



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119768482 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 04

(21) 申请号 202380055667.9

(22) 申请日 2023.07.21

(30) 优先权数据

2022-117581 2022.07.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/026815 2023.07.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/019154 JA 2024.01.25

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 山本悟士 木村智之 杉山翔平

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 王利波

(51) Int.Cl.

G09J 133/04 (2006.01)

G09J 7/38 (2006.01)

G09J 7/40 (2006.01)

G09J 11/06 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

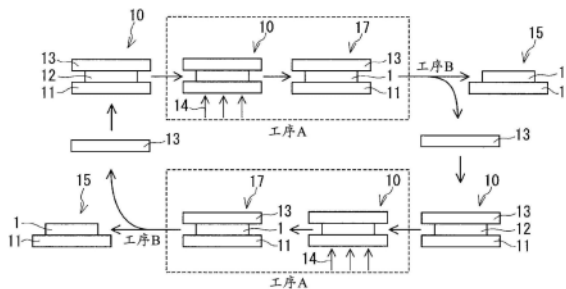
权利要求书1页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

粘合剂组合物、粘合片、带粘合片的光学膜、以及粘合片及带粘合片的光学膜的制造方法

(57) 摘要

本发明通过削减粘合片的制造所必要的剥离衬的废弃量,从而提供能够在低环境负担下制造粘合片的粘合剂组合物。本发明的粘合剂组合物是包含含有(甲基)丙烯酸类单体的单体组和/或上述单体组的部分聚合物以及光聚合引发剂的光固化型的粘合剂组合物。粘合剂组合物进一步包含抗氧化剂。粘合剂组合物的通过试验求出的剥离力PS<sub>1</sub>为1.0N/50mm以下。本发明的粘合片是由粘合剂组合物形成的。



1. 一种光固化型的粘合剂组合物,其包含含有(甲基)丙烯酸类单体的单体组和/或所述单体组的部分聚合物、以及光聚合引发剂,

所述粘合剂组合物进一步包含抗氧化剂,

所述粘合剂组合物的通过下述试验求出的剥离力 $PS_1$ 为1.0N/50mm以下,

试验:进行在照度 $2.42\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射时间10分钟的对依次包含基材片、含有所述粘合剂组合物的涂布层及具有厚度120nm的脱模层的剥离衬的层叠体照射紫外线从而由所述涂布层形成粘合片的工序A、和将所述剥离衬从所述粘合片剥离的工序B,使用在所述工序B中被剥离后的所述剥离衬重复实施所述工序A及所述工序B,对所述剥离衬进行再利用,对从未使用的状态开始计数时从所述粘合片剥离了1次后的通过所述工序B得到的所述再利用的剥离衬与经过重复实施而在所述工序A中得到的所述粘合片的剥离力 $PS_1$ 进行确定。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,

所述剥离力 $PS_1$ 为0.5N/50mm以下。

3. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,

未使用的状态的所述剥离衬与所述粘合片的剥离力 $PS_0$ 为0.01N/50mm以上。

4. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,

所述抗氧化剂包含选自受阻酚类化合物及受阻胺类化合物中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,

所述抗氧化剂的分子量为1500以下。

6. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,

所述单体组包含含羧基单体。

7. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,

溶剂的含有率为5重量%以下。

8. 一种粘合片,其是由权利要求1~7中任一项所述的粘合剂组合物形成的。

9. 根据权利要求8所述的粘合片,其厚度为5~40 $\mu\text{m}$ 。

10. 一种带粘合片的光学膜,其具备:

权利要求8所述的粘合片、和

光学膜。

11. 根据权利要求10所述的带粘合片的光学膜,其中,

所述光学膜为包含选自偏振膜及相位差膜中的至少一种的膜。

12. 一种粘合片的制造方法,该方法包括:

对依次包含基材片、含有权利要求1~7中任一项所述的粘合剂组合物的涂布层、剥离衬的层叠体照射光,由所述涂布层形成粘合片的工序A;和

将所述剥离衬从所述粘合片剥离的工序B,

使用在所述工序B中被剥离后的所述剥离衬重复实施所述工序A及所述工序B,对所述剥离衬进行再利用。

13. 一种带粘合片的光学膜的制造方法,该方法包括:

将通过权利要求12所述的制造方法形成的粘合片与光学膜层叠,形成带粘合片的光学膜。

## 粘合剂组合物、粘合片、带粘合片的光学膜、以及粘合片及带粘合片的光学膜的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘合剂组合物、粘合片、带粘合片的光学膜、以及粘合片及带粘合片的光学膜的制造方法。

### 背景技术

[0002] 以液晶显示装置及场致发光(EL)显示装置为代表的各种图像显示装置一般具备包含偏振膜等光学膜和粘合片的光学层叠体。光学层叠体中所含的光学膜间的接合、光学层叠体与图像显示面板的接合通常使用粘合片。作为粘合片,典型的是使包含丙烯酸单体、有机硅单体等的单体组通过聚合及交联发生固化而得到的片。

[0003] 专利文献1中公开了粘合片的一例。在专利文献1中,粘合片是通过将配置于两个剥离衬之间的粘合剂组合物的涂布层照射光而制作的。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第6688054号公报

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 通过固化而形成粘合片时,通常需要热、光等能量。根据利用光的方法(光固化法),与例如通过烘箱使包含粘合剂组合物及溶剂的涂布层发生热固化的方法(热固化法)相比,能够削减粘合片的形成所需的能量。然而,从减轻粘合片制造时的环境负担的观点考虑,仅着眼于涂布层的固化所需的能量是不充分的。

