据
2017-253311 2017.12.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/016943 2018.04.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/130617 JA 2019.07.04

(73)专利权人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 设乐浩司 野吕弘司 仲野武史
林圭治

(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 38/10(2006.01)

(56)对比文件
JP 平1-221225 A,1989.09.04,
CN 106459692 A,2017.02.22,
JP 特开2006-1253 A,2006.01.05,
JP 特开2017-183640 A,2017.10.05,
JP 特开2011-111530 A,2011.06.09,
JP 特开平10-278183 A,1998.10.20,
CN 102498548 A,2012.06.13,
WO 2014/156127 A1,2014.10.02,
JP 特开2016-208033 A,2016.12.08,
JP 平2-210386 A,1990.08.21,
JP 特开2017-62430 A,2017.03.30,
JP 特开2015-174903 A,2015.10.05,
JP 特开平7-237569 A,1995.09.12,

审查员 张巍

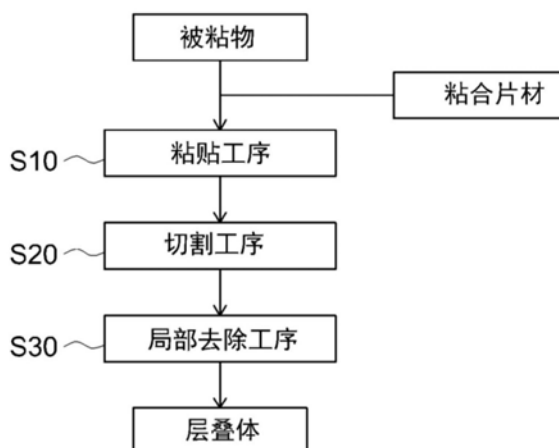
权利要求书1页 说明书30页 附图3页

(54)发明名称

层叠体的制造方法

(57)摘要

提供一种层叠体的制造方法,所述层叠体包含被粘物和覆盖该被粘物的局部的粘合片材、且上述粘合片材对上述被粘物的粘合力为5N/25mm以上。该层叠体制造方法依次包括如下工序:粘贴工序,其将粘合片材粘贴于所述被粘物;切割工序,其在所述粘合片材中构成所述粘合片的第一区域与不构成所述粘合片的第二区域的边界处实施切断加工;局部去除工序,其在所述被粘物上残留所述第一区域并将所述第二区域自所述被粘物剥离去除。这里,在所述粘合片材对所述被粘物的粘合力超过2N/25mm之前进行所述局部去除工序。



1. 一种层叠体制造方法, 所述层叠体包含被粘物和覆盖该被粘物的局部的粘合片、且所述粘合片对所述被粘物的粘合力为 $5\text{N}/25\text{mm}$ 以上, 该制造方法依次包括如下工序:

粘贴工序, 其将包含基材层和层叠于该基材层的至少所述被粘物侧的面的粘合剂层的粘合片材粘贴于所述被粘物;

切割工序, 其在所述粘合片材中构成所述粘合片的第一区域与不构成所述粘合片的第二区域的边界处实施切断加工;

局部去除工序, 其在所述被粘物上残留所述第一区域并将所述第二区域自所述被粘物剥离去除,

这里, 在所述粘合片材对所述被粘物的粘合力超过 $2\text{N}/25\text{mm}$ 之前进行所述局部去除工序,

在所述局部去除工序之后进行紫外线照射处理, 使得所述第一区域对所述被粘物的粘合力为 $5\text{N}/25\text{mm}$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的层叠体制造方法, 其中, 作为所述粘合片材, 使用贴合于聚酰亚胺之后在 23°C 下经过24小时之后的粘合力为 $2\text{N}/25\text{mm}$ 以下的粘合片材。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠体制造方法, 其中, 所述粘合剂层由包含基础聚合物和光固化剂的光固化性组合物形成,

所述光固化剂为多官能(甲基)丙烯酸酯,

所述光固化剂的含量相对于所述基础聚合物100重量份为1重量份以上且50重量份以下。

4. 根据权利要求1或2所述的层叠体制造方法, 其中, 所述粘合片材的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以上, 并且所述基材层的厚度 T_s 为所述粘合剂层的厚度 T_a 的2倍以上。

5. 根据权利要求1或2所述的层叠体制造方法, 其中, 设定所述第二区域, 使得该第二区域的至少一端到达所述粘合片材的端部。

6. 根据权利要求5所述的层叠体制造方法, 其中, 所述第二区域为到达所述粘合片材的端部的一端朝向该粘合片材的端部变宽的形状。

7. 根据权利要求1或2所述的层叠体制造方法, 其中, 所述粘贴工序中使用的所述粘合片材的面积为 2500cm^2 以上、且短边的长度为 50cm 以上。

8. 根据权利要求1或2所述的层叠体制造方法, 其中, 作为所述粘贴工序中使用的所述粘合片材及所述被粘物, 使用包含多个与所述层叠体对应的单元的粘合片材及被粘物,

作为在所述粘贴工序之后进行的工序, 还包括将所述粘合片材及所述被粘物分割成所述单元的分割工序。

9. 一种层叠体制造装置, 其为用于实施权利要求1~8中任一项所述的制造方法的装置, 其包括:

粘贴所述粘合片材的粘贴机构、

对所述粘合片材实施切断加工的切割机构、和

将所述粘合片材的所述第二区域剥离的剥离机构。

层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠体的制造方法。

[0002] 本申请基于2017年12月28日申请的日本特许出愿2017-253311主张优先权,该申请的全部内容作为参考并入本说明书中。

背景技术

[0003] 利用通过在被粘物上粘贴一个或两个以上粘合片从而用上述粘合片局部地覆盖该被粘物的层叠体时,对应于上述粘合剂的外形、配置,能够表现出各种各样的图案。作为高精度地制造如上所述被粘物被粘合片局部覆盖的层叠体的方法,通常使用如下的方法:例如像电路基板的覆盖薄膜贴合那样预先将粘合片材切割成期望的粘合片的形状,然后将该粘合片对准被粘物并粘贴的方法。作为这种技术的相关技术文献,可以列举出专利文献1。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特许出愿公开2013-38379号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,上述方法中,预先将粘合片材切割成期望的粘合片的形状,然后对准并贴合于规定的被粘物部位,因此,会产生切割精度与贴合精度这两种误差。因此,在今后的小型化、高精细化的电子部件的制造中,为了成品率良好地制造产品,可能需要非常昂贵的设备。此外,对于例如被切割的粘合片的尺寸大的情况、形状复杂的情况等,存在更难将该粘合片位置精度及形状精度良好地粘贴于被粘物的担心。特别是为了制造耐久性高的层叠体而使用强粘合性的粘合片时,存在将该粘合片准确地粘贴于被粘物的操作的难度变高的倾向。

[0009] 因此,本发明的目的在于,提供一种高效地制造在被粘物上精度良好地形成有由粘合片获得的图案、并且该粘合片牢固地接合于被粘物的层叠体的方法。关联的其它发明在于,提供适合于实施该制造方法的装置。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 根据本说明书,提供一种层叠体的制造方法,所述层叠体包含被粘物和覆盖该被粘物的局部的粘合片,且上述粘合片对上述被粘物的粘合力为5N/25mm以上。该层叠体制造方法依次包括如下的工序:粘贴工序,其将包含基材层和层叠于该基材层的至少上述被粘物侧的面的粘合剂层的粘合片材粘贴于上述被粘物;切割工序,其在上述粘合片材中构成上述粘合片的第一区域与不构成上述粘合片的第二区域的边界处实施切断加工;局部去除工序,其在上述被粘物上残留上述第一区域并将上述第二区域自上述被粘物剥离去除。这里,在上述粘合片材对上述被粘物的粘合力超过2N/25mm之前进行上述局部去除工序。

[0012] 根据上述制造方法,通过依次实施上述粘贴工序、上述切割工序及上述局部去除工序,能够高效地得到在被粘物上形状精度及位置精度良好地配置有第一区域的构成。此外,在上述粘合片材对上述被粘物的粘合力超过2N/25mm之前进行上述局部去除工序,因此,容易进行将第二区域自被粘物剥离的操作,也不易发生被粘物的变形、损伤。

[0013] 在若干实施方式中,作为上述粘合片材,可以优选使用在贴合于聚酰亚胺后、在23℃下经过24小时后的粘合力为2N/25mm以下的粘合片材。利用这样的粘合片材,能够灵活地应对层叠体的制造工序的制造周期(lead time)。

[0014] 在这里公开的层叠体制造方法的若干方式中,在上述局部去除工序后进行加热处理,使得上述第一区域对上述被粘物的粘合力为5N/25mm以上。该方式可以使用例如具备如下粘合剂层的粘合片材来实施,该粘合剂层包含:玻璃化转变温度小于0℃的聚合物A、和为具有聚有机硅氧烷骨架的单体与(甲基)丙烯酸类单体的共聚物的聚合物B,但并不限于此。

[0015] 在这里公开的层叠体制造方法的其它若干方式中,在上述局部去除工序后进行紫外线照射处理,使得上述第一区域对上述被粘物的粘合力为5N/25mm以上。该方式可以使用例如具备如下粘合剂层的粘合片材来实施,该粘合剂层由包含基础聚合物和光固化剂的光固化性组合物形成,上述光固化剂为多官能(甲基)丙烯酸酯,上述光固化剂的含量相对于上述基础聚合物100重量份为1重量份以上且50重量份以下,但并不限于此。

[0016] 此外,这里公开的层叠体制造方法也可以以如下的方式来实施:在上述局部去除工序后,在常温下保管直至上述第一区域对上述被粘物的粘合力为5N/25mm以上。

[0017] 需要说明的是,在本说明书中,常温在没有特别说明的情况下是指大约0℃~35℃、典型的是10℃~35℃的温度。

[0018] 在若干实施方式中,作为上述粘合片材,可以优选使用厚度为30μm以上、且上述基材层的厚度Ts为上述粘合剂层的厚度Ta的2倍以上的粘合片材。通过使用这样的粘合片材,能够获得容易进行向被粘物的粘贴操作、第二区域的剥离操作的优点。

[0019] 优选设定上述第二区域,使得其至少一端到达上述粘合片材的端部。由此,能够获得在进行上述局部去除工序时容易进行第二区域的拾取这样的优点。从提高拾取性的观点出发,上述第二区域可以为到达上述粘合片材的端部的一端朝向该粘合片材的端部变宽的形状。

[0020] 这里公开的制造方法可以优选以在上述粘贴工序中使用面积为2500cm²以上、且短边的长度为50cm以上的粘合片材的方式优选实施。在像这样使用面积大且宽度宽的粘合片材的方式中,能够更有效地发挥采用这里公开的制造方法而获得的优点。

[0021] 这里公开的制造方法中,作为上述粘贴工序中使用的上述粘合片材及上述被粘物,使用包含多个与上述层叠体对应的单元的粘合片材及被粘物,作为在上述粘贴工序之后进行的工序,还可以包括将上述粘合片材及上述被粘物分割成上述单元的分割工序。通过像这样在将包含多个单元的粘合片材粘贴于被粘物之后进行分割,能够有效地制造多个层叠体。需要说明的是,上述多个单元的构成可以相同,也可以不同。

[0022] 根据本说明书,能够提供用于制造包含被粘物和层叠于该被粘物的局部的粘合片的层叠体的装置。该装置包含粘贴粘合片材的粘贴机构。此外,上述装置可以包含对上述粘合片材实施切断加工的切割机构。此外,上述装置可以包含将上述第二区域剥离的剥离机

构。此外,上述装置可以包含将上述第二区域剥离的剥离机构。使用具有这样的构成的制造装置,能够适宜地实施这里公开的任意层叠体制造方法。

[0023] 需要说明的是,将上述各要素适宜组合而成者也包含在本申请要求专利保护的权利要求书中。

附图说明

[0024] 图1是表示一实施方式的层叠体制造方法的流程图。

[0025] 图2是表示利用一实施方式的层叠体制造方法制造的层叠体的立体图。

[0026] 图3是图2的III-III线截面图。

[0027] 图4是说明一实施方式的层叠体制造方法的切割工序的立体图。

[0028] 图5是表示一实施方式的层叠体制造方法中使用的层叠体制造装置的概略构成的说明图。

[0029] 图6是表示耐久性试验的实施方法的说明图。

具体实施方式

[0030] 以下说明本发明的适合的实施方式。需要说明的是,对于除本说明书中特别提及的事项以外的实施本发明所必需的事项,本领域技术人员可以基于本说明书中记载的发明的实施的教导和申请时的公知常识加以理解。本发明可以基于本说明书中公开的内容和本领域的公知常识来实施。

[0031] 需要说明的是,以下的附图中,有时对发挥相同作用的构件/部位标记相同的符号来说明,有时省略或简化重复说明。另外,附图记载的实施方式为了清楚地说明本发明而进行示意化,并不一定准确地表示实际的尺寸、缩尺。

[0032] <<层叠体的制造方法>>

[0033] 图1是表示一实施方式的层叠体制造方法的流程图,图2是表示利用该方法制造的层叠体的立体图,图3是其III-III线的截面图。如图2、3所示,利用该实施方式制造的层叠体1包含:被粘物10,和覆盖该被粘物10的表面10A的局部的粘合片21A、21B。对于粘合片21A、21B,在将粘合片材20粘贴于被粘物10之后,使该粘合片材20中的第一区域21残留在被粘物10上并将第二区域22自被粘物10剥离去除,由此,由残留在被粘物10上的第一区域21形成粘合片21A、21B。粘合片材20具有在基材层202的单面层叠有粘合剂层204的构成。

[0034] 该实施方式的层叠体制造方法如图1所示,依次包括:粘贴工序S10、切割工序S20、局部去除工序S30。

[0035] 粘贴工序S10中,将粘合片材20粘贴于被粘物10。该工序中使用的粘合片材20包含:第一区域21,其为以粘合片21A、21B的形式包含在层叠体1的构成要素中的区域;第二区域22,其不成为层叠体1的构成要素,仅在层叠体1的制造过程中使用。在图2所示的例子中,在粘合片材20的宽度的大致中央设定自该粘合片材20的长度方向的一端起直至另一端为止以直线状延伸的第二区域22。对于粘贴工序S10中使用的粘合片材20,第一区域21与第二区域22物理上相连接,能够将这些区域21、22作为连续的粘合片材20来处理。

[0036] 切割工序S20中,在粘贴于被粘物10的粘合片材20的第一区域21和第二区域22的边界处实施切断加工。例如,如图4所示,进行沿着构成第一区域21和第二区域22的边界的