[0009] 为此,本发明的目的在于通过削减粘合片的制造所必要的剥离衬的废弃量,从而提供能够在低环境负担下制造粘合片的粘合剂组合物。

[0010] 解决问题的方法

[0011] 本发明提供一种光固化型的粘合剂组合物,其包含含有(甲基)丙烯酸类单体的单体组和/或上述单体组的部分聚合物、以及光聚合引发剂,

[0012] 上述粘合剂组合物进一步包含抗氧化剂,

[0013] 上述粘合剂组合物的通过下述试验求出的剥离力 $PS_1$ 为1.0N/50mm以下,

[0014] 试验:进行在照度 $2.42\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射时间10分钟的条件对依次包含基材片、含有上述粘合剂组合物的涂布层及具有厚度120nm的脱模层的剥离衬的层叠体照射紫外线从而由上述涂布层形成粘合片的工序A、和将上述剥离衬从上述粘合片剥离的工序B。使用在上述工序B中被剥离后的上述剥离衬重复实施上述工序A及上述工序B,对上述剥离衬进行再利用。对从未使用的状态开始计数时从上述粘合片剥离了1次后的通过上述工序B得到的上述再利用的剥离衬与经过重复实施而在上述工序A中得到的上述粘合片的剥离力 $PS_1$ 进行确定。

- [0015] 此外,本发明提供一种粘合片,其是由上述的粘合剂组合物形成的。
- [0016] 此外,本发明提供一种带粘合片的光学膜,其具备:
- [0017] 上述的粘合片、和
- [0018] 光学膜。
- [0019] 此外,本发明提供一种粘合片的制造方法,该方法包括:
- [0020] 对依次包含基材片、含有上述的粘合剂组合物的涂布层、剥离衬的层叠体照射光,由上述涂布层形成粘合片的工序A;和
- [0021] 将上述剥离衬从上述粘合片剥离的工序B,
- [0022] 使用在上述工序B中被剥离后的上述剥离衬重复实施上述工序A及上述工序B,对上述剥离衬进行再利用。
- [0023] 此外,本发明提供一种带粘合片的光学膜的制造方法,该方法包括:
- [0024] 将通过上述的制造方法形成的粘合片与光学膜层叠,形成带粘合片的光学膜。
- [0025] 发明的效果
- [0026] 根据本发明,能够通过削减粘合片的制造所必要的剥离衬的废弃量,从而提供能够在低环境负担下制造粘合片的粘合剂组合物。

#### 附图说明

- [0027] 图1是用于对使用了本发明的粘合剂组合物的试验方法进行说明的图。
- [0028] 图2是示意性地示出在图1的试验方法中使用的剥离衬的剖面图。
- [0029] 图3是示意性地示出本发明的粘合片的一例的剖面图。
- [0030] 图4A是用于对针对粘合片测定蠕变量的测定方法进行说明的示意图。
- [0031] 图4B是用于对针对粘合片测定蠕变量的测定方法进行说明的示意图。
- [0032] 图5是用于对本发明的粘合片的制造方法的一例进行说明的示意图。
- [0033] 图6是用于对本发明的粘合片的制造方法的一例进行说明的示意图。
- [0034] 图7是示意性地示出本发明的带粘合片的光学膜的一例的剖面图。
- [0035] 图8是示意性地示出本发明的带粘合片的光学膜的一例的剖面图。

#### 具体实施方式

- [0036] 本发明的第1方式的粘合剂组合物是包含含有(甲基)丙烯酸类单体的单体组和/或上述单体组的部分聚合物及光聚合引发剂的光固化型的粘合剂组合物,
- [0037] 上述粘合剂组合物进一步包含抗氧化剂,
- [0038] 上述粘合剂组合物的通过下述试验求出的剥离力 $PS_1$ 为1.0N/50mm以下。
- [0039] 试验:进行工序A和工序B,上述工序A在照度 $2.42\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射时间10分钟的条件对依次包含基材片、含有上述粘合剂组合物的涂布层及具有厚度120nm的脱模层的剥离衬的层叠体照射紫外线,由上述涂布层形成粘合片,上述工序B将上述剥离衬从上述粘合片剥离。使用在上述工序B中被剥离后的上述剥离衬重复实施上述工序A及上述工序B,对上述剥离衬进行再利用。对从未使用的状态开始计数时从上述粘合片剥离了1次后的通过上述工序B得到的上述再利用的剥离衬与经过重复实施而在上述工序A中得到的上述粘合片的剥离力 $PS_1$ 进行确定。

[0040] 在本发明的第2方式中,例如,在第1方式的粘合剂组合物中,上述剥离力 $PS_1$ 为0.5N/50mm以下。

[0041] 在本发明的第3方式中,例如,在第1或第2方式的粘合剂组合物中,未使用的状态的上述剥离衬与上述粘合片的剥离力 $PS_0$ 为0.01N/50mm以上。

[0042] 在本发明的第4方式中,例如,在第1~第3方式中的任一方式的粘合剂组合物中,上述抗氧剂包含选自受阻酚类化合物及受阻胺类化合物中的至少一种。

[0043] 在本发明的第5方式中,例如,在第1~第4方式中的任一方式的粘合剂组合物中,上述抗氧剂的分子量为1500以下。

[0044] 在本发明的第6方式中,例如,在第1~第5方式中的任一方式的粘合剂组合物中,上述单体组包含含羧基单体。

[0045] 在本发明的第7方式中,例如,在第1~第6方式中的任一方式的粘合剂组合物中,溶剂的含有率为5重量%以下。

[0046] 本发明的第8方式的粘合片由第1~第7方式中的任一方式的粘合剂组合物形成。

[0047] 在本发明的第9方式中,例如,第8方式的粘合片的厚度为5~40 $\mu\text{m}$ 。

[0048] 本发明的第10方式的带粘合片的光学膜具备:

[0049] 第8或第9方式的粘合片、和

[0050] 光学膜。

[0051] 在本发明的第11方式中,例如,在第10方式的带粘合片的光学膜中,上述光学膜是包含选自偏振膜及相位差膜中的至少一种的膜。

[0052] 本发明的第12方式的粘合片的制造方法包括:

[0053] 对依次包含基材片、含有第1~第7方式中的任一方式的粘合剂组合物的涂布层、剥离衬的层叠体照射光,由上述涂布层形成粘合片的工序A;和

[0054] 将上述剥离衬从上述粘合片剥离的工序B,

[0055] 使用在上述工序B中被剥离后的上述剥离衬重复实施上述工序A及上述工序B,对上述剥离衬进行再利用。

[0056] 本发明的第13方式的带粘合片的光学膜的制造方法包括:

[0057] 将通过第12方式的制造方法形成的粘合片与光学膜层叠,形成带粘合片的光学膜。

[0058] 以下,对本发明详细地进行说明,但本发明不限于以下的实施方式,在不脱离本发明的主旨的范围内,可以任意地进行变形而实施。

[0059] 本发明人等想到了通过对剥离后本要立即废弃的剥离衬进行再利用,从而进一步减轻粘合片的制造工艺中的环境负担,并基于该想法进行了研究,完成了本发明。

[0060] [粘合剂组合物的实施方式]

[0061] 本实施方式的粘合剂组合物包含含有(甲基)丙烯酸类单体的单体组和/或该单体组的部分聚合物、以及光聚合引发剂。粘合剂组合物进一步包含抗氧剂。粘合剂组合物是通过光的照射而发生固化的光固化型的粘合剂组合物。在本说明书中,有时将光固化型的粘合剂组合物称为光固化性组合物。

[0062] 在本发明的一个方式中,粘合剂组合物的通过下述试验求出的剥离力 $PS_1$ 为1.0N/50mm以下。

[0063] 试验:进行工序A和工序B,上述工序A在照度 $2.42\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射时间10分钟的条件对依次包含基材片、含有粘合剂组合物的涂布层及具有厚度120nm的脱模层的剥离衬的层叠体照射紫外线,由涂布层形成粘合片,上述工序B将剥离衬从粘合片剥离。使用在工序B中被剥离后的剥离衬重复实施工序A及工序B,对剥离衬进行再利用。对从未使用的状态开始计数时从粘合片剥离了1次后的通过工序B得到的再利用的剥离衬与经过重复实施而在工序A中得到的粘合片的剥离力 $PS_1$ 进行确定。将适于该试验的剥离衬的制作法的一例记载于实施例一栏。

[0064] 以下,参照图1对上述的试验方法详细地进行说明。首先,制作依次包含基材片11、涂布层12及剥离衬13的第1层叠体10。涂布层12通过涂布粘合剂组合物而形成。剥离衬13以使脱模层132(参照图2)与涂布层12相接的方式进行配置。只要基材片11与由涂布层12形成的粘合片1的剥离力大于剥离衬13与该粘合片1的剥离力即可,没有特别限定。基材片11的详细情况在后面叙述。

[0065] 如图2所示,剥离衬13具备衬基材131和形成于衬基材131的一面的脱模层132。衬基材131例如为聚酯膜(Lumirror XD500P、厚度 $75\mu\text{m}$ )。脱模层132是包含有机硅类脱模剂作为主成分的脱模剂组合物的固化层。剥离衬13以使脱模层132成为涂布层12侧的方式使用。

[0066] 第1层叠体10例如可以通过在基材片11(或剥离衬13)上形成涂布层12、并在所形成的涂布层12上配置剥离衬13(或基材片11)而形成。另外,可以使粘合剂组合物流入下述空间的方式进行涂布而形成第1层叠体10,所述空间是以相互的主面相面对的方式保持为给定间隔的基材片11及剥离衬13之间的空间。涂布层12的厚度典型地为 $20\mu\text{m}$ 。

[0067] 接下来,对第1层叠体10照射光(紫外线)14,由涂布层12形成粘合片1(工序A)。如上所述,在照度 $2.42\text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射时间10分钟的条件对第1层叠体10照射光14。典型地,光14的照射从基材片11的一侧实施。形成的粘合片1被基材片11及剥离衬13夹持而构成第2层叠体17的一部分,直到剥离衬13被剥离为止。

[0068] 接下来,将剥离衬13从粘合片1剥离(工序B)。使用在工序B中被剥离后的剥离衬13而重复实施工序A及工序B。由此,对剥离衬13进行再利用。使用被剥离后的剥离衬13的工序A通过形成依次包含基材片11、涂布层12及被剥离的剥离衬13的第1层叠体10、并对形成的第1层叠体10照射光14而实施。

[0069] 接下来,对从未使用的状态开始计数时从粘合片1剥离了1次后的剥离衬13与粘合片1的剥离力 $PS_1$ 进行确定。详细而言,剥离力 $PS_1$ 可通过下述方法来实施。首先,使用未使用的状态的剥离衬13实施1次的工序A及工序B。可以使用通过工序B得到的再利用的剥离衬13而进一步实施第2次工序A,得到第2层叠体17。将第2层叠体17切出宽度50mm而制作试验片,实施从所制作的试验片仅将剥离衬13剥离的 $180^\circ$ 剥离试验,对剥离力 $PS_1$ 进行评价。剥离试验在形成粘合片1后经过了0.5~1小时左右的时间后实施。从粘合片1的形成起至实施剥离试验为止,将第2层叠体17及试验片置于 $23^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 的大气氛围。剥离试验的剥离速度设为300mm/分,试验温度设为 $23^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 。在第2层叠体17的宽度不满足50mm的情况下,可以将原宽度下的测定值换算成宽度50mm时的值。在能够辨别涂布层12的形成方向的情况下,可以将相对于该方向即MD在面内垂直的TD确定为试验片的宽度方向。在基材片11及剥离衬13为长条状的情况下,可以将其宽度方向作为试验片的宽度方向。

[0070] 剥离力 $PS_1$ 例如为 $0.9\text{N}/50\text{mm}$ 以下,可以为 $0.8\text{N}/50\text{mm}$ 以下、 $0.7\text{N}/50\text{mm}$ 以下、 $0.6\text{N}/$

50mm以下、0.5N/50mm以下、0.4N/50mm以下、0.3N/50mm以下、0.2N/50mm以下,进而可以为0.15N/50mm以下。剥离力 $PS_1$ 的下限例如为0.01N/50mm以上,可以为0.03N/50mm以上、0.05N/50mm以上、0.08N/50mm以上,进而可以为0.1N/50mm以上。

[0071] 特别地,对于本实施方式的粘合剂组合物而言,从未使用的状态开始计数,从粘合片1剥离了n次后的剥离衬13与粘合片1的剥离力 $PS_n$  (n是与剥离数相对应的0以上的整数;n=0时为未使用的状态的剥离力 $PS_0$ ) 优选为1.0N/50mm以下。剥离力 $PS_n$ 可以通过使用上述的剥离衬13实施n次的工序A及工序B,并使用进一步实施第(n+1)次工序A而形成的第2层叠体17进行上述的剥离试验而进行评价。

[0072] 作为一例,未使用的状态的剥离衬13与粘合片1的剥离力 $PS_0$ 例如为1.0N/50mm以下,可以为0.5N/50mm以下、0.2N/50mm以下、0.15N/50mm以下、0.12N/50mm以下、0.1N/50mm以下、0.08N/50mm以下,进而可以为0.05N/50mm以下。剥离力 $PS_0$ 可以为0.01N/50mm以上,也可以为0.02N/50mm以上,进而可以为0.03N/50mm以上。

[0073] 剥离力 $PS_1$ 相对于上述的剥离力 $PS_0$ 之比 $PS_1/PS_0$ 可以为10以下,也可以为8以下、6以下,进而可以为5以下。比 $PS_1/PS_0$ 的下限例如为1.1以上,可以为2.0以上。

[0074] 如上所述,本实施方式的粘合剂组合物包含含有(甲基)丙烯酸类单体的单体组和/或该单体组的部分聚合物。粘合剂组合物中的(甲基)丙烯酸类成分、即(甲基)丙烯酸类单体及其部分聚合物的含有率可以为50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上,进而可以为80重量%以上,在该情况下,可以形成以(甲基)丙烯酸聚合物及其交联物作为主成分的丙烯酸类的粘合片。在本说明书中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸及甲基丙烯酸。(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

[0075] (甲基)丙烯酸类单体的例子为在侧链具有碳原子数1~20的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。烷基的碳原子数可以为7以下、6以下、5以下,进而可以为4以下。烷基可以为直链状,也可以具有支链。(甲基)丙烯酸烷基酯的例子为(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)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异己酯、(甲基)丙烯酸异庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯((甲基)丙烯酸月桂酯)、(甲基)丙烯酸正十三烷基酯、(甲基)丙烯酸正十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯及(甲基)丙烯酸十八烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯可以为(甲基)丙烯酸正丁酯。

[0076] 单体组中的(甲基)丙烯酸烷基酯的含有率例如可以为40重量%以上、50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、85重量%以上、90重量%以上,进而可以为95重量%以上。需要说明的是,计算含有率时,将部分聚合物的重量换算成以聚合前的各单体计的重量。

[0077] 单体组可以包含含羧基单体。含羧基单体可以为(甲基)丙烯酸类单体,换言之,(甲基)丙烯酸类单体可以包含含羧基单体。含羧基单体的例子为(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸及巴豆酸。单体组中的含羧基单体的含有率例如可以为10重量%以下、9重量%以下、8重量%以下、7重量%以下、6重

量%以下、5.5重量%以下,进而可以为5重量%以下。含有率的下限例如为0.1重量%以上,可以为0.5重量%以上,进而可以为1重量%以上。单体组也可以不包含含羧基单体。

[0078] 单体组可以包含含羟基单体。含羟基单体可以为(甲基)丙烯酸类单体,换言之,(甲基)丙烯酸类单体可以包含含羟基单体。含羟基单体可以有助于粘合片的凝聚力提高。含羟基单体的例子为(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、(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-羟基月桂酯及丙烯酸(4-羟基甲基环己基)甲酯。含羟基单体优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯。单体组中的含羟基单体的含有率例如为10重量%以下,可以为5重量%以下、4重量%以下、3重量%以下、2重量%以下、1重量%以下、0.8重量%以下、0.5重量%以下、0.3重量%以下、0.2重量%以下,进而可以为0.1重量%以下。含有率的下限例如可以为0.01重量%以上、0.03重量%以上,进而可以为0.05重量%以上。单体组也可以不包含含羟基单体。

[0079] 在粘合剂组合物中,可以以部分聚合物的形式包含上述的各单体。部分聚合物可以是均聚物及共聚物中的任意聚合物。部分聚合物可以通过使粘合剂组合物的粘度适度增大从而有助于涂布层的稳定形成。

[0080] 如上所述,粘合剂组合物进一步包含光聚合引发剂。光聚合引发剂的例子为会通过波长比波长450nm短的可见光和/或紫外线而产生自由基的光自由基产生剂。

[0081] 光聚合引发剂的例子为苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚、安息香双甲醚等苯偶姻醚类;苯甲醚甲基醚等取代苯偶姻醚;2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等取代苯乙酮;1-羟基环己基苯基酮等 $\alpha$ -羟基烷基苯基酮;2-甲基-2-羟基苯丙酮等取代 $\alpha$ -醇酮;2-萘磺酰氯等芳香族磺酰氯;1-苯基-1,1-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)-脞等光活性脞;二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酰化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮等二苯甲酮类化合物;噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮等噻吨酮类化合物;2,4,6-三氯-均三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(对甲苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-胡椒基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-苯乙炔基-均三嗪、2-(萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基-萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2,4-三氯甲基-(胡椒基)-6-三嗪、2,4-三氯甲基-(4'-甲氧基苯乙烯基)-6-三嗪等三嗪类化合物;1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)-,2-(0-苯甲酰基脞)],0-(乙酰基)-N-(1-苯基-2-氧代-2-(4'-甲氧基-萘基)乙叉)羟胺等脞酯类化合物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等膦类化合物;9,10-菲醌、樟脑醌、乙基蒽醌等醌类化合物;硼酸酯类化合物;咪唑类化合物;咪唑类化合物;以及二茂钛类化合物。粘合剂组合物可以包含一种或两种以上的光聚合引发剂。