切断预定线C照射激光L的激光切断。需要说明的是,图4示出了激光切断的例子,但是,切断加工的手段没有特别限定,可以从公知的各种切断手段中根据目的、用途适宜选择。作为这样的切断手段的例子,可列举出:使用CO₂激光、YAG激光等激光的激光切断;利用汤姆逊刀、尖顶刀、旋转刀、小刀等刀具的切断;刀片切断;等,不限于于此。切断手段可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0037] 在粘贴工序中粘贴于被粘物的粘合片材对上述被粘物的粘合力超过2N/25mm之前(换言之,在粘贴后粘合力被抑制在2N/25mm以下的期间)进行局部去除工序S30。该局部去除工序S30中,使第一区域21残留在被粘物10上,同时将第二区域22自被粘物10剥离去除。例如,自粘合片材20的长度方向的一端朝向另一端剥离第二区域22。由此,如图2、3所示,由第一区域21形成的粘合片21A、21B相互隔开地配置在被粘物10上,形成在这些粘合片21A、21B之间露出被粘物10的结构。

[0038] 该实施方式的层叠体制造方法中,在将粘合片材20粘贴于被粘物10之后,将该粘合片材20中的一部分、即第二区域22自被粘物10剥离去除,由此,在被粘物10上形成由相互隔开地配置的二个粘合片21A、21B形成的被覆图案。根据该方法,能够在层叠体1中将构成相互隔开的二个粘合片21A、21B的第一区域21以一个粘合片材20的形态粘贴于被粘物10,并且,在粘合片材20的粘贴时,不需要调整粘合片21A和粘合片21B的相对位置关系,层叠体1的制造效率提高。此外,在将粘合片材20粘贴于被粘物10之后,对该粘合片材20的第一区域21和第二区域22的边界处实施切断处理,因此,容易提高第一区域21的形状精度、相对于被粘物10的位置精度。例如,在粘贴工序S10中粘合片材20相对于被粘物10的粘贴位置产生若干偏移时、因温度变化或内部应力的释放等而使粘合片材20产生若干伸缩、变形时等,通过调整切割工序S20中的切断处理的位置、形状,也能够消除或减轻它们的影响。

[0039] 上述制造方法中,制造粘合片21A、21B对被粘物的粘合力为5N/25mm以上的层叠体1。像这样粘合片21A、21B牢固地接合于被粘物10从如下观点考虑是优选的:在层叠体1的使用时,抑制由于人的手接触等外力、被粘物的变形、或者层叠体暴露在风雨、温度变化中等环境因素等而粘合片21A、21B自被粘物10剥离或浮起的现象。另一方面,在局部去除工序S30中,第二区域22对被粘物10的粘合性过高时,可能会产生如下的不良情况:在第二区域22的剥离时被粘物10产生伸长等变形、表面剥离等损伤,或者第二区域22在剥离中途破碎等。利用上述制造方法,通过在粘贴工序S10中粘贴于被粘物的粘合片材对该被粘物的粘合力超过2N/25mm之前实施局部去除工序S30,能够制造粘合片21A、21B牢固地接合于被粘物10的层叠体1,并且,能够避免或减轻局部去除工序S20中的上述不良情况。

[0040] 在若干实施方式中,从第二区域的剥离容易性的观点考虑,局部去除工序时粘合片材对被粘物的粘合力 A_p 例如小于2N/25mm即可,可以小于1.5N/25mm、也可以为1.3N/25mm以下、还可以为1N/25mm以下、0.8N/25mm以下。粘合力 A_p 的下限没有特别限定,从抑制切割工序、局部去除工序中第一区域的位置偏移、浮起的观点考虑,例如为0.005N/25mm以上即可,可以为0.01N/25mm以上、也可以为0.05N/25mm以上、还可以为0.1N/25mm以上、0.2N/25mm以上。

[0041] 这里公开的制造方法可以优选使用在贴合于聚酰亚胺后、在23℃下经过24小时后的粘合力(以下也称为室温24小时后粘合力。)为2N/25mm以下的粘合片材来实施。利用这样的粘合片材,能灵活地应对层叠体的制造工序的制造周期。上述室温24小时后粘合力的上

限例如可以与上述例示的粘合力 A_P 的任意上限为相同程度。上述室温24小时后粘合力的下限例如可以与上述例示的粘合力 A_P 的任意下限为相同程度。

[0042] 实施局部去除工序S30之后,根据需要,也可以进一步进行提高粘合片21A、21B对被粘物10的粘合力的粘合力升高工序S40。利用包含该粘合力升高工序的制造方法,能够缩短直至得到目标层叠体(即、粘合片对被粘物的粘合力为5N/25mm以上的层叠体)为止的期间。由此,能够提高层叠体的生产率。此外,通过进行上述粘合力升高工序,存在能制造粘合片对被粘物的粘合力更高的层叠体的倾向。

[0043] 粘合力升高工序S40可以为赋予用于促进粘合片21A、21B的粘合力升高的刺激的工序。上述刺激的内容可以根据所使用的粘合片材的类型等适宜选择。上述刺激的例子可以包含加热、活性光线的照射、压制(加压)等。这些刺激可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0044] 需要说明的是,这里公开的层叠体制造方法中,粘合力升高工序并非必需的工序,其为可以考虑所使用的粘合片材的种类、期望的层叠体的生产率、性能、该层叠体的制造设备、制造成本等而适宜采用的任意工序。例如,通过适宜选择层叠体的制造中使用的粘合片材,即使在局部去除工序后不实施特别的粘合力升高工序,也能在粘合片材对被粘物的粘合力超过2N/25mm之前进行局部去除工序,并且能够制造该粘合片材对上述被粘物的粘合力为5N/25mm以上的层叠体。

[0045] 利用这里公开的方法制造的层叠体中所含的粘合片包含基材层和粘合剂层,借助上述粘合剂层接合于被粘物。像这样在得到的层叠体中粘合片和被粘物通过粘合剂进行接合、即粘合剂维持期望的粘弹性时,从利用这里公开的方法制造的层叠体的柔软性、耐冲击性、应力缓和性、低温特性、被粘物与粘合片的密合性等观点出发是优选的。

[0046] 需要说明的是,图2所示的例子中,以覆盖被粘物10的单侧整个面(全部区域)的方式粘贴与该被粘物10大致相同尺寸的粘合片材20,但是,粘合片材对被粘物10的粘贴方式不限于于此。例如,可以以粘合片材仅覆盖被粘物的单侧的一部分区域的方式粘贴,也可以以粘合片材的一部分自被粘物伸出的方式粘贴。此外,对于粘贴工序S10中使用的粘合片材,第一区域和第二区域以能将这两个区域作为连续的片材处理的程度连接即可,在该范围内,可以在第一区域和第二区域的边界处设置缝隙(打孔线等)、半切割等切断辅助构造。这里,半切割是指,深度在厚度方向上不贯通粘合片材的切痕,典型的是形成深度在厚度方向上不贯通基材层的切痕。这样的切痕可以通过例如使加工刀自基材层的背面(与层叠粘合剂层的一侧相反的一侧)进入至不贯通该基材层的深度而形成。一个方式中,从提高粘合片材的处理性、减少制造成本等观点考虑,可以优选使用在第一区域和第二区域的边界处未设置切断辅助构造的粘合片材。此外,对于粘贴工序S10中使用的粘合片材,也可以设置有助于该粘合片材和被粘物的位置对准的标记。上述标记可以为贯通孔、切口、凹坑等这样的结构标记,也可以为基于光学上能检测出的标识(例如印刷、着色)等的视觉标记,还可以为基于配置不同构件(例如粘贴识别标签、固定能够发送或反射信号的元件)的标记。这样的标记可以设置于第一区域及第二区域的一者或两者,也可以设置于第一区域和第二区域的边界处。

[0047] 此外,图4所示的例子中,在切割工序S20中,以贯通粘合片材而到达被粘物表面的深度实施了连续的线状的切断加工,但切断加工的方式不限于于此。例如,在能够恰当地实

施局部去除工序S30的范围内,切割工序S20后的第一区域和第二区域也可以局部连接。作为这样的切断加工的例子,可列举出:打孔线等不连续的切断加工、半切割加工、组合了打孔线与半切割的加工(例如贯通基材层的缝隙与深度不贯通该基材层的切痕交替重复的方式的切断加工)等。此外,上述切断加工可以以贯通粘合片材而到达被粘物表面的深度进行,也可以以贯通粘合片材进而自被粘物的表面到达一部分深度的方式进行,还可以以不贯通粘合片材的深度(即半切割)进行。这里公开的制造方法中,由于在进行局部去除工序S30时粘合片材对被粘物的粘合力被抑制得较低,因此,优选以第一区域和第二区域完全分离的方式进行切断加工直至至少贯通基材层的深度为止。这从局部去除工序S30中第二区域的拾取性的提高、第一区域的浮起和/偏移的防止性、第一区域的外形精度的提高等观点出发是有利的。

[0048] 图4所示的例子中,沿直线状延伸的第二区域的一端及另一端到达粘合片材的端部。像这样以第二区域的至少一端到达粘合片材的端部的方式设定该第二区域从局部去除工序S30中第二区域的拾取性的观点出发是优选的。第二区域不到达粘合片材的端部的方式中,通过例如在第二区域的一端在该第二区域的背面粘贴强粘合性的粘合带并提起,能够进行第二区域的拾取。该拾取方法在第二区域的至少一端到达粘合片材的端部的方式中也可以采用。这里公开的层叠体制造方法中,在局部去除工序时粘合片材对上述被粘物的粘合力为2N/25mm以下时,从通过如上所述粘贴粘合带并提起的方法提高第二区域的拾取性的观点出发是有利的。

[0049] 在设定第二区域使其到达粘合片材的端部的方式中,上述第二区域到达上述粘合片材的端部的宽度从拾取性的观点出发优选为0.2mm以上、也可以为0.5mm以上、还可以为1mm以上。为了提高拾取性,也可以构成为:在第二区域到达粘合片材的端部的附近,该第二区域的宽度变宽。此外,从包含通过这里公开的制造方法得到的层叠体的产品(电子器件等)的小型化的观点出发,上述第二区域到达上述粘合片材的端部的宽度优选为10mm以下,更优选为8mm以下。

[0050] 这里公开的层叠体制造方法包含粘合力升高工序时,该工序中使粘合力升高的程度没有特别限定,与该工序前的粘合力相比,该工序后的粘合力或经由该工序而得到的层叠体的粘合力相对变高即可。在若干实施方式中,粘合力升高工序优选以该工序前对被粘物的粘合力 A_0 [N/25mm]、和该工序后对被粘物的粘合力 A_1 [N/25mm]的关系满足比 $(A_1/A_0) \geq 2$ 的方式进行。即,粘合力升高工序中,优选使粘合片材对被粘物的粘合力升高至该工序前的2倍以上。利用这样的粘合力升高工序,具有能适宜兼顾局部去除工序中第二区域的去除容易性、和制造的层叠体中粘合片对被粘物的强粘合性的倾向。在若干实施方式中,上述比 (A_1/A_0) 可以为例如3以上、也可以为5以上、还可以为10以上。上述比 (A_1/A_0) 的上限没有特别限定,从抑制粘合力升高工序前第一区域的位置偏移、浮起的观点考虑,通常优选为10000以下、5000以下或2000以下。上述粘合力 A_0 、 A_1 分别可以通过基于JIS Z0237,在23℃、50%RH的环境下,在剥离角度180度、拉伸速度300mm/分钟的条件测定粘合片材自被粘物的剥离强度从而确定。

[0051] 粘合力升高工序前粘合片材对被粘物的粘合力 A_0 例如可以与上述局部去除工序时的粘合力 A_P 为大致相同程度。因此,上述例示的粘合力 A_P 的各上限值及各下限值也可以分别独立地应用于粘合力 A_0 可采用的各个上限值及下限值。此外,上述例示的粘合力 A_P 的各上

限值及下限值也可以分别独立地应用于后述的初始粘合力 B_0 可采用的各个上限值及下限值。

[0052] 利用这里公开的方法制造的层叠体中,粘合片对被粘物的粘合力 A_F 例如可以超过5N/25mm、也可以为7N/25mm以上、还可以为10N/25mm以上、12N/25mm以上。粘合力 A_F 高从抑制上述层叠体的使用时粘合片自被粘物剥离、浮起的观点考虑是优选的。粘合力 A_F 的上限没有特别限定。从容易兼顾局部去除工序中第二区域的剥离容易性的观点考虑,在若干实施方式中,粘合力 A_F 例如可以为50N/25mm以下、也可以为40N/25mm以下、还可以为35N/25mm以下、30N/25mm以下。

[0053] 需要说明的是,在包含粘合力升高工序的方式中,该粘合力升高工序后粘合片材对被粘物的粘合力 A_1 [N/25mm]例如可以与制造的层叠体中粘合片对被粘物的粘合力 A_F 为大致相同程度。因此,上述例示的粘合力 A_F 的各上限值及各下限值可以分别独立地应用于粘合力 A_1 可采用的各个上限值及下限值。此外,上述例示的粘合力 A_F 的各上限值及下限值也可以分别独立地应用于后述的刺激后粘合力 B_1 可采用的各个上限值及下限值。

[0054] 可以设定粘合力升高工序中对粘合片材赋予的刺激的内容,使得例如以所使用的粘合片材对聚酰亚胺的初始粘合力 B_0 相对于刺激后粘合力 B_1 的比定义的粘合力升高比(B_1/B_0)满足规定的目标值。初始粘合力 B_0 及刺激后粘合力 B_1 利用后述实施例中记载的方法来测定。

[0055] 这里公开的制造方法包含粘合力升高工序时,该粘合力升高工序优选以粘合力升高比(B_1/B_0)为例如2以上的方式进行,更优选以粘合力升高比(B_1/B_0)为3以上、5以上、10以上或15以上的方式进行。此外,从减轻对粘合片材及被粘物施加的载荷、提高层叠体的生产率的观点考虑,粘合力升高工序可以以粘合力升高比(B_1/B_0)为约10000以下、5000以下或2000以下的方式实施。在若干实施方式中,粘合力升高比(B_1/B_0)例如可以为1000以下、也可以为500以下、还可以为200以下、100以下。

[0056] 此外,在挠性显示面板、挠性印刷布线板(FPC)、显示面板与布线板一体化而成的器件等中,使用挠性的基板材料,从耐热性、尺寸稳定性的观点考虑,作为上述基板材料,常使用聚酰亚胺薄膜。对聚酰亚胺显示出上述粘合力 B_0 、 B_1 或粘合力升高比(B_1/B_0)的粘合片材在将聚酰亚胺作为被粘物的方式中用于层叠体的制造,在局部去除工序中第二区域的剥离作业性良好,并且,在使用得到的层叠体时,能发挥与被粘物的粘接可靠性优异的性质。利用该性质,能够精度良好且有效地形成FPC的薄膜覆盖层。因此,这里公开的方法例如可以优选用于具备薄膜覆盖层的FPC的制造。