[0082] 相对于单体组及其部分聚合物的合计100重量份,粘合剂组合物中的光聚合引发剂的配合量例如为0.02~10重量份,也可以为0.05~5重量份。

[0083] 如上所述,粘合剂组合物进一步包含抗氧剂。抗氧剂是适于将上述的剥离力 $PS_1$ 调整为较小的值的成分。详细而言,在上述试验的工序A中,通过光14的照射而在剥离衬13与粘合片1之间产生化学性键合,其一部分、或是由于键合的分解而形成的官能团有时在粘合

片1剥离后仍残留于剥离衬13的表面。由此,在工序A实施后,存在剥离衬13相对于粘合片1的剥离力与实施前相比增大的倾向。根据抗氧剂,存在能够抑制在剥离衬13与粘合片1之间产生化学性键合的倾向。此外,根据抗氧剂,存在无论粘合片的制造条件(光的照射时间等)如何均能够抑制剥离衬的表面被粘合片1的材料污染的倾向。

[0084] 作为抗氧剂,可举出酚类化合物(特别是受阻酚类化合物)、胺类化合物(特别是受阻胺类化合物)、磷类化合物等。优选抗氧剂包含选自受阻酚类化合物及受阻胺类化合物中的至少一种,特别优选包含受阻酚类化合物。抗氧剂中所含的化合物也可以包含硫原子。粘合剂组合物可以包含一种或两种以上的抗氧剂。

[0085] 作为受阻酚类化合物,例如可举出:二丁基羟基甲苯(BHT)、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](BASF制“Irganox 1010”)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(BASF制“Irganox 1076”)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯(BASF制“Irganox 1135”)、3,3',3'',5,5',5''六叔丁基-a,a',a''-(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚(BASF制“Irganox 1330”)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(BASF制“Irganox3114”)、异氰脲酸三[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基乙基]酯(BASF制“Irganox 3125”)、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](ADEKA制“ADEKA STAB A0-60”)、3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(ADEKA制“ADEKA STAB A0-80”)、丙烯酸2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯酯(住友化学制“SUMILIZER GS”)、丙烯酸2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯酯(住友化学制“SUMILIZER GM”)、2,2'-二甲基-2,2'-(2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二基)二丙烷-1,1'-二基=双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](住友化学制“SUMILIZER GA-80”)、1,3,5-三(3-羟基-4-叔丁基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(Sitech制“Cyanox 1790”)等。受阻酚类化合物优选为Irganox 1010、Irganox 1135,更优选为Irganox 1135。

[0086] 作为受阻胺类化合物,可举出:癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(BASF公司制“Tinuvin123”)、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-52”)、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-57”)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四甲酯1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇 $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷-3,9-二乙醇(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-63P”)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四甲酯2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇 $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷-3,9-二乙醇(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-68”)、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-72”)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-77Y”)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-77G”)、碳酸双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-81”)、甲基丙烯酸1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-82”)、甲基丙烯酸2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-87”)、SONGLIGHT1190(SONGWON公司制)、SONGLIGHT1230(SONGWON公司制)、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(SONGWON公司制“SONGLIGHT2920”)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(SONGWON公司制

“SONGLIGHT7700”)、聚(4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇-邻-1,4-丁二酸)(BASF公司制“Uvinul5062H”)、Uvinul5050H(BASF公司制)、N,N'-二甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺(BASF公司制“Uvinul4050H”)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(BASF公司制“Uvinul4077H”)等。受阻胺类化合物优选为ADEKA STAB LA-52。

[0087] 作为磷类化合物,可举出:亚磷酸三辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十三烷基)酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸苯基二异辛酯、亚磷酸苯基二异癸酯、亚磷酸苯基二(十三烷基)酯、亚磷酸二苯基异辛酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸二苯基十三烷基酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(丁氧基乙基)酯、四(十三烷基)-4,4'-丁叉双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)-二亚磷酸酯、4,4'-异丙叉-二苯酚烷基亚磷酸酯(其中,烷基的碳原子数为12~15左右)、4,4'-异丙叉双(2-叔丁基苯酚)·二(壬基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三(联苯)酯、四(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羟基苯基)丁烷二亚磷酸酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)亚磷酸酯、氢化-4,4'-异丙叉二苯酚多亚磷酸酯、双(辛基苯基)·双[4,4'-丁叉双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)]·1,6-己二醇二亚磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、三[4,4'-异丙叉双(2-叔丁基苯酚)]亚磷酸酯、三(1,3-二硬脂酰氧基异丙基)亚磷酸酯、9,10-二氢-9-磷杂菲-10-氧化物、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基·4,4'-异丙叉二苯酚·季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双酚-A-季戊四醇二亚磷酸酯等。

[0088] 就抗氧剂而言,优选分子量小。根据分子量小的抗氧剂,容易将上述的剥离力 $PS_1$ 调整为更小的值。需要说明的是,出于分子量小的原因,抗氧剂优选在常温(25℃)下为液体。抗氧剂的分子量例如为1500以下,可以为1000以下、800以下、500以下,进而可以为400以下。抗氧剂的分子量的下限没有特别限定,例如为100以上,可以为200以上,进而可以为300以上。

[0089] 相对于单体组及其部分聚合物的合计100重量份,抗氧剂的配合量例如为0.01重量份以上,可以为0.05重量份以上、0.1重量份以上,进而可以为0.3重量份以上。抗氧剂的配合量的上限例如为5重量份以下,可以为3重量份以下、2重量份以下、1重量份以下,进而可以为0.5重量份以下。

[0090] 粘合剂组合物可以包含交联剂。交联剂的例子为在1分子中具有两个以上聚合性官能团的多官能单体。多官能单体可以为(甲基)丙烯酸类单体。多官能单体的例子为在1分子中具有两个以上C=C键的单体、以及在1分子中具有一个以上C=C键、和一个以上环氧基、氮丙啶基、噁唑啉基、胍基、羟甲基等聚合性官能团的单体。多官能单体优选为在1分子中具有两个以上C=C键的单体。

[0091] 交联剂的例子为:(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、1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯(NDDA)、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)丙烯酸酯等多官能丙烯酸酯(多元醇与(甲基)丙烯酸形成的酯化合物等);(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、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(甲基)丙烯酸酯、己基二(甲基)丙烯酸酯。多官能单体优选为多官能丙烯酸酯,更优选为三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0092] 交联剂的配合量根据分子量、官能团数等而不同,相对于单体组及其部分聚合物的合计100重量份,例如为5重量份以下,可以为3重量份以下、2重量份以下、1重量份以下,进而可以为0.5重量份以下。配合量的下限例如为0.01重量份以上,进而可以为0.05重量份以上。

[0093] 粘合剂组合物也可以包含除上述以外的添加剂。添加剂的例子为链转移剂、硅烷偶联剂、粘度调整剂、增粘剂、增塑剂、软化剂、抗老化剂、填充剂、着色剂、表面活性剂、抗静电剂及紫外线吸收剂。

[0094] 粘合剂组合物中的溶剂的含有率例如为5重量%以下,可以为4重量%以下、3重量%以下、2重量%以下、1重量%以下,进而可以为0.5重量%以下。粘合剂组合物可以实质上不包含溶剂。实质上不包含溶剂是指,允许以例如0.1重量%以下、优选0.05重量%以下、更优选0.01重量%以下的含有率包含来自添加剂等的溶剂等。

[0095] 粘合剂组合物的粘度优选为5~100泊。具有上述范围的粘度的粘合剂组合物特别适于涂布层的形成。

[0096] [粘合片的实施方式]

[0097] 将本实施方式的粘合片1的一例示于图3。粘合片1是由上述的粘合剂组合物形成的。在粘合片1上可以层叠有其制作时使用的基材片、剥离衬。

[0098] 粘合片1中的单体组的聚合率优选为90%以上。聚合率可以为95%以上、98%以上,进而可以为99%以上。

[0099] 粘合片1的凝胶分率例如为50%以上,可以为75%以上、80%以上,进而可以为85%以上。

[0100] 粘合片1的蠕变量例如为180 $\mu\text{m}$ 以下,可以为160 $\mu\text{m}$ 以下。蠕变量的下限例如为5 $\mu\text{m}$ 以上,可以为10 $\mu\text{m}$ 以上。

[0101] 粘合片1的蠕变量可以如下所述地进行评价(参照图4A及图4B)。首先,将作为评价对象的粘合片1与支撑膜51的层叠体切出10mm $\times$ 50mm的长条状而制成试验片52。支撑膜51是出于下述目的而配置的:抑制在试验时被施加负载的粘合片1中的该负载施加部分的变形,由此以更高的精度对蠕变量进行测定。支撑膜51例如可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜等树脂膜。支撑膜51可以是光学膜、或包含光学膜的层叠体。支撑膜51的厚度只要是本身不会因上述负载而变形的厚度即可,例如为20~200 $\mu\text{m}$ 。接下来,如图4A及图4B所示,对于纵10mm $\times$ 横10mm的接合面,利用粘合片1将试验片52粘贴于不锈钢制试验板53的表面。需要说明的是,图4B是图4A的截面B-B。试验片52向试验板53的粘贴以不使气泡混入试验板53与粘合片1之间的方式实施。另外,在粘贴后,在50 $^{\circ}\text{C}$ 及5个大气压(绝对压力)的高压釜内收纳15分钟,以使试验板53与粘合片1的接合均质化。接下来,将试验板53及试验片52以使试验板53成为上方的方式垂直地保持,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛中至少放置5分钟后,在将试验板53固定的状态下,在试验片52的下端中央固定质量500g的砝码,向铅直下方施加500gf的负载54。测定从开始施加负载54起3600秒钟后的时刻的粘合片1相对于试验板53的蠕变量(偏移量),将其作为砝码的落下量。砝码的落下量的测定可以使用激光位移计。

[0102] 粘合片1的厚度例如为2~70 $\mu\text{m}$ ,可以为2~50 $\mu\text{m}$ 、5~40 $\mu\text{m}$ 、10~30 $\mu\text{m}$ 、10~25 $\mu\text{m}$ ,进而可以为10~20 $\mu\text{m}$ 。

[0103] 粘合片1例如可以使用粘合剂组合物、通过与上述的针对用于求出剥离力 $PS_1$ 的试验进行了说明的方法同样的方法来制作。详细而言,如图1所示,首先,对依次包含基材片11、含有粘合剂组合物的涂布层12及剥离衬13的第1层叠体10照射光14,由涂布层12形成粘合片1(工序A)。典型地,光14的照射从基材片11的一侧实施。光14透过基材片11而到达涂布层12,使涂布层12固化。但光14的照射也可以从剥离衬13的一侧实施,还可以从剥离衬13及基材片11这两侧实施。形成的粘合片1被基材片11及剥离衬13夹持而构成第2层叠体17的一部分,直到剥离衬13被剥离为止。工序A后,将剥离衬13从粘合片1剥离(工序B)。在图1的方法中,使用在工序B中被剥离后的剥离衬13而重复实施工序A及工序B。由此,对剥离衬13进行再利用。使用了被剥离后的剥离衬13的工序A通过形成依次包含基材片11、涂布层12及被剥离的剥离衬13的第1层叠体10、并对形成的第1层叠体10照射光14而实施。

[0104] 如上所述,本实施方式的粘合剂组合物的上述的剥离力 $PS_1$ 为1.0N/50mm以下。根据这样的粘合剂组合物,存在即使在制造粘合片1时使用在工序B中被剥离后的剥离衬13重复实施工序A及工序B的情况下,也能够抑制剥离衬13相对于粘合片1的剥离力增加的倾向。由于能够对剥离衬13进行重复利用,因此能够削减剥离衬13的废弃量,能够在低环境负担下制造粘合片1。

[0105] <工序A>

[0106] (剥离衬)