[0057] 粘合力升高工序中,作为赋予粘合片材的刺激而进行加热时的加热温度没有特别限定,可以考虑作业性、经济性、粘合片材中可以含有的基材层、被粘物的耐热性等来设定。上述加热温度例如可以小于150℃、也可以为120℃以下、还可以为100℃以下、80℃以下、70℃以下。此外,上述加热温度例如可以为40℃以上、50℃以上或60℃以上,也可以为80℃以上,还可以为100℃以上。利用更高的加热温度,能够通过更短时间的处理使粘合力升高。加热时间没有特别限定,例如可以为1小时以下、也可以为30分钟以下、还可以为10分钟以下、5分钟以下。或者,在粘合片材、被粘物不产生显著的热劣化的范围内,也可以进行更长时间的(例如2小时以上、5小时以上等)加热处理。需要说明的是,加热处理可以一次进行,也可以分多次进行。

[0058] 粘贴工序中使用的粘合片材可以在一个粘合片材中仅包含一个成为构成层叠体的粘合片的区域(第一区域),也可以例如如图2所示包含相互隔开的两个第一区域,还可以包含三个以上第一区域。一个粘合片材包含多个第一区域时,这些第一区域的形状可以相同也可以不同。同样地,粘贴工序中使用的粘合片材可以在一个粘合片材中例如如图4所示仅包含一个在局部去除工序中被剥离去除的第二区域,也可以包含两个以上或三个以上。一个粘合片材包含多个第二区域时,这些第二区域的形状可以相同,也可以不同。

[0059] 在若干方式的层叠体制造方法中,作为粘贴工序中使用的粘合片材及被粘物,可以使用包含多个与通过该方法制造的层叠体对应的单元的粘合片材和被粘物。该方式中,作为在上述粘贴工序之后进行的工序,还可以包含将上述粘合片材及上述被粘物分割成上述单元的分割工序。上述分割工序可以在进行粘贴工序之后的任意时期进行。例如,通过在至少结束切割工序之后进行分割工序,能够对多个单元一起进行切割工序。这里公开的制造方法可以以例如(a)在切割工序和局部去除工序之间包含上述分割工序的方式实施。在局部去除工序后包含粘合力升高工序的制造方法中,也可以以例如(b)在局部去除工序和粘合力升高工序之间或(c)在粘合力升高工序之后包含上述分割工序的方式实施。可以组合上述(a)~(c)的方式的一种或两种以上。需要说明的是,上述方式(a)例如可以使用具备后述的粘合剂层(2)的粘合片材优选实施。上述方式(b)、上述方式(c)例如可以使用具备后述的粘合剂层(1)或粘合剂层(2)的粘合片材优选实施。

[0060] <<制造装置>>

[0061] 这里公开的层叠体制造方法可以使用例如如图5所示的层叠体制造装置50来实施,所述层叠体制造装置50具备:将粘合片材20粘贴于被粘物10的粘贴机构51、在粘合片材20的第一区域21和第二区域22的边界处实施切断加工的切割机构52、使第一区域21残留在被粘物10上并将第二区域22自被粘物10剥离去除的剥离机构53。

[0062] 粘贴机构51以能够实施这里公开的任意制造方法中的粘贴工序的方式构成,例如可以包含被粘物供给手段、粘合片材供给手段、粘合片材向被粘物的压接手段等中的一种或两种以上。切割机构52以能够实施这里公开的任意制造方法中的切割工序的方式构成,可以包含上述例示的切断手段的一种或两种以上。剥离机构53以能够实施这里公开的任意方法中的局部去除工序的方式构成,例如可以包含第二区域的拾取手段、保持手段、剥离手段等中的一种或两种以上。

[0063] 需要说明的是,包含粘合力升高工序的方式的层叠体制造方法的实施中可以使用的层叠体制造装置中,作为例如对第一区域赋予使其粘合力升高的刺激的机构,可以进一步包含未图示的粘合力升高机构。粘合力升高机构以通过对粘合片材提供能使该粘合片材的粘合力升高的刺激从而能够实施这里公开的任意方法中的粘合力升高工序的方式构成。粘合力升高机构可以包含例如UV照射手段(UV照射灯、光路调整用镜等)、加热手段(热风加热器、红外线加热器、电热器等)、压制手段等中的一种或两种以上。

[0064] 此外,包含分割工序的方式的层叠体制造方法中使用的制造装置可以进一步包含未图示的分割机构。上述分割机构可以以能够使用利用汤姆逊刀、尖顶刀、旋转刀、小刀等的切断、或者激光切断、水射流切断、刀片切断等公知的分割手段实施分割工序的方式构成。

[0065] <<粘合片材>>

[0066] 以下,对为了实施这里公开的层叠体制造方法而可优选采用的粘合片材的若干例子进行说明,但并不意在限定本发明的保护范围。

[0067] 这里公开的层叠体制造方法可以使用包含基材层和层叠于该基材层的至少被粘物侧的粘合剂层的构成的粘合片材优选实施。利用粘合剂层层叠于基材层的构成的粘合片材,能够利用上述基材层加强粘合剂层,因此,在局部去除工序中容易自被粘物将第二区域剥离。

[0068] <基材层>

[0069] 作为上述基材层,可以优选使用各种薄膜基材。上述薄膜基材可以为发泡体薄膜、无纺布片材等这样的多孔质的基材,也可以为非多孔质的基材,还可以为多孔质的层与非多孔质的层层叠而成的结构的基材。在若干实施方式中,作为上述薄膜基材,可以优选使用包含能独立地维持形状的(自支撑型的、或者非依赖性的)树脂薄膜作为基础薄膜的薄膜基材。这里,“树脂薄膜”是指为非多孔质的构造,典型的是实质上不包含气泡的(无空隙的)树脂薄膜。因此,上述树脂薄膜是区别于发泡体薄膜、无纺布的概念。上述树脂薄膜可以为单层构造,也可以为两层以上的多层构造(例如三层构造)。

[0070] 作为构成树脂薄膜的树脂材料,例如可以使用:聚酯、聚烯烃、尼龙6、尼龙66、部分芳香族聚酰胺等聚酰胺(PA)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚碳酸酯(PC)、聚氨酯(PU)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟树脂、丙烯酸类树脂、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯等树脂。

[0071] 上述树脂薄膜可以为使用单独包含一种这样的树脂的树脂材料而形成者,也可以为使用两种以上这样的树脂共混而成的树脂材料而形成者。上述树脂薄膜可以为无拉伸树脂薄膜,也可以进行了拉伸(例如单向拉伸或双向拉伸)的树脂薄膜。例如,可以优选使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)薄膜、无拉伸聚丙烯(CPP)薄膜、双向拉伸聚丙烯(OPP)薄膜、低密度聚乙烯(LDPE)薄膜、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜、PP/PE共混薄膜等树脂薄膜。作为从强度、尺寸稳定性的观点考虑而优选的树脂薄膜的例子,可列举出PET薄膜、PEN薄膜、PPS薄膜及PEEK薄膜。从获得容易性等观点考虑,特别优选PET薄膜及PPS薄膜,尤其优选PET薄膜。

[0072] 在树脂薄膜中,在不显著妨碍本发明的效果的范围,可以根据需要配混光稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、着色剂(染料、颜料等)、填充材料、滑爽剂、防粘连剂等公知的添加剂。

[0073] 树脂薄膜的制造方法没有特别限定。例如,可以适宜采用挤出成形、吹胀成形、T模浇铸成形、压延辊成形等现有公知的一般的树脂薄膜成形方法。

[0074] 上述基材层可以实质上由这样的基础薄膜构成。或者,上述基材层也可以除上述基础薄膜之外还包含辅助层。作为上述辅助层的例子,可列举出:光学特性调整层(例如着色层、防反射层)、用于对基材层赋予期望的外观的印刷层和/或层压层、抗静电层、底涂层、剥离层等表面处理层。

[0075] 对于基材层中层叠粘合剂层的一侧的表面,根据需要,可以实施电晕放电处理、等离子体处理、紫外线照射处理、酸处理、碱处理、涂布底涂剂(底漆)形成底涂层等现有公知的表面处理。这样的表面处理可以为用于提高粘合剂层对基材层的锚固性的处理。底涂层

的形成中使用的底漆的组成没有特别限定,可以从公知的组成中适宜选择。底涂层的厚度没有特别限定,通常为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右是适合的,优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右。作为根据需要可以对基材层实施的其它处理,可列举出抗静电层形成处理、着色层形成处理、印刷处理等。这些处理可以单独应用,也可以组合应用。

[0076] <<粘合剂层>>

[0077] 构成粘合剂层的粘合剂的组成没有特别限定。上述粘合剂可以包含粘合剂领域中公知的丙烯酸类聚合物、橡胶系聚合物、聚酯系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、聚醚系聚合物、有机硅系聚合物、聚酰胺系聚合物、氟系聚合物等在室温区域显示出橡胶弹性的各种聚合物的1种或2种以上作为基础聚合物(聚合物成分中的主成分、即含量超过50重量%的成分)。作为其中优选的粘合剂,可例示丙烯酸类粘合剂及橡胶系粘合剂。这里,丙烯酸类粘合剂是指,包含丙烯酸类聚合物作为基础聚合物的粘合剂。对于橡胶系粘合剂也是同样的。此外,上述丙烯酸类聚合物是指,构成该丙烯酸类聚合物的单体成分总量中50重量%以上为丙烯酸类单体的聚合物。需要说明的是,本说明书中,丙烯酸类单体是指1分子中具有至少一个(甲基)丙烯酰基的单体。此外,上述(甲基)丙烯酰基是涵盖性地指丙烯酰基及甲基丙烯酰基的意思。

[0078] 这里公开的制造方法中可优选使用的粘合剂层的若干例子包含:(1)包含基础聚合物及含硅氧烷结构的聚合物的粘合剂层(以下也称为“粘合剂层(1)”)、及(2)由包含基础聚合物及光固化剂的光固化性组合物形成的粘合剂层(以下也称为“粘合剂层(2)”)。以下,对粘合剂层(1)及粘合剂层(2)进行详细说明,但这里公开的制造方法中使用的粘合片材不限于具有这些粘合剂层的粘合片材。

[0079] <包含基础聚合物A及含硅氧烷结构的聚合物B的粘合剂层>

[0080] 粘合剂层(1)包含基础聚合物A及含硅氧烷结构的聚合物B,可以显示如下的性质:粘贴于被粘物后,在室温范围(例如 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$)下较长时间粘合力被抑制得较低,通过熟化(可以为加热、经时、它们的组合等。),粘合力大幅升高。因此,可以优选用于这里公开的层叠体制造方法。粘合剂层(1)可以由含有基础聚合物A或其前体、和含硅氧烷结构的聚合物B的粘合剂组合物形成。粘合剂组合物的形态没有特别限定,例如可以为水分散型、溶剂型、热熔型、活性光线固化型(例如UV固化型)等各种形态。

[0081] (基础聚合物A)

[0082] 作为粘合剂层(1)的基础聚合物A(以下有时简记为“聚合物A”),可以优选使用丙烯酸类聚合物。作为聚合物A,使用丙烯酸类聚合物时,具有容易得到与聚合物B的良好的相容性的倾向。聚合物A与聚合物B的相容性良好对于通过提高粘合剂层内聚合物B的移动性从而实现兼具局部去除工序中的低粘合性和粘合力升高处理(例如加热处理)后的强粘合性的粘合剂层(1)有贡献,因此是优选的。优选粘合剂层(1)的50重量%以上为丙烯酸类聚合物。

[0083] 作为丙烯酸类聚合物,例如可以优选使用构成该丙烯酸类聚合物的单体成分总量中40重量%以上为(甲基)丙烯酸烷基酯的丙烯酸类聚合物。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以优选使用在酯末端具有碳数1~20的(即 C_{1-20})的直链或支链状的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。从容易获得特性平衡的方面考虑,丙烯酸类聚合物的构成单体成分总量中(甲基)丙烯酸 C_{1-20} 烷基酯的比例例如可以为50重量%以上、也可以为55重量%以上、还可以为60重

量%以上。基于同样的理由,构成单体成分总量中(甲基)丙烯酸C₁₋₂₀烷基酯的比例例如可以为99.9重量%以下、也可以为98重量%以下、还可以为95重量%以下。在若干实施方式中,单体成分总量中(甲基)丙烯酸C₁₋₂₀烷基酯的比例例如可以为90重量%以下、也可以为85重量%以下、还可以为80重量%以下。

[0084] 作为(甲基)丙烯酸C₁₋₂₀烷基酯的非限定性的具体例,可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0085] 其中,优选至少使用(甲基)丙烯酸C₁₋₁₈烷基酯,更优选至少使用(甲基)丙烯酸C₁₋₁₄烷基酯。在若干实施方式中,丙烯酸类聚合物的构成单体成分可以包含选自(甲基)丙烯酸C₄₋₁₂烷基酯(优选丙烯酸C₄₋₁₀烷基酯、例如丙烯酸C₆₋₁₀烷基酯)中的至少一种。例如,优选包含丙烯酸正丁酯(BA)及丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)中的一者或两者的丙烯酸类聚合物,特别优选至少包含2EHA的丙烯酸类聚合物。作为可优选使用的其它(甲基)丙烯酸C₁₋₁₈烷基酯的例子,可列举出:丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(2EHMA)、丙烯酸异硬脂酯(ISTA)等。

[0086] 对于丙烯酸类聚合物的构成单体成分,根据需要,可以与作为主成分的(甲基)丙烯酸烷基酯一起包含能与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚的其它单体(共聚性单体)。作为共聚性单体,可以适宜使用具有极性基团(例如羧基、羟基等)的单体。具有极性基团的单体能够有助于向丙烯酸类聚合物导入交联点、或提高丙烯酸类聚合物的内聚力。共聚性单体可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0087] 作为共聚性单体的非限定性的具体例,可列举出以下的单体。

[0088] 含羧基单体:例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸羧基乙酯、丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、异巴豆酸等。

[0089] 含羟基单体:例如(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3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂酯、(甲基)丙烯酸(4-羟基甲基环己基)甲酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;N-(2-羟基乙基)丙烯酰胺(HEAA)等具有羟基和酰胺基的单体等。

[0090] 含氮单体:例如N-乙基吡咯烷酮、甲基乙基吡咯烷酮、乙基吡啶、乙基哌啶酮、乙基嘧啶、乙基哌嗪、乙基吡嗪、乙基吡咯、乙基咪唑、乙基噁唑、乙基吗啉、N-乙基-3-吗啉酮、N-乙基-2-己内酰胺、N-乙基-1,3-噁嗪-2-酮、N-乙基-3,5-吗啉二酮、N-丙烯酰基吗啉、N-乙基羧酸酰胺类等。

[0091] 以及含氰基单体、乙基酯单体、芳香族乙基单体、含环氧基单体、乙基醚单

体、含磺基单体、含磷酸基单体、含酸酐基单体等。

[0092] 使用这样的共聚性单体时,其用量没有特别限定,通常为单体成分总量的0.01重量%以上是适当的。从更好地发挥使用共聚性单体而带来的效果的观点考虑,可以将共聚性单体的用量设为单体成分总量的0.1重量%以上,也可以设为1重量%以上。此外,共聚性单体的用量可以设为单体成分总量的50重量%以下、优选设为40重量%以下。由此,能够防止粘合剂的内聚力变得过高,能使常温(25℃)下的粘着感提高。

[0093] 在若干实施方式中,丙烯酸类聚合物中,作为其构成单体成分,优选含有选自N-乙烯基环状酰胺及含羟基单体组成的组中的至少一种单体。

[0094] 通过使用N-乙烯基环状酰胺,能够调节粘合剂的内聚力、极性,能够提高作为使粘合力升高的刺激而进行加热之后的粘合力(以下也称为“加热后粘合力”)。作为N-乙烯基环状酰胺的具体例,可列举出上述含氮单体中具有符合的结构物质。特别优选为N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-己内酰胺。N-乙烯基环状酰胺的用量没有特别限定,通常,设为丙烯酸类聚合物的构成单体成分总量的0.01重量%以上(优选0.1重量%以上、例如0.5重量%以上)是适合的。在若干实施方式中,N-乙烯基环状酰胺的用量可以设为上述单体成分总量的1重量%以上,也可以设为5重量%以上,还可以设为10重量%以上。此外,从提高常温(25℃)下的粘着感、提高低温下的柔软性的观点考虑,N-乙烯基环状酰胺的用量通常设为上述单体成分总量的40重量%以下是适当的,也可以设为30重量%以下,还可以设为20重量%以下。

[0095] 通过使用含羟基单体,能够调节粘合剂的内聚力、极性,使加热后粘合力提高。此外,含羟基单体提供与后述的交联剂(例如异氰酸酯系交联剂)的反应点,通过交联反应能够提高粘合剂的内聚力。作为含羟基单体的优选例,可列举出:丙烯酸2-羟基乙酯(HEA)、丙烯酸4-羟基丁酯(4HBA)、N-(2-羟基乙基)丙烯酰胺(HEAA)。含羟基单体的用量没有特别限定,通常设为丙烯酸类聚合物的构成单体成分总量的0.01重量%以上(优选0.1重量%以上、例如0.5重量%以上)是适合的。在若干实施方式中,含羟基单体的用量可以设为上述单体成分总量的1重量%以上、也可以设为5重量%以上、还可以设为10重量%以上。此外,从提高常温(25℃)下的粘着感、提高低温下的柔软性的观点考虑,含羟基单体的用量通常设为上述单体成分总量的40重量%以下是适合的,也可以设为30重量%以下,还可以设为20重量%以下,还可以设为10重量%以下或5重量%以下。

[0096] 在若干实施方式中,作为共聚性单体,可以组合使用N-乙烯基环状酰胺和含羟基单体。该情况下,N-乙烯基环状酰胺与含羟基单体的总量例如可以为丙烯酸类聚合物的构成单体成分总量的0.1重量%以上、也可以为1重量%以上、还可以为5重量%以上、还可以为10重量%以上、15重量%以上、20重量%以上或25重量%以上。此外,N-乙烯基环状酰胺和含羟基单体的总量例如可以设为上述单体成分总量的50重量%以下、优选设为40重量%以下。

[0097] 聚合物A的Tg典型的是小于0℃、优选小于-10℃、更优选小于-20℃。包含Tg小于0℃的聚合物A的粘合剂显示出适度的流动性(例如该粘合剂中所含的聚合物链的运动性),因此,通过在任意的时机进行加热处理,容易使粘合力大幅升高。在若干实施方式中,聚合物A的Tg例如可以小于-30℃、也可以小于-40℃、还可以小于-50℃、小于-60℃。聚合物A的Tg的下限没有特别限定。从材料的获得容易性、提高粘合剂层的内聚力的观点考虑,通常可

以适宜采用 T_g 为 -80°C 以上的聚合物A。

[0098] 该说明书中,聚合物的 T_g 是指文献、目录等中记载的标称值、或基于该聚合物的制备中使用的单体成分的组成由Fox式求出的 T_g 。Fox式如下所示,是共聚物的 T_g 、与构成该共聚物的单体分别均聚而成的均聚物的玻璃化转变温度 T_{gi} 的关系式。

[0099] $1/T_g = \sum (W_i/T_{gi})$

[0100] 上述Fox式中, T_g 表示共聚物的玻璃化转变温度(单位:K), W_i 表示该共聚物中的单体 i 的重量分数(重量基准的共聚比例), T_{gi} 表示单体 i 的均聚物的玻璃化转变温度(单位:K)。与 T_g 的特定相关联的对象聚合物为均聚物时,该均聚物的 T_g 与对象聚合物的 T_g 一致。

[0101] 作为 T_g 的计算中使用的均聚物的玻璃化转变温度,使用公知资料中记载的值。具体而言,“Polymer Handbook”(第3版、John Wiley&Sons, Inc., 1989年)中列举出了数值。关于上述Polymer Handbook中记载了多种值的单体,采用最高值。

[0102] 虽然没有特别限定,但聚合物A的重均分子量(M_w)通常为约5万以上是适当的,从得到显示出更良好的内聚性的粘合剂的观点考虑,例如可以为10万以上、也可以为20万以上、还可以为30万以上。此外,聚合物A的 M_w 通常为约500万以下是适当的。该 M_w 的聚合物A容易形成显示出适度的流动性(聚合物链的运动性)的粘合剂,因此,适合于实现粘合力升高比高的粘合片材。

[0103] 该说明书中,聚合物的 M_w 可以通过凝胶渗透色谱(GPC)进行聚苯乙烯换算而求出。更具体而言,可以基于后述实施例中记载的方法及条件来测定 M_w 。

[0104] 得到丙烯酸类聚合物的方法没有特别限定,可以适宜采用溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、光聚合法等已知作为丙烯酸类聚合物的合成手法的各种聚合方法。

[0105] 聚合中使用的引发剂可以根据聚合方法从现有公知的热引发剂、光引发剂等中适宜选择。作为热引发剂的非限定性的例子,可列举出:2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN)等偶氮系引发剂、过硫酸钾等过硫酸盐、过氧化物系引发剂、氧化还原系引发剂等。作为光引发剂的非限定性的例子,可列举出:苯偶姻醚系光引发剂、苯乙酮系光引发剂、 α -酮醇系光引发剂、芳香族磺酰氯系光引发剂、光活性肟系光引发剂、苯偶姻系光引发剂、苯偶酰系光引发剂、二苯甲酮系光引发剂、缩酮系光引发剂、噻吨酮系光引发剂、酰基氧化膦系光引发剂等。引发剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

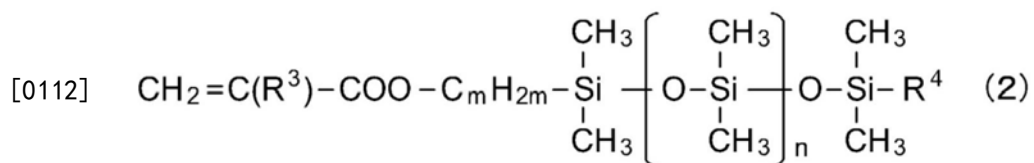
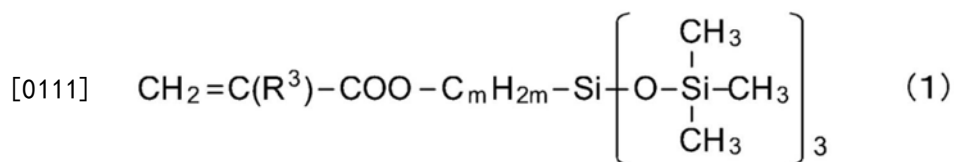
[0106] 在若干实施方式中,作为得到丙烯酸类聚合物的方法,可以优选采用溶液聚合法。作为溶液聚合的溶剂,使用乙酸乙酯、甲苯等。溶液浓度通常为20~80重量%左右。作为引发剂,可以使用偶氮系、过氧化物系等各种公知的引发剂。为了调节分子量,也可以使用链转移剂。反应温度通常可以为50~80℃左右、反应时间通常可以为1~8小时左右。

[0107] 在若干实施方式中,丙烯酸类聚合物可以以对在上述那样的单体成分中配混引发剂而成的混合物照射紫外线(UV)而使该单体成分的一部分聚合而得到的部分聚合物(丙烯酸类聚合物浆料)的形态包含在用于形成粘合剂层的粘合剂组合物中。可以将该包含丙烯酸类聚合物浆料的粘合剂组合物涂布于规定的被涂布体,照射UV而使聚合结束。即,上述丙烯酸类聚合物浆料可以作为丙烯酸类聚合物的前体来把握。粘合剂层(1)例如可以使用包含这样的丙烯酸类聚合物浆料和聚合物B的粘合剂组合物来形成。

[0108] (含硅氧烷结构的聚合物B)

[0109] 含硅氧烷结构的聚合物B(以下有时简记为“聚合物B”。)为具有聚有机硅氧烷骨架的单体(以下也称为“单体S1”。)和(甲基)丙烯酸类单体的共聚物。聚合物B由于源自单体S1的聚有机硅氧烷结构的低极性及其运动性而可以作为有助于抑制初始粘合力及提高粘合力升高比的粘合力升高延迟剂起作用。作为单体S1,没有特别限定,可以使用含有聚有机硅氧烷骨架的任意单体。单体S1由于源自其结构的低极性而促进使用前(向被粘物粘贴前)的粘合片材中聚合物B在粘合剂层表面的偏布,表现出贴合初始的轻剥离性(低粘合性)。作为单体S1,可以优选使用在一个末端具有聚合性反应基团的结构单体。通过这样的单体S1与(甲基)丙烯酸类单体的共聚,形成在侧链具有聚有机硅氧烷骨架的聚合物B。该结构的聚合物B由于侧链的运动性及移动容易性,容易成为初始粘合力低、且粘合力升高比高的聚合物。

[0110] 作为单体S1,例如可以是以下述通式(1)或(2)表示的化合物。更具体而言,作为信越化学工业株式会社制的单末端反应性有机硅油,可列举出X-22-174ASX、X-22-2426、X-22-2475、KF-2012等。单体S1可以单独使用一种或组合使用两种以上。



[0113] 这里,上述通式(1),(2)中的 R^3 为氢或甲基, R^4 为甲基或1价有机基团, m 及 n 为0以上的整数。

[0114] 单体S1的官能团当量例如优选为700g/mol以上且小于15000g/mol、更优选为800g/mol以上且小于10000g/mol、进一步优选为850g/mol以上且小于6000g/mol、特别优选为1500g/mol以上且小于5000g/mol。单体S1的官能团当量小于700g/mol时,有时不能充分抑制初始粘合力。单体S1的官能团当量为15000g/mol以上时,有时粘合力的升高变得不充分。单体S1的官能团当量在上述范围内时,容易将粘合剂层内的相容性(例如与聚合物A的相容性)、移动性调节在适度的范围,容易实现以高水平兼顾初始的低粘合性和层叠体使用时的强粘合性的粘合片材。

[0115] 这里,“官能团当量”是指每个官能团上键合的主骨架(例如聚二甲基硅氧烷)的重量。对于标记单位g/mol,换算成官能团1mol。单体S1的官能团当量例如可以由基于核磁共振(NMR)的 ^1H -NMR(质子NMR)的谱强度算出。基于 ^1H -NMR的谱强度的单体S1的官能团当量(g/mol)的计算可以基于 ^1H -NMR谱解析中的一般结构解析方法,根据需要参照日本特许第5951153号公报的记载来进行。

[0116] 需要说明的是,作为单体S1,使用官能团当量不同的两种以上单体时,作为单体S1的官能团当量,可以使用算术平均值。即,包含官能团当量不同的 n 种单体(单体 S1_1 ,单体 $\text{S1}_2 \cdots$ 单体 S1_n)的单体S1的官能团当量可以利用下述式来计算。

[0117] 单体S1的官能团当量(g/mol) = (单体 S1_1 的官能团当量 \times 单体 S1_1 的配混量 + 单体

$$\frac{S1_2\text{的官能团当量} \times \text{单体}S1_2\text{的配混量} + \dots + \text{单体}S1_n\text{的官能团当量} \times \text{单体}S1_n\text{的配混量}}{(\text{单体}S1_1\text{的配混量} + \text{单体}S1_2\text{的配混量} + \dots + \text{单体}S1_n\text{的配混量})}$$

[0118] 对于单体S1的含量,相对于用于制备聚合物B的全部单体成分,例如可以为5重量%以上,从更好地发挥作为粘合力升高延迟剂的效果的观点考虑,优选为10重量%以上、也可以为15重量%以上、还可以为20重量%以上。此外,对于单体S1的含量,从聚合反应性、相容性的观点考虑,相对于用于制备聚合物B的全部单体成分,为60重量%以下是适当的,也可以为50重量%以下、还可以为40重量%以下、30重量%以下。单体S1的含量小于5重量%时,有时不能充分抑制初始粘合力。单体S1的含量大于60重量%时,有时粘合力的升高变得不充分。

[0119] 聚合物B的制备中使用的单体成分除了包含单体S1以外,还包含能与单体S1共聚的(甲基)丙烯酸类单体。通过使一种或两种以上(甲基)丙烯酸类单体与单体S1共聚,能够适宜地调节粘合剂层内的聚合物B的移动性。使单体S1与(甲基)丙烯酸类单体共聚还能有助于改善聚合物B与聚合物A(例如丙烯酸类聚合物)的相容性。