[0107] 剥离衬13的衬基材的例子为树脂膜。在衬基材中可以包含的树脂的例子为聚对苯二甲酸乙二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯、乙酸酯树脂、聚醚砜、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚烯烃、(甲基)丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚芳酯、以及聚苯硫醚。树脂优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯。

[0108] 剥离衬13可以具有对工序A中照射的光14的透射性,也可以具有对与基材片11相同程度的光14的透射性。

[0109] 剥离衬13的厚度例如为10~200 $\mu\text{m}$ ,可以为25~150 $\mu\text{m}$ 。

[0110] 剥离衬13可以具备除衬基材以外的层。剥离衬13也可以具备脱模层。图2的剥离衬13具备衬基材131、和形成于衬基材131的一面的脱模层132。图2的剥离衬13可以以使脱模层132成为涂布层12一侧的方式使用。

[0111] 典型地,脱模层132为包含脱模剂的脱模剂组合物的固化层。脱模剂可以使用有机硅类脱模剂、氟类脱模剂、长链烷基类脱模剂、脂肪酸酰胺类脱模剂、二氧化硅粉等各种脱模剂。剥离衬13可以具备包含有机硅类脱模剂作为主成分的脱模剂组合物的固化层(以下,“有机硅脱模层”)。有机硅脱模层对于相对于粘合片1的密合性及剥离性的兼顾而言是特别适宜的。需要说明的是,在本说明书中,主成分是指含有率最大的成分。

[0112] 有机硅类脱模剂例如为加成反应型、缩合反应型、紫外线固化型、电子束固化型、无溶剂型等各种固化型有机硅材料,优选为加成反应固化型有机硅材料。加成反应固化型有机硅材料特别适于形成兼顾相对于粘合片1的密合性及剥离性的脱模层。固化型有机硅材料可以通过接枝聚合等将反应性有机硅导入氨基甲酸酯、环氧、醇酸树脂等有机树脂而得到的有机硅改性树脂。

[0113] 加成反应固化型有机硅材料的例子为在分子内具有乙烯基或烯基(alkenyl group)的聚有机硅氧烷。加成反应固化型有机硅材料也可以不具有氢化甲硅烷基。烯基的例子为3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基、6-庚烯基、7-辛烯基、8-壬烯基、9-癸烯基、10-十一碳烯基及11-十二碳烯基。聚有机硅氧烷的例子为聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷及聚甲基乙基硅氧烷等聚烷基烷基硅氧烷、聚烷基芳基硅氧烷、以及聚(二甲基硅氧烷-二乙基硅氧烷)等多种含Si原子单体的共聚物。聚有机硅氧烷优选为聚二甲基硅氧烷。

[0114] 包含有机硅类脱模剂作为主成分的脱模剂组合物(以下,“有机硅脱模剂组合物”)通常包含交联剂。交联剂的例子为具有氢化甲硅烷基的聚有机硅氧烷。交联剂可以在一分子中具有两个以上的氢化甲硅烷基。

[0115] 有机硅脱模剂组合物也可以包含固化催化剂。固化催化剂的例子为铂类催化剂。铂类催化剂的例子为氯铂酸、铂的烯烃络合物、氯铂酸的烯烃络合物。相对于组合物的全部固体成分,铂类催化剂的用量例如为10~1000ppm(重量基准、以铂换算)。

[0116] 有机硅脱模剂组合物也可以包含添加剂。添加剂的例子为剥离控制剂及密合性改善剂。剥离控制剂的例子为未反应性的有机硅树脂,更具体的例子为八甲基环四硅氧烷等有机硅氧烷及MQ树脂。相对于组合物的全部固体成分,剥离控制剂及密合性改善剂的用量以合计计例如为1~30重量%。添加剂的其它例子为填充剂、抗静电剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、增塑剂及着色剂。相对于组合物的全部固体成分,其它添加剂的用量以合计计例如为10重量%以下。

[0117] 有机硅脱模剂组合物也可以包含有机溶剂。有机溶剂的例子为环己烷、正己烷、正庚烷等烃类溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族类溶剂;乙酸乙酯、乙酸甲基等酯类溶剂;丙酮、甲乙酮等酮类溶剂;甲醇、乙醇、丁醇等醇类溶剂。也可以包含两种以上有机溶剂。有机溶剂的用量优选为有机硅脱模剂组合物的80~99.9重量%。

[0118] 脱模层132例如可以通过对在衬基材131上形成的包含脱模剂组合物的涂布膜进行加热及干燥而形成。脱模剂组合物的涂布可以采用辊涂、辊舐涂布、凹版涂布、反向涂布、辊刷、喷涂、浸渍辊涂、棒涂、刮涂、气刀涂布、淋涂、模唇涂布、模涂等各种涂布方法。加热及干燥例如可以采用热风干燥。加热温度及时间根据衬基材的耐热性而不同,通常为80~150℃及10秒钟~10分钟左右。根据需要,也可以将紫外线等活性能量射线的照射组合使用。

[0119] 脱模层132的厚度例如为10~300nm。厚度的上限可以为200nm以下、150nm以下、120nm以下、110nm以下、100nm以下、小于100nm、90nm以下、80nm以下、70nm以下、小于70nm,进而可以为65nm以下。厚度的下限可以为15nm以上、20nm以上、25nm以上、30nm以上、35nm以上、40nm以上、45nm以上,进而可以为50nm以上。脱模层132的厚度可以为110nm以下,换言之,剥离衬13可以在涂布层12一侧的面具备脱模层132,且脱模层132的厚度为110nm以下。

[0120] 剥离衬13可以为单片状,也可以为长条状。

[0121] (基材片)