[0120] 作为(甲基)丙烯酸类单体,例如可列举出(甲基)丙烯酸烷基酯。例如,可以使用作为聚合物A为丙烯酸类聚合物时可以使用的(甲基)丙烯酸烷基酯而在上述中例示的单体的一种或两种以上作为聚合物B的共聚成分。在若干实施方式中,聚合物B可以含有(甲基)丙烯酸C₄₋₁₂烷基酯(优选(甲基)丙烯酸C₄₋₁₀烷基酯、例如(甲基)丙烯酸C₆₋₁₀烷基酯)的至少一种作为单体单元。在其它的若干实施方式中,聚合物B可以包含甲基丙烯酸C₁₋₁₈烷基酯(优选甲基丙烯酸C₁₋₁₄烷基酯、例如甲基丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯)的至少一种作为单体单元。构成聚合物B的单体单元例如可以包含选自MMA、BMA及2EHMA中的一种或两种以上。

[0121] 作为上述(甲基)丙烯酸类单体的其它例子,可列举出具有脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯。例如可以使用(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯等。在若干实施方式中,聚合物B可以包含选自甲基丙烯酸二环戊基酯、甲基丙烯酸异冰片酯及甲基丙烯酸环己酯的至少一种作为单体单元。

[0122] 对于上述(甲基)丙烯酸烷基酯及上述具有脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯的用量,相对于用于制备聚合物B的全部单体成分,例如可以为10重量%以上且95重量%以下、也可以为20重量%以上且95重量%以下、还可以为30重量%以上且90重量%以下、40重量%以上且90重量%以下、或50重量%以上且85重量%以下。

[0123] 对于作为构成聚合物B的单体单元而能与单体S1一起包含的单体的其它例子,可列举出:作为聚合物A为丙烯酸类聚合物时可以使用的单体而在上述中例示的各种共聚性单体。

[0124] 在若干实施方式中,通过使聚合物A中也包含与聚合物B中所含的单体单元共通的单体单元,能够改善粘合剂层内的聚合物B的移动性,使粘合力升高比提高。共通的单体单元为占据构成聚合物B的全部单体单元的5重量%以上的成分是有用的,优选为占据10重量%以上(更优选20重量%以上、例如30重量%以上)的成分。上述共通的单体单元在构成聚合物A的全部单体单元中所占的比例例如可以为1重量%以上、优选为3重量%以上、更优选为5重量%以上、也可以为7重量%以上。共通的单体单元在构成聚合物A的全部单体单元中所占的比例变高时,具有更好地发挥改善相容性的效果的倾向。此外,考虑到与其它特性

的平衡,共通的单体单元在构成聚合物A的全部单体单元中所占的比例可以为50重量%以下、也可以为30重量%以下、还可以为15重量%以下。对于作为共通的单体单元可优选采用的单体的非限定性的例子,可列举出:MMA,BMA,2EHMA,甲基丙烯酸酯(MA)、BA,2EHA,(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯等。

[0125] 聚合物B的 M_w 没有特别限定。聚合物B的 M_w 例如可以为1000以上、也可以为5000以上。从提高基于加热的粘合力升高性的观点考虑,在若干实施方式中,聚合物B的 M_w 例如可以为10000以上、也可以为12000以上、还可以为15000以上、17000以上、20000以上。此外,在局部去除工序中,从容易将第二区域自被粘物剥离的观点考虑,聚合物B的 M_w 例如可以为100000以下、也可以为70000以下、还可以为50000以下、也可以小于50000、小于40000、小于35000、还可以为30000以下、28000以下、25000以下。聚合物B的 M_w 在上述任意的上限值及下限值的范围内时,容易将粘合剂层内的相容性、移动性调节在适度的范围,容易以高水平兼顾局部去除工序中的低粘合性和层叠体使用时的强粘合性。

[0126] 聚合物B例如可以利用溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法、光聚合法等公知的方法使上述单体聚合来制作。

[0127] 为了调节聚合物B的分子量,可以使用链转移剂。作为所使用的链转移剂的例子,可列举出:辛基硫醇、月桂基硫醇、叔壬基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙醇、 α -硫代甘油等具有巯基的化合物;巯基乙酸;巯基乙酸甲酯、巯基乙酸乙酯、巯基乙酸丙酯、巯基乙酸丁基、巯基乙酸叔丁酯、巯基乙酸2-乙基己酯、巯基乙酸辛酯、巯基乙酸异辛酯、巯基乙酸癸酯、巯基乙酸十二烷基酯、乙二醇的巯基乙酸酯、新戊二醇的巯基乙酸酯、季戊四醇的巯基乙酸酯等巯基乙酸酯类; α -甲基苯乙烯二聚物;等。

[0128] 作为链转移剂的用量,没有特别限定,通常,相对于单体100重量份为0.05重量份~20重量份、优选为0.1重量份~15重量份、更优选为0.2重量份~10重量份是适当的。通过像这样调节链转移剂的用量,能够得到适宜的分子量的聚合物B。链转移剂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0129] 虽然没有特别限定,但聚合物B的用量相对于聚合物A的用量100重量份可以为例如0.1重量份以上,从得到更高的效果的观点考虑,可以为0.3重量份以上、也可以为0.4重量份以上、还可以为0.5重量份以上、1重量份以上或2重量份以上。此外,从避免内聚力过度降低的观点考虑,相对于聚合物A 100重量份,聚合物B的用量例如可以为75重量份以下、也可以为50重量份以下、还可以为20重量份以下、10重量份以下、8重量份以下、5重量份以下。

[0130] 在不大幅损害通过这里公开的技术而得到的效果的范围内,粘合剂层可以根据需要含有除聚合物A及聚合物B以外的聚合物(任意聚合物)。这样的任意聚合物的用量通常设为粘合剂层中所含的所有聚合物成分的20重量%以下。在若干实施方式中,上述任意聚合物的用量可以为上述聚合物成分整体的5重量%以下,也可以为1重量%以下。也可以为实质上不含除聚合物A及聚合物B以外的聚合物的粘合剂层。

[0131] (交联剂)

[0132] 粘合剂层中,出于内聚力的调整等目的,可以根据需要使用交联剂。作为交联剂,可以使用粘合剂领域中公知的交联剂,例如可列举出:异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂、金属螯合物系交联剂等。特别优选异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物系交联剂。交联剂可以单独使用一种或组合

使用两种以上。这里公开的技术可以以至少使用异氰酸酯系交联剂作为交联剂的方式优选实施。

[0133] 作为异氰酸酯系交联剂的例子,可列举出:亚丁基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等低级脂肪族多异氰酸酯类;亚环戊基二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族异氰酸酯类;2,4-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯类;三羟甲基丙烷/甲苯二异氰酸酯三聚体加成物(例如东曹株式会社制“CORONATE L”)、三羟甲基丙烷/六亚甲基二异氰酸酯三聚体加成物(例如东曹株式会社制“CORONATE HL”)、苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物(例如三井化学制“TAKENATE D110N”)、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(例如东曹株式会社制“CORONATE HX”)等异氰酸酯加成物等。

[0134] 作为环氧系交联剂,可列举出:双酚A、表氯醇型的环氧系树脂、乙烯基缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、1,6-己二醇缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、二胺缩水甘油胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺及1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷等。

[0135] 使用交联剂时的用量没有特别限定,例如相对于聚合物A 100重量份,可以设为超过0重量份的量。在若干实施方式中,相对于聚合物A100重量份的交联剂的用量例如可以为0.01重量份以上、也可以为0.05重量份以上、还可以为0.1重量份以上、0.5重量份以上、1重量份以上、1.5重量份以上或2重量份以上。通过增大交联剂的用量,具有能得到更高的内聚力的倾向。另一方面,从避免因过度的内聚力提高导致的粘性降低的观点考虑,相对于聚合物A100重量份的交联剂的用量通常设为15重量份以下是适当的,也可以设为10重量份以下,还可以设为5重量份以下。交联剂的用量过多从利用粘合剂的流动性更好地表现出聚合物B的使用效果的观点出发是有利的。

[0136] 为了更有效地进行交联反应,也可以使用交联催化剂。作为交联催化剂,可例示:钛酸四正丁酯、钛酸四异丙酯、乙酰丙酮铁、丁基氧化锡、二月桂酸二辛基锡等金属系交联催化剂等。优选二月桂酸二辛基锡等锡系交联催化剂。交联催化剂的用量没有特别限定,例如,相对于聚合物A 100重量份,可以设为约0.0001重量份~1重量份(典型的是0.05重量份以下)。

[0137] 粘合剂层根据需要可以使用多官能性单体。多官能性单体通过代替上述交联剂、或者与该交联剂组合使用,能够有助于内聚力调整等目的。例如,在由光固化型的粘合剂组合物形成的粘合剂层中,可以优选使用多官能性单体。

[0138] 作为多官能性单体,例如可列举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸乙烯基酯、二乙烯基苯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、丁基二醇(甲基)丙烯酸酯、己基二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中,可以适宜使用三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。多官能性单体可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0139] 多官能性单体的用量根据其分子量、官能团数等而不同,通常,相对于聚合物A100重量份设为0.01重量份~3.0重量份左右的范围是适当的。在若干实施方式中,多官能性单体的用量相对于聚合物A100重量份,例如可以为0.02重量份以上、也可以为0.03重量份以上。通过增大多官能性单体的用量,具有能得到更高的内聚力的倾向。另一方面,从避免因过度的内聚力提高导致的粘性降低的观点考虑,多官能性单体的用量相对于聚合物A100重量份可以为2.0重量份以下、也可以为1.0重量份以下、还可以为0.5重量份以下。多官能性单体的用量不过多时,从利用粘合剂的流动性更好地表现出聚合物B的使用效果的观点考虑也是有利的。

[0140] (增粘树脂)

[0141] 粘合剂层中,根据需要可以包含增粘树脂。作为增粘树脂,没有特别限定,例如可列举出:松香系增粘树脂、萜烯系增粘树脂、酚系增粘树脂、烃系增粘树脂、酮系增粘树脂、聚酰胺系增粘树脂、环氧系增粘树脂、弹性体系增粘树脂等。增粘树脂可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0142] 增粘树脂的含量没有特别限定,可以根据目的、用途以发挥适合的粘合性能的方式进行设定。增粘树脂相对于聚合物A100重量份的含量(包含两种以上增粘树脂时为它们的总量)可以设例如5~500重量份左右。

[0143] 作为增粘树脂,可以优选使用软化点(软化温度)为约80℃以上(优选约100℃以上、例如约120℃以上)的增粘树脂。利用具有上述下限值以上的软化点的增粘树脂,具有能有效地改善初始的低粘合性及层叠体使用时的强粘合性的倾向。软化点的上限没有特别限定,例如可以为约200℃以下(典型的是180℃以下)。增粘树脂的软化点可以基于JIS K2207中规定的软化点试验方法(环球法)进行测定。

[0144] (粘合剂层的形成)

[0145] 粘合剂层(1)可以为粘合剂组合物的固化层。即,该粘合剂层(1)可以通过将水分散型、溶剂型、光固化型、热熔型等的粘合剂组合物涂布在适当的表面之后、适当实施固化处理来形成。进行两种以上固化处理(干燥、交联、聚合、冷却等)时,它们可以同时进行、或分多阶段来进行。对于使用了单体成分的部分聚合物(丙烯酸类聚合物浆料)的粘合剂组合物,典型的是,作为上述固化处理,进行最终的共聚反应。即,将部分聚合物供于进一步的共聚反应,形成完全聚合物。例如,为光固化性的粘合剂组合物时,实施光照射。根据需要,可以实施交联、干燥等固化处理。例如,为光固化性粘合剂组合物且需要使其干燥的情况下,在干燥后进行光固化即可。对于使用完全聚合物的粘合剂组合物,典型的是,作为上述固化处理,根据需要实施干燥(加热干燥)、交联等处理。

[0146] 粘合剂组合物的涂布例如可以使用凹版辊涂布机、逆转辊涂布机、辊舐涂布机、浸渍辊涂布机、棒涂布机、刮刀涂布机、喷涂机等常用的涂布机来实施。后述的粘合剂层(2)的形成中使用的粘合剂组合物及其它粘合剂组合物的涂布也可以同样地实施。

[0147] <由包含基础聚合物P及光固化剂的光固化性组合物形成的粘合剂层>

[0148] 粘合剂层(2)包含基础聚合物P及光固化剂,显示出通过活性光线(例如UV)的照射而发生固化,粘合力升高的性质。利用该性质,例如可以以如下的方式适宜地用于这里公开的层叠体制造方法的实施:以光固化前的粘合力为2N/25mm以下的方式构成,在该光固化前进行粘贴工序、切割工序及局部去除工序,然后使其光固化而使粘合力升高(典型的是升高

至5N/25mm以上)。从提高基于活性光线照射的固化的效率的观点考虑,构成粘合剂层(2)的粘合剂组合物(光固化性组合物)优选包含光引发剂。从使光固化前的粘合剂层变硬从而抑制在局部去除工序中将第二区域的粘合片材剥离去除时粘合剂残留在被粘物上的现象、即残胶现象的观点考虑,优选在基础聚合物P中导入有交联结构。

[0149] (基础聚合物P)

[0150] 作为粘合剂层(2)的基础聚合物P(以下有时简称为“聚合物P”),从光学透明性等观点考虑,可以优选使用丙烯酸类聚合物。例如,优选粘合剂层(2)的50重量%以上为丙烯酸类聚合物。作为丙烯酸类聚合物,可以优选使用其构成单体成分总量中的40重量%以上为与上述聚合物A同样的(甲基)丙烯酸烷基酯的丙烯酸类聚合物。

[0151] 丙烯酸类聚合物中,作为共聚成分,优选含有具有能交联的官能团的单体成分。作为具有能交联的官能团的单体,可列举出含羟基单体、含羧基单体。作为含羟基单体及含羧基单体的例子,可列举出与作为粘合剂层(1)中所含的聚合物A的构成单体成分而例示的单体同样的单体。其中,优选含有含羟基单体。聚合物P的羟基、羧基成为与后述的交联剂的反应点。通过在聚合物P中导入交联结构,内聚力提高,粘合剂层(2)的粘接性提高,并且粘合剂的流动性降低,因此,具有局部去除工序中被粘物上的残胶减少的倾向。

[0152] 丙烯酸类聚合物优选含羟基单体和含羧基单体的总量相对于构成单体成分总量为1~30重量%、更优选为3~25重量%、进一步优选为5~20重量%。特别优选包含羟基的(甲基)丙烯酸酯的含量在上述范围。

[0153] 丙烯酸类聚合物优选含有含氮单体作为构成单体成分。作为含氮单体的例子,可列举出与作为粘合剂层(1)中所含的聚合物A的构成单体成分而例示的单体同样的单体。含氮单体的含量相对于构成单体成分总量优选为1~30重量%、更优选为3~25重量%、进一步优选为5~20重量%。丙烯酸类聚合物优选以上述范围含有作为含氮单体的N-乙烯基吡咯烷酮。

[0154] 丙烯酸类聚合物包含含羟基单体和含氮单体二者作为单体成分的情况下,具有提高粘合剂的内聚力及透明性的倾向。丙烯酸类聚合物优选含羟基单体和含氮单体的总量相对于构成单体成分总量为5~50重量%、更优选为10~40重量%、进一步优选为15~35重量%。

[0155] 丙烯酸类聚合物还可以包含除上述以外的单体成分、例如含氰基单体、乙烯基酯单体、芳香族乙烯基单体、含环氧基单体、乙烯基醚单体、含磺基单体、含磷酸基单体、含酸酐基单体等。

[0156] 丙烯酸类聚合物中,均聚物的T_g为40℃以上的单体的含量相对于该丙烯酸类聚合物的构成单体成分总量优选为5~50重量%、更优选为10~40重量%。从抑制局部去除工序中的残胶的观点考虑,聚合物P的构成单体成分优选包含均聚物的T_g为80℃以上的单体成分,更优选包含均聚物的T_g为100℃以上的单体成分。丙烯酸类聚合物中,相对于构成单体成分总量的均聚物,T_g为100℃以上的单体的含量优选为0.1重量%以上、更优选为0.5重量%以上、进一步优选为1重量%以上、特别优选为3重量%以上。特别优选MMA的含量在上述范围。需要说明的是,作为聚合物P使用的丙烯酸类聚合物的T_g的适宜范围可以与上述聚合物A的适宜的T_g同样。

[0157] 丙烯酸类聚合物与粘合剂层(1)中所含的聚合物A同样,可以利用公知的各种聚合

方法来得到。例如可以优选采用溶液聚合法。

[0158] 光固化前的粘合剂层的粘接力容易受聚合物P的构成成分及分子量影响。从兼顾适度的粘接性和抑制局部去除工序中的残胶的观点考虑,丙烯酸类聚合物的重均分子量优选为10万~500万、更优选为30万~300万、进一步优选为50万~200万。需要说明的是,在聚合物P中导入了交联结构的情况下,聚合物P的分子量是指交联结构导入前的分子量。

[0159] (交联剂)

[0160] 从使粘合剂具有适度的内聚力的观点考虑,优选在聚合物P中导入有交联结构。例如,通过在使聚合物P聚合后的溶液中添加交联剂,根据需要进行加热,从而导入交联结构。作为交联剂,可列举出:异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂、金属螯合物系交联剂等。这些交联剂与导入聚合物P中的羟基等官能团发生反应而形成交联结构。作为异氰酸酯系交联剂,可以使用与粘合剂层(1)同样的交联剂。

[0161] 交联剂的用量根据聚合物P的组成、分子量等适宜调整即可。交联剂的用量相对于聚合物P100重量份为例如0.1~10重量份左右即可,优选为0.3~7重量份、更优选为0.5~5重量份、进一步优选为1~4重量份。为了促进交联结构的形成,也可以与粘合剂层(1)同样地使用交联催化剂。

[0162] (光固化剂)

[0163] 构成粘合剂层(2)的粘合剂组合物通过除聚合物P之外还含有光固化剂,从而构成显示出光固化性。粘合剂层(2)在与被粘物贴合后,作为使粘合力升高的刺激而进行活性光线的照射,由此发生光固化,显示出粘合力升高的性质。

[0164] 作为光固化剂,使用光固化性单体、或光固化性低聚物。作为光固化剂,优选在1分子中具有2个以上烯属不饱和键的化合物。此外,光固化剂优选显示出与聚合物P的相容性的化合物。从显示出与聚合物P的适度的相容性的观点考虑,光固化剂优选在常温下为液体。光固化剂通过与聚合物P相容并在组合物中均匀地分散,能够确保与被粘物的接触面积,并且能够形成透明性高的粘合剂层(2)。

[0165] 聚合物P与光固化剂的相容性主要受化合物的结构影响。化合物的结构与相容性可以通过例如汉森溶解度参数来评价,具有聚合物P与光固化剂的溶解度参数的差越小则相容性越高的倾向。

[0166] 从与丙烯酸类聚合物的相容性高的方面考虑,作为光固化剂,优选使用多官能(甲基)丙烯酸酯。作为多官能(甲基)丙烯酸酯,可列举出:聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧丙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧化异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、环氧化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、丁二烯(甲基)丙烯酸酯、异戊二烯(甲基)丙烯酸酯等。

[0167] 聚合物P与光固化剂的相容性也取决于化合物的分子量。具有光固化性化合物的

分子量越小则与聚合物P的相容性越高的倾向。从与聚合物P的相容性的观点考虑,光固化剂的分子量优选为1500以下、更优选为1000以下。

[0168] 光固化剂的种类、含量主要对光固化后的粘合力有影响。有官能团当量越小(即、每单位分子量的官能团数越大)、光固化剂的含量越大则光固化后的粘合力越大的倾向。

[0169] 从提高光固化后的粘合力的观点考虑,光固化剂的官能团当量(g/eq)优选为500以下、更优选为450以下。另一方面,光交联密度过度升高时,有时粘合剂的粘性降低从而粘合力降低。因此,光固化剂的官能团当量优选100以上、更优选130以上、进一步优选150以上、特别优选180以上。

[0170] 对于丙烯酸类聚合物与多官能丙烯酸酯光固化剂的组合,有如下倾向:光固化剂的官能团当量小时,聚合物P与光固化剂的相互作用强,光固化前的粘合力变高。这里公开的技术中,从将光固化前的粘合力抑制在适合的范围而提高局部去除工序中第二区域的去除性的观点考虑,也优选光固化剂的官能团当量在上述的范围内。

[0171] 粘合剂组合物中的光固化剂的含量优选相对于聚合物P 100重量份为1~50重量份、更优选为5~40重量份、进一步优选为10~35重量份。光固化性化合物通过作为未固化(未反应)的单体或低聚物包含在粘合剂组合物中,能够得到光固化性的粘合剂层。为了使光固化剂以未固化的状态包含在组合物中,优选在使聚合物P聚合后的聚合物溶液中添加光固化剂。

[0172] 粘合剂组合物中的光固化剂的含量变大时,光固化剂容易在粘合剂层的表面渗出。光固化剂大量渗出的话,容易在去除第二区域后的被粘物上残留光固化剂。另一方面,通过使少量的光固化剂在表面渗出,能够抑制粘合剂层对被粘物的粘合力,适宜地兼顾光固化前的低粘合性和光固化后的强粘合性。

[0173] (光引发剂)

[0174] 粘合剂层(2)优选包含光引发剂。光引发剂通过活性光线的照射而产生活性种,促进光固化剂的固化反应。作为光引发剂,根据光固化剂的种类等,可使用光阳离子引发剂(光产酸剂)、光自由基引发剂、光阴离子引发剂(光产碱剂)等。作为光固化剂而使用多官能丙烯酸酯时,优选使用光自由基引发剂。作为光自由基引发剂,可列举出:羟基酮类、苯偶酰二甲基缩酮类、氨基酮类、酰基氧化膦类、二苯甲酮类、含三氯甲基的三嗪衍生物等。光自由基产生剂可以单独使用、也可以混合使用2种以上。粘合剂层中的光引发剂的含量相对于粘合剂层的总量100重量份优选为0.001~10重量份、更优选为0.01~5重量份。

[0175] (其它添加剂)

[0176] 除上述例示的各成分以外,在不会大幅损害这里公开的技术所得到的效果的范围内,粘合剂层还可以含有硅烷偶联剂、增粘剂、增塑剂、软化剂、抗劣化剂、填充剂、着色剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、表面活性剂、抗静电剂等添加剂。

[0177] (粘合剂层的形成)

[0178] 粘合剂层(2)例如可以如下来形成:将包含聚合物P、光固化剂及根据需要而使用的其它成分的粘合剂组合物涂布在适当的表面之后,根据需要将溶剂干燥去除,由此形成。作为干燥方法,可以适宜采用适当的方法。加热干燥温度优选为40℃~200℃、更优选为50℃~180℃、进一步优选为70℃~170℃。干燥时间优选为5秒~20分钟、更优选为5秒~15分钟、进一步优选为10秒~10分钟。

[0179] 粘合剂组合物含有交联剂的情况下,优选与溶剂的干燥同时、或在溶剂的干燥之后,通过加热或熟化使交联进行。加热温度、加热时间根据所使用的交联剂的种类来适宜设定,通常通过在 $20^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的范围、1分钟 \sim 7天左右的加热来进行交联。用于将溶剂干燥去除的加热也可以同时作为用于交联的加热。通过交联剂在聚合物中导入交联结构之后,光固化剂也维持未反应的状态。因此,形成包含导入了交联结构的聚合物P和未反应的光固化剂的、光固化性的粘合剂层(2)。

[0180] (摩擦力)

[0181] 光固化前的粘合剂层(2)从容易抑制粘合力的观点考虑,通过摩擦力显微镜(FFM)的轻敲模式测定的频率5Hz下的摩擦力优选为频率0.1Hz下的摩擦力的2 \sim 5倍。此外,粘合剂层(2)的频率0.1Hz与5Hz的摩擦力的比在该范围时,具有容易使光固化后的粘合力与光固化前相比大幅升高的倾向。

[0182] FFM中,将在扫描型探针显微镜(SPM)的探针与试样表面之间作用的力转换成悬臂的板簧的位移(扭曲量),电检测出该位移。位移量与差电压成正比,摩擦力与悬臂的弹簧常数及位移量成正比。因此,摩擦力与FFM差电压成正比。频率5Hz下的摩擦力与频率0.1Hz下的摩擦力之比与两者的FFM差信号之比相等。

[0183] 基于纳米摩擦学的摩擦力具有反映粘合剂层的表面与被粘物的粘接性的倾向,摩擦力小意味着粘合剂的表面接近于液态、粘性小。粘合剂层的表面具有粘性的情况下,摩擦力变大,并且通过FFM测定的摩擦力表现出频率依赖性。在特定的频率下测定的摩擦力容易反映粘合剂组合物的构成成分的各自的物性,与此相对,频率依赖具有更准确地反映表面的特性的倾向。摩擦力的频率依赖越小,表示粘性越小且液态的特性越强,摩擦力的频率依赖越大,具有粘性越大且对被粘物的粘接性越变高的倾向。例如,粘合剂层的基础聚合物与光固化剂不是完全相容体系的情况下,液态的光固化剂在表面渗出,在与被粘物的粘接界面处形成弱界面层(Weak Boundary Layer;WBL),液态的特性变强,因此,具有摩擦力及摩擦力的频率依赖变小的倾向。

[0184] 通过控制粘合剂层(2)中的聚合物P与光固化剂的相容性,有时少量的光固化剂在粘合剂层表面渗出,形成WBL。适度形成有WBL时,表面(粘接界面)的特性发生变化,摩擦力及摩擦力的频率依赖变小。由此,变得容易抑制光固化前的粘合力,在该光固化前进行局部去除工序时第二区域的剥离变容易。

[0185] 光固化前的粘合剂层在频率5Hz下的摩擦力为频率0.1Hz下的摩擦力的5倍以下时,具有光固化前的粘合剂层与被粘物的剥离变容易的倾向。从避免光固化剂的渗出的观点考虑,粘合剂层在频率5Hz下的摩擦力优选为频率0.1Hz下的摩擦力的2倍以上、更优选3倍以上、进一步优选3.5倍以上。

[0186] 从兼顾对被粘物的适度的粘接性和剥离性的观点考虑,使用弹簧常数40N/m的悬臂测定的光固化前的粘合剂层在频率5Hz下的FFM差信号优选0.01 \sim 1V、更优选0.05 \sim 0.9V、进一步优选0.1 \sim 0.8V、特别优选0.2 \sim 0.7V。

[0187] 从提高光固化后的粘合力的观点考虑,光固化后的粘合剂层通过FFM测定的频率5Hz下的摩擦力优选为频率0.1Hz下的摩擦力的5倍以上,更优选为5.5倍以上。使用弹簧常数40N/m的悬臂测定的光固化后的粘合剂层在频率5Hz下的FFM差信号优选0.1V以上、更优选0.2V以上、进一步优选0.3V以上。从提高粘合力的观点考虑,光固化后的粘合剂层的摩擦

力越大越优选。因此,摩擦力的上限没有特别限定,使用弹簧常数40N/m的悬臂测定的5Hz下的FFM差信号通常为10V以下,考虑粘合剂的特性的平衡时,优选5V以下。

[0188] 光固化后的粘合剂层在频率5Hz下的摩擦力优选为光固化前的粘合剂层在频率5Hz下的摩擦力的1.5倍以上、更优选2倍以上、进一步优选2.5倍以上、特别优选3倍以上。具有光固化前后的摩擦力之比越大则基于光固化的粘接力的增加率越高的倾向。光固化后的摩擦力通常为光固化前的摩擦力的20倍以下、优选为10倍以下。

[0189] 需要说明的是,光固化前及光固化后的粘合剂层在频率0.1Hz及5Hz下的摩擦力如下来测定:以扫描型探针显微镜(Hitachi High-Tech Science Corporation制“AFM5300E”)的FFM模式,利用下述的条件,以一个方向的扫描宽度5 μ m(往复扫描10 μ m)进行摩擦测定,读取自测定范围的左侧起3 μ m的位置处的差电压,由此测定。

[0190] (测定条件)

[0191] 悬臂:BudgetSensors制“Tap300E-G”(弹簧常数40N/m相当品)

[0192] ADD值:8.44V、DIF值:0.4V、FFM值:0V

[0193] 气氛:真空、室温

[0194] 扫描速度:0.1Hz,1Hz及5Hz

[0195] 作为粘合剂层(2)的光固化中可以利用的活性光线的例子,可列举出紫外线(UV)、可见光、红外线、X射线、 α 射线、 β 射线、及 γ 射线等。从容易抑制保管状态下的粘合剂层的固化、且固化容易的方面考虑,作为活性光线,优选UV。活性光线的照射强度、照射时间根据粘合剂层的组成、厚度等来适宜设定即可。

[0196] 粘合剂层(2)为光固化性,能够任意设定通过固化而使粘合力升高的时机。因此,能在将粘合片材贴设于被粘物之后、直至将粘合剂光固化为止的期间的任意时机实施局部去除工序,因此,能灵活应对器件的制造工序的制造周期。

[0197] <粘合片材的结构>

[0198] 这里公开的制造方法中使用的粘合片材的厚度没有特别限定,例如可以为3 μ m~11mm左右。从粘合片材的处理性等观点考虑,粘合片材的厚度通常为5 μ m以上是适当的,可以为10 μ m以上、也可以为30 μ m以上。从局部去除工序中第二区域的剥离作业性等观点考虑,在若干实施方式中,可以优选使用厚度为50 μ m以上、70 μ m以上或90 μ m以上的粘合片材。此外,从切割工序中的切断加工性、局部去除工序中的第二区域的剥离作业性等观点考虑,粘合片材的厚度例如可以为1000 μ m以下、也可以为600 μ m以下、还可以为350 μ m以下、200 μ m以下、150 μ m以下。

[0199] 对于包含基材层和粘合剂层的粘合片材,粘合剂层的厚度没有特别限定,例如可以设为1 μ m~1000 μ m左右的范围。在若干实施方式中,粘合剂层的厚度例如可以为3 μ m以上、也可以为5 μ m以上、还可以为8 μ m以上、10 μ m以上、13 μ m以上、20 μ m以上或超过20 μ m。通过增大粘合剂层的厚度,具有能得到粘合片更牢固地接合于被粘物的层叠体的倾向。另一方面,粘合剂层的厚度过大时,由于第一区域的粘合剂和第二区域的粘合剂的粘连等,有时局部去除工序中的作业性(例如第一区域与第二区域的分离性)有降低的倾向。从该观点考虑,粘合剂层的厚度例如可以为300 μ m以下、也可以为200 μ m以下、还可以为150 μ m以下、100 μ m以下、70 μ m以下、50 μ m以下、40 μ m以下、30 μ m以下。

[0200] 对于包含基材层和粘合剂层的粘合片材,基材层的厚度没有特别限定,例如可以

为 $2\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 左右。从粘合片材的处理性、防止局部去除工序中第二区域的破碎的观点考虑,在若干实施方式中,基材层的厚度例如可以为 $5\mu\text{m}$ 以上、也可以为 $10\mu\text{m}$ 以上、还可以为 $25\mu\text{m}$ 以上、 $35\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以上、 $60\mu\text{m}$ 以上。此外,从切割工序中的切断加工性等观点考虑,在若干实施方式中,基材层的厚度例如可以为 $1000\mu\text{m}$ 以下、也可以为 $500\mu\text{m}$ 以下、还可以为 $300\mu\text{m}$ 以下、 $200\mu\text{m}$ 以下、 $150\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $90\mu\text{m}$ 以下。

[0201] 这里公开的制造方法中使用的粘合片材可以以基材层的厚度 T_s 比粘合剂层的厚度 T_a 大的方式适宜地实施。即,优选 T_s/T_a 大于1。虽然没有特别限定,但 T_s/T_a 例如可以为1.1以上、也可以为1.2以上、还可以为1.5以上、2以上、2.5以上。此外, T_s/T_a 例如可以为50以下、也可以为20以下、还可以为10以下、7以下。通过使用满足上述任意上限值且/或满足上述任意下限值的构成的粘合片材,具有平衡良好地兼顾局部去除工序中的良好的剥离作业性、和最终得到的层叠体中粘合片对被粘物的牢固的粘接性的倾向。

[0202] 在若干实施方式中,粘贴工序中使用的粘合片材例如面积可以为 2500cm^2 以上、且短边的长度可以为 50cm 以上。在使用像这样的大的粘合片材的方式中,采用这里公开的制造方法是特别有意义的。通过使用该粘合片材,具有能适宜地发挥例如位置精度的提高、形状精度的提高、生产率的提高等中的一种或两种以上效果的倾向。此外,利用这里公开的制造方法,在粘合片材对被粘物的粘合力超过 $2\text{N}/25\text{mm}$ 之前进行将该粘合片材的第二区域剥离去除的局部去除工序,因此,即使为上述那样的大的粘合片材,也容易进行第二区域的剥离去除。根据上述粘合片材的面积为 3600cm^2 以上、更优选为 4900cm^2 以上的方式、上述短边的长度为 60cm 以上、更优选为 70cm 以上的方式,能发挥更高的效果。

[0203] <用途>

[0204] 利用这里公开的方法,能有效地制造在被粘物上精度良好地形成有由粘合片形成的图案、且上述图案的耐久性优异的层叠体。发挥该优点,这里公开的方法可以优选用于制造将车辆的外饰材料、内饰材料、建筑物的外饰材料、内饰材料等建筑材料、窗玻璃、广告牌、标识、家电产品、光学产品、电子产品等产品或其构成构件作为被粘物并利用粘合片的图案覆盖这样的被粘物的局部而成的层叠体的用途。上述层叠体可以为上述各种产品或其构成构件。上述粘合片通过作为上述层叠体的构成要素包含在各种产品中,有助于对该层叠体中所含的被粘物、或包含上述层叠体的产品、其构件赋予装饰、显示、保护、加强、冲击缓和、应力集中的缓和、形状维持、形状恢复等功能。这里公开的方法例如可以优选用于制造具备薄膜覆盖层的FPC。

[0205] 此外,对于光学产品中使用的光学构件、电子产品中使用的电子构件,正在推进高度集成化、小型轻量化、薄型化,可层叠线膨胀系数、厚度不同的多个薄的光学构件/电子构件。通过将这样的构件作为被粘物,利用这里公开的方法形成上述构件被粘合片局部覆盖的层叠体,能够对上述光学构件/电子构件赋予适度的刚性。由此,能够抑制制造工艺和/或制造后的产品发生由在上述线膨胀系数、厚度不同的多个构件之间可能会产生的应力引起的卷曲、弯曲。

[0206] 此外,在光学产品/电子产品的制造工艺中,在对上述那样的薄的光学构件/电子构件进行切断加工等形状加工处理时,通过形成该构件(被粘物)被粘合片局部覆盖的层叠体,利用上述粘合片作为加强构件,能够缓和伴随上述层叠体的加工的对光学构件/电子构件的局部应力集中,减少裂纹、破裂、层叠构件的剥离等风险。对光学构件/电子构件粘贴加

强构件来进行处理时,对于缓和该构件的输送、层叠、旋转等时的局部应力集中、抑制该构件的自重引起的弯折、弯曲等也有帮助。

[0207] 进而,包含被粘物被上述粘合片的图案局部覆盖的层叠体的光学产品、电子产品等器件在市场上被消费者使用的阶段,在该器件落下时、置于重物下时、飞来物冲撞时等被赋予非故意的应力时,通过该器件中所含的上述粘合片作为加强构件起作用,能缓和对器件施加的应力,提高耐久性。

[0208] 这里公开的方法可以优选用于制造将例如各种便携设备(portable equipment)的构成构件作为被粘物、且上述构件被粘合片的图案局部覆盖的层叠体。这里所谓“便携”仅指能够携带的话是不充分的,其是指具有个体(标准的成人)能够相对容易地搬运的水平便携性。此外,这里所谓的便携设备的例子中可包含手机、智能手机、平板型电脑、笔记本型电脑、各种可穿戴式设备、数码相机、数码摄像机、音响设备(便携音乐播放器、IC录音机等)、计算器(电子计算器等)、便携游戏机、电子辞典、电子手册、电子书籍、车载用信息设备、便携收音机、便携电视机、便携打印机、便携扫描仪、便携调制器等便携电子设备、以及机械式的手表、怀表、手电筒、带把的小镜等。构成上述便携电子设备的构件的例子中可包含液晶显示器等薄层显示器、薄膜型显示器等图像显示装置中使用的光学薄膜、显示面板等。这里公开的方法也可以优选用于制造将汽车、家电产品等中的各种构件作为被粘物、且该构件被粘合片的图案局部覆盖的层叠体的用途。

[0209] 实施例

[0210] 以下,对关于本发明的几个实施例进行说明,但并不意图将本发明限定于所述的具体例子中所示的内容。另外,以下的说明中的“份”及“%”只要没有特别说明则为重量基准。

[0211] (聚合物A1的制备)

[0212] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管及冷凝器的反应容器中加入丙烯酸2-乙基己酯(2EHA) 63份、N-乙基吡咯烷酮(NVP) 15份、甲基丙烯酸甲酯(MMA) 9份、丙烯酸2-羟基乙酯(HEA) 13份、及作为聚合溶剂的乙酸乙酯200份,在60℃下在氮气气氛下搅拌2小时后,投入作为热引发剂的AIBN 0.2份,在60℃下进行6小时反应,得到聚合物A1的溶液。该聚合物A1的Mw为110万。

[0213] (聚合物A2的制备)

[0214] 将所使用的单体的组成变更为2EHA/HEA=95/5(重量比),除此以外,与聚合物A1的合成同样地进行溶液聚合,得到聚合物A2的溶液。该聚合物A2的Mw为90万。

[0215] (聚合物B1的制备)

[0216] 在具备搅拌叶片、温度计、氮气导入管及冷凝器的反应容器中投入MMA40份、甲基丙烯酸正丁酯(BMA) 20份、甲基丙烯酸2-乙基己酯(2EHMA) 20份、官能团当量为900g/mol的含聚有机硅氧烷骨架的甲基丙烯酸酯单体(商品名:X-22-174ASX、信越化学工业株式会社制) 9份、官能团当量为4600g/mol的含聚有机硅氧烷骨架的甲基丙烯酸酯单体(商品名:KF-2012、信越化学工业株式会社制) 11份、乙酸乙酯100份、及作为链转移剂的硫代甘油0.6份,在70℃下在氮气气氛下搅拌1小时后,投入作为热引发剂的AIBN0.2份,在70℃下反应3小时后,再投入0.1重量份的AIBN,接着在80℃下反应5小时。由此,得到含硅氧烷结构的聚合物B1的溶液。该聚合物B1的Mw为20000。

[0217] 需要说明的是,上述各聚合物的重均分子量使用GPC装置(东曹株式会社制、HLC-8220GPC)在下述条件下进行测定,通过聚苯乙烯换算来求出。

[0218] • 样品浓度:0.2wt% (四氢呋喃 (THF) 溶液)

[0219] • 样品注入量:10 μ l

[0220] • 洗脱液:THF • 流速:0.6ml/分钟

[0221] • 测定温度:40℃

[0222] • 柱:

[0223] 样品柱;TSKguardcolumn SuperHZ-H(1根)+TSKgel SuperH2M-H(2根)

[0224] 参比柱;TSKgel SuperH-RC(1根)

[0225] • 检测器:差示折射计 (RI)

[0226] <粘合片材的制作>

[0227] (粘合片材D1)

[0228] 在上述聚合物A1的溶液中,相对于该溶液中所含的聚合物A1 100份,以固体成分基准计,添加2.5份聚合物B1、2.5份异氰酸酯系交联剂(商品名:TAKENATE D110N、三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯、三井化学株式会社制),均匀混合,制备粘合剂组合物C1。

[0229] 在未进行表面处理的厚度75 μ m的PET薄膜(东丽株式会社制“Lumirror S10”)的单面直接涂布粘合剂组合物C1,在110℃下加热2分钟使其干燥,由此,形成厚度25 μ m的粘合剂层,在该粘合剂层的表面(粘合面)贴合剥离衬垫(三菱化学株式会社制的MRQ50T100、单面利用有机硅系剥离剂进行了处理的聚酯薄膜、厚度50 μ m)的剥离处理面进行保护。由此,得到在厚度75 μ m的PET薄膜形成的基材层的单面具有粘合剂层、且该粘合剂层的表面(粘合面)被剥离衬垫保护的形态的粘合片材D1。

[0230] (粘合片材D2)

[0231] 在上述聚合物A1的溶液中,相对于该溶液中所含的聚合物A1 100份,以固体成分基准计,添加异氰酸酯系交联剂(商品名:TAKENATE D110N、三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯、三井化学株式会社制)2.5份、光固化剂(商品名:A-200、聚乙二醇#200二丙烯酸酯、官能团当量154g/eq、新中村化学工业制)30份、及光引发剂0.1份,均匀混合,制备粘合剂组合物C2。作为光引发剂,使用1-羟基环己基苯基酮(BASF制“Irgacure 184”)。

[0232] 在未进行表面处理的厚度75 μ m的PET薄膜(东丽株式会社制“Lumirror S10”)的单面,使用喷注辊(fountain roll)直接涂布粘合剂组合物C2,在130℃下加热1分钟使其干燥,由此,形成厚度25 μ m的粘合剂层。在该粘合剂层的表面(粘合面)贴合剥离衬垫(表面用有机硅剥离剂进行了处理的PET薄膜、厚度25 μ m)的剥离处理面进行保护,在25℃的气氛下进行4天的熟化处理,使交联进行。由此,得到粘合面被剥离衬垫保护的形态的粘合片材D2。

[0233] (粘合片材D3)

[0234] 在上述聚合物A2的溶液中,相对于该溶液中所含的聚合物A2 100份,添加以固体成分基准计为2.5份的异氰酸酯系交联剂(商品名:TAKENATE D110N、三羟甲基丙烷苯二亚甲基二异氰酸酯、三井化学株式会社制),均匀混合,制备粘合剂组合物C3。除代替粘合剂组合物C1而使用粘合剂组合物C3之外,与粘合片材D1的制作同样地得到粘合面被剥离衬垫保护的形态的粘合片材D3。

[0235] (粘合片材D4)

[0236] 除不使用聚合物B1之外,与粘合剂组合物C1的制备同样地制备粘合剂组合物C4。除代替粘合剂组合物C1而使用粘合剂组合物C4之外,与粘合片材D1的制作同样地得到粘合面被剥离衬垫保护的形态的粘合片材D4。

[0237] <对聚酰亚胺的粘合力的测定>

[0238] 将厚度12.5 μ m的聚酰亚胺薄膜(东丽·杜邦制“Kapton 50EN”)借助双面粘合带(日东电工制“No.531”)固定于玻璃板,制作粘合力测定用的试验片。此外,将粘合片材D1~D4裁断成宽度25mm的长条状,制作测定用样品。

[0239] 在23℃、50%RH的标准环境下,使2kg的辊往复1次使测定用样品的粘合面压接于上述试验片。将其放置于上述标准环境下30分钟后,使用拉伸试验机(Minebea公司制“TCM-1kNB”),基于JIS Z0237,在剥离角度180度、拉伸速度300mm/分钟的条件测定剥离强度(初始粘合力)B₀[N/25mm]。

[0240] 此外,在初始粘合力B₀的测定中,将在试验片上压接测定用样品之后在标准环境下放置的时间变更为12小时及24小时。其它与初始粘合力B₀的测定同样地测定室温12小时后粘合力[N/25mm]及室温24小时后粘合力[N/25mm]。

[0241] 进而,与初始粘合力B₀的测定同样地在试验片上压接测定用样品,在常温(此处为约25℃)的荧光灯下保持约4周后,与初始粘合力B₀的测定同样地测定剥离强度(4周后粘合力)[N/25mm]。

[0242] 此外,将由粘合片材D1制作的测定用样品与初始粘合力B₀的测定同样地压接于试验片,在上述标准环境下放置30分钟后,在80℃下加热5分钟。再在上述标准环境下放置30分钟后,同样地在剥离角度180度、拉伸速度300mm/分钟的条件测定剥离强度(加热后粘合力)[N/25mm],结果为13.94N/25mm。

[0243] 此外,将由粘合片材D2制作的测定用样品与初始粘合力B₀的测定同样地压接于试验片,在上述标准环境下放置30分钟后,使用USHIO INC.制的UniField,以成为2000mJ/cm²的光量的方式照射主波长约365nm的紫外线。再在上述标准环境下放置30分钟后,同样地在剥离角度180度、拉伸速度300mm/分钟的条件测定剥离强度(UV照射后粘合力)[N/25mm],结果为19.84N/25mm。

[0244] <层叠体的制造>

[0245] (制造例1)

[0246] 将粘合片材D1裁断成宽25mm、长100mm的尺寸,制备层叠体制造用的粘合片材。此外,作为被粘物,准备厚度12.5 μ m、宽度30mm、长度120mm的聚酰亚胺薄膜(东丽·杜邦公司制、“Kapton 50EN”)。

[0247] 将上述被粘物的中央与上述粘合片材的中央位置对准,通过手压辊在上述被粘物上粘贴上述粘合片材(粘贴工序)。

[0248] 在上述被粘物上粘贴粘合片材之后且进行下述局部去除工序之前,进行切割工序。在得到的粘合片材/被粘物层叠物中的粘合片材的宽度中央,设定从该粘合片材的长度方向的一端起直至另一端为止延伸成直线状的宽2mm、长100mm的第二区域,沿着该第二区域与其两侧的第一区域的边界(两根直线)从粘合片材面侧照射激光,由此实施仅将粘合片材D1切断的切断加工。上述切断加工使用GCC株式会社制的激光切断装置“Spirit, Model number SI-30V”在以下的条件下进行。

[0249] 速度(Speed):9.0%

[0250] 功率(Power):10.0%

[0251] DPI:500

[0252] PPI:400

[0253] 在上述被粘物上粘贴粘合片材之后起约12小时后,进行局部去除工序。具体而言,将第二区域的一端自被粘物剥离,用拉伸试验机的夹具夹住,在剥离角度180度、拉伸速度300mm/分钟的条件沿粘合片材的长度方向拉伸,由此,将宽度2mm的狭缝状的第二区域自被粘物剥离去除。

[0254] 然后,作为粘合力升高刺激,进行上述的加热(80℃、5分钟)(粘合力升高工序),由此,制作目标层叠体、即上述被粘物被上述进行了图案加工的粘合片材覆盖的构成的层叠体。表1中,作为制造例1的局部去除工序时的粘合力,记载了粘合片材D1的室温12小时后粘合力的值,作为层叠体的粘合力,记载了粘合片材D1的加热后粘合力的值。

[0255] (制造例2)

[0256] 代替粘合片材D1,使用粘合片材D2,并且,将在粘合力升高工序中施加的刺激由加热变更为上述UV照射(主波长约365nm、光量2000mJ/cm²),除此以外,按照与制造例1同样的顺序制造层叠体。表1中,作为制造例2的局部去除工序时的粘合力,记载了粘合片材D2的室温12小时后粘合力的值,作为层叠体的粘合力,记载了粘合片材D2的UV照射后粘合力的值。

[0257] (制造例3、4)

[0258] 分别使用表1所示的粘合片材,在切割工序后不进行上述加热及UV照射的任一者,取而代之的是在上述的标准环境下放置直至自粘合片材向被粘物的粘贴起的经过时间变为24小时为止。除此之外,按照与制造例1同样的顺序制造层叠体。表1中,作为制造例3、4的局部去除工序时的粘合力,记载了各粘合片材的室温12小时后粘合力的值,作为层叠体的粘合力,记载了各粘合片材的室温24小时后粘合力的值。

[0259] (制造例5)

[0260] 制造例1中,在将粘合片材D1粘贴于被粘物之后起约11小时后,进行上述的加热(80℃、5分钟),然后,在室温保持直至自粘合片材D1粘贴于被粘物起的经过时间变为约12小时为止之后,进行局部去除工序。除此之外,与制造例1同样操作,制造层叠体。表1中,作为制造例5的局部去除工序时的粘合力,记载了粘合片材D2的加热后粘合力的值。

[0261] (制造例6、7)

[0262] 与制造例1同样地将粘合片材D1、D2粘贴于被粘物,并在维持在上述标准环境的室内在荧光灯下放置约24小时后,同样地进行切割工序,然后进行局部去除工序。其后,在上述标准环境的室内在荧光灯下保持直至自粘合片材D1、D2粘贴于被粘物起的经过时间变为4周为止,由此,得到制造例6、7的层叠体。表1中,作为制造例6、7的局部去除工序时的粘合力,记载了各粘合片材的室温24小时后粘合力的值,作为层叠体的粘合力,记载了各粘合片材的4周后粘合力的值。

[0263] (狭缝部除去性评价)

[0264] 在各制造例的局部去除工序中,从被粘物将第二区域剥离时被粘物未确认到伸长等变形的情况评价为“G”(图案加工性良好)、确认到变形的情况评价为“P”(缺乏图案加工性)。将结果示于表1。

[0265] 需要说明的是,制造例4、5中不能适当地进行第二区域的剥离,因此,未进行以下的耐久性试验。此外,制造例1~3及6、7的任意者中,在第二区域的剥离时均未确认到在被粘物上的残胶、被粘物的污染。

[0266] (耐久性试验)

[0267] 对于由制造例1~3及6、7而得到的层叠体,使用YUASASYSTEM Co.,Ltd.制的面状体无负荷U字伸缩试验机“DLDM111LH”及夹具(面状体无负荷U字伸缩试验夹具),在伸缩速度30rpm、弯曲半径3mm、伸缩次数100次的条件下进行耐久性试验。

[0268] 具体而言,如图6所示,将样品60的两端部x、y用双面胶带(未图示)固定在上述试验机的夹钳部分61、62后,在上述条件下,重复进行样品60从平面的状态以粘合片材侧为内侧弯曲成弯曲半径3mm的U字状的伸缩。使样品60弯曲时,通过夹钳的操作使样品60的两端部x、y接触,并且,通过另外设置的板部63、64从两外侧无负荷地夹住样品60的其余部分。

[0269] 目视观察100次伸缩后的样品的状态,在粘合片材和被粘物之间未确认到浮起的情况评价为“G”(耐久性良好),确认到浮起的情况评价为“P”(缺乏耐久性)。将结果示于表1。

[0270] 表1

[0271] 表1

	粘合片材	粘合力[N/25mm]			图案加工性	耐久性
		初始	局部去除工序时	层叠体		
制造例 1	D 1	0.43	0.45	13.94	G	G
制造例 2	D 2	0.35	0.42	19.84	G	G
制造例 3	D 3	0.28	0.32	0.36	G	P
制造例 4	D 4	18.82	18.82	19.29	P	—
制造例 5	D 1	0.43	13.94	—	P	—
制造例 6	D 1	0.43	0.45	12.2	G	G
制造例 7	D 2	0.35	0.56	12.9	G	G

[0273] 如表1所示,关于粘合力为5N/25mm的层叠体的制造的制造例1、2、4~7中,对于在粘合力超过2N/25mm之前进行局部去除工序的制造例1、2、6、7,局部去除工序中第二区域的剥离性良好,并且,制造的层叠体显示出良好的耐久性。与此相对,制造例3中得到的层叠体的耐久性低,制造例4、5中,局部去除工序中第二区域的剥离性存在困难。

[0274] 以上,对本发明的具体例子进行了详细说明,但它们只不过是例示,并不限定权利要求书。在权利要求书记载的技术中,包含将以上例示的具体例子进行各种变形、变更而得到的技术。

[0275] 附图标记说明

[0276] 1 层叠体

[0277] 10 被粘物

[0278] 10A 表面

[0279] 20 粘合片材

[0280] 21 第一区域

[0281] 21A,21B 粘合片

[0282] 22 第二区域

- [0283] 202 基材层
- [0284] 204 粘合剂层
- [0285] 50 层叠体制造装置
- [0286] 51 粘贴机构
- [0287] 52 切割机构
- [0288] 53 剥离机构

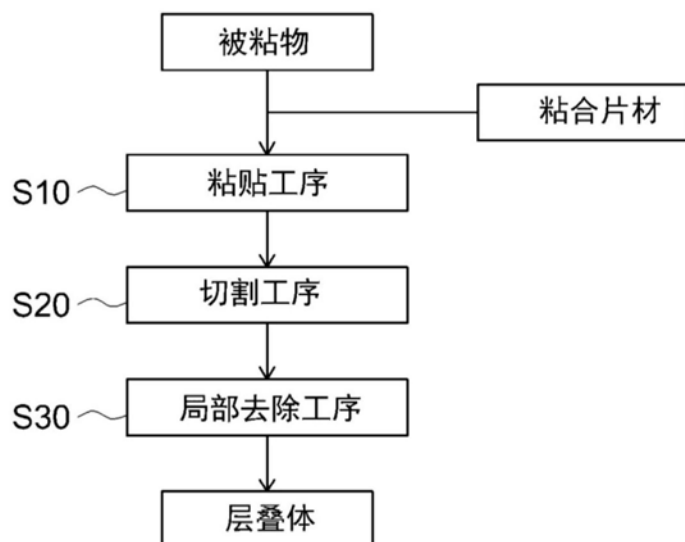


图1

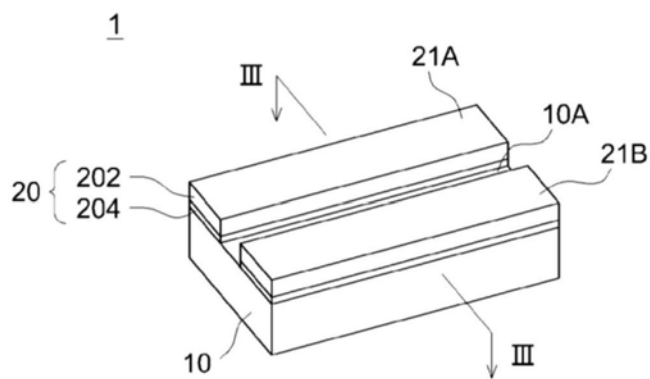


图2

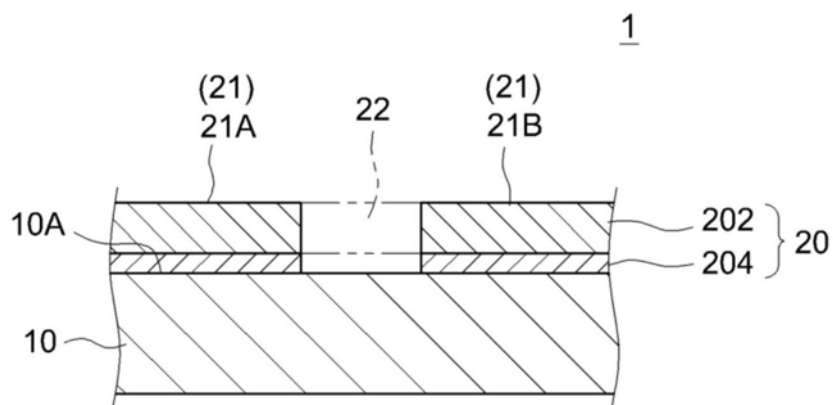


图3

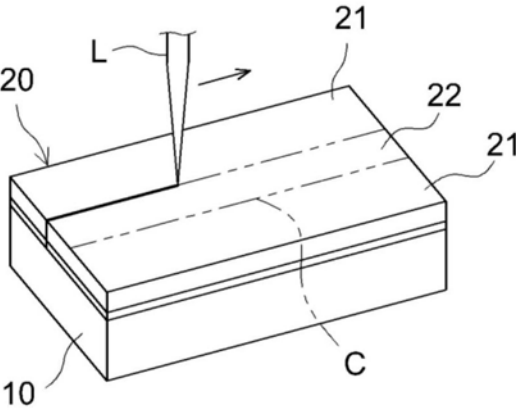


图4

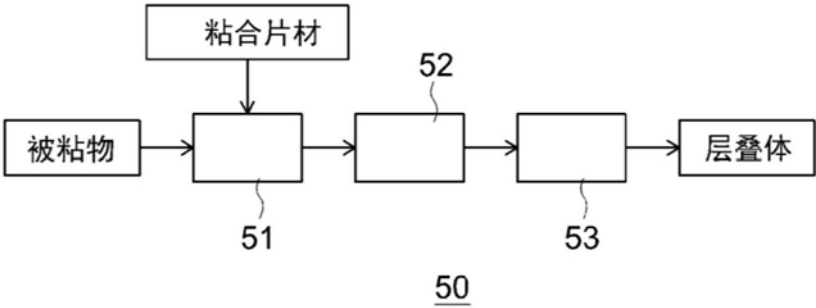


图5

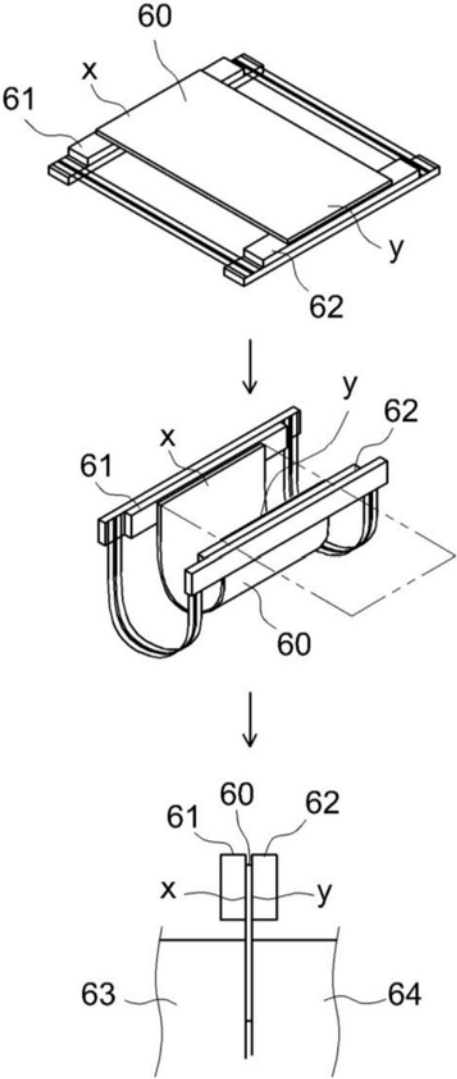


图6