[0122] 基材片11的例子为树脂膜。基材片11中所含的树脂的例子与在衬基材中可能包含的树脂的例子相同。

[0123] 对于基材片11而言,优选对在工序A中照射的光14的透射性优异。

[0124] 基材片11的厚度例如为10~200 $\mu\text{m}$ ,可以为25~150 $\mu\text{m}$ 。

[0125] 基材片11可以在涂布层12一侧的面具备脱模层。基材片11可以具备的脱模层及其

制法的例子与剥离衬13可以具备的脱模层及其制法的例子相同。可以在剥离衬13及基材片11这两者具备脱模层。在该情况下,两者的脱模层可以由包含相同脱模剂作为主成分的脱模剂组合物形成。另外,两者的脱模层的厚度也可以不同,例如,基材片11所具备的脱模层可以更厚。

[0126] 基材片11通常可以选择相比于剥离衬13而言,与粘合片1的剥离力更大的片。

[0127] 基材片11可以为单片状,也可以为长条状。

[0128] (第1层叠体及其形成)

[0129] 第1层叠体10也可以包含除基材片11、涂布层12及剥离衬13以外的另外的层。上述另外的层可以配置于基材片11和/或剥离衬13的与涂布层12侧相反的一侧。涂布层12优选与基材片11及剥离衬13相接。

[0130] 第1层叠体10例如可以通过在基材片11(或剥离衬13)上形成涂布层12、并在形成的涂布层12上配置剥离衬13(或基材片11)而形成。另外,可以以使粘合剂组合物流入下述空间的方式进行涂布而形成第1层叠体10,所述空间是以相互的主面相面对的方式保持着给定间隔的基材片11及剥离衬13之间的空间。剥离后的剥离衬13可以以使在即将剥离之前的工序A中位于涂布层12一侧的面、例如脱模层132一侧的面再次成为涂布层12一侧的方式使用。

[0131] 涂布层12的形成可以采用辊涂、辊舐涂布、凹版涂布、反向涂布、辊刷、喷涂、浸渍辊涂、棒涂、刮涂、气刀涂布、淋涂、模唇涂布、模涂等各种涂布方法。

[0132] 涂布层12的厚度可以根据目标的粘合片1的厚度而进行调整,例如为5~100 $\mu\text{m}$ ,可以为5~50 $\mu\text{m}$ 、5~25 $\mu\text{m}$ ,进而可以为5~20 $\mu\text{m}$ 。

[0133] 第1层叠体10可以包含长条状的基材片11、长条状的涂布层12及长条状的剥离衬13,换言之,可以为长条状。长条状的第1层叠体10例如可以一边运送从卷绕体连续放出的基材片11及剥离衬13一边在两者间形成涂布层12而得到。

[0134] (光的照射)

[0135] 对第1层叠体10照射的光14例如为具有比波长450nm短的波长的可见光或紫外线。光14可以包含与粘合剂组合物所包含的光聚合引发剂的吸收波长相同区域的波长的光。可以照射通过滤光器等将波长300nm以下的短波长光截止而得到的光14,将短波长光截止适于抑制由光14导致的基材片11的劣化。光14的光源例如为具备紫外线照射灯的光照装置。紫外线照射灯的例子为紫外光LED、低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、氙灯、微波激发水银灯、黑光灯、化学灯、杀菌灯、低压放电水银灯、准分子激光。也可以将两种以上紫外线照射灯组合。

[0136] 光14的照射可以是连续性的,也可以是间断性的。

[0137] 光14的照度例如为1~20 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 。光14的照射时间例如为5分钟~5小时。光14对于第1层叠体10的累积光量例如为100~5000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0138] <工序B>

[0139] 在工序B中,将剥离衬13从固化后的第2层叠体17剥离。第2层叠体17依次包含基材片11、粘合片1及剥离衬13。通过上述剥离,从而得到剥离衬13、和包含基材片11及粘合片1的第3层叠体15。

[0140] 剥离衬13与粘合片1的剥离力小于例如基材片11与粘合片1的剥离力。基材片11相

对于粘合片1的剥离力例如为0.1~10N/50mm,可以为1~8N/50mm、2~7N/50mm,进而可以为3~5N/50mm。

[0141] 将剥离衬13剥离并再用于粘合片1的制造的次数没有特别限制,例如可以为3次以上、5次以上,进而可以为7次以上。

[0142] 对于剥离后的剥离衬13,可以在进行卷取而制成卷绕体之后进行再利用。

[0143] 接下来,参照图5对粘合片1的制造方法的另一例进行说明。在该例子中,相对于从卷绕体31连续放出的长条状的基材片11的一面,通过涂布装置32而形成粘合剂组合物的涂布层12。接下来,在涂布层12上配置从卷绕体33连续放出的长条状的剥离衬13,形成长条状的第1层叠体10。接下来,从光照装置34对第1层叠体10照射光14,形成长条状的粘合片1。接下来,将剥离衬13从包含粘合片1的第2层叠体17剥离并卷取于卷绕体35。以上的工序是边运送基材片11及剥离衬13边实施的。卷取后的剥离衬13被再利用。图5的方法特别适于粘合片1的量产。

[0144] 参照图6对粘合片1的制造方法的另一例进行说明。该例子除了未将从第2层叠体17剥离后的剥离衬13卷取于卷绕体35而是再用于粘合片1的制造以外,与图5的例子相同。图6的方法特别适于粘合片1的量产。

[0145] [带粘合片的光学膜的实施方式]

[0146] 将本实施方式的带粘合片的光学膜的一例示于图7。图7的带粘合片的光学膜20A包含粘合片1和光学膜2。粘合片1可以与光学膜2直接相接,也可以间接相接。带粘合片的光学膜20A可以具有在制作粘合片1时使用的基材片层叠于粘合片1而成的结构。

[0147] 光学膜2例如为包含选自偏振膜及相位差膜中的至少一种的膜。光学膜2可以为包含偏振膜和/或相位差膜的层叠膜。光学膜2可以包含玻璃制的膜。但光学膜2不限于上述例子。

[0148] 偏振膜包含起偏镜。典型地,偏振膜包含起偏镜及保护膜(透明保护膜)。保护膜例如与起偏镜的主面(具有最宽广的面积的表面)相接地配置。起偏镜可以配置于两个保护膜之间。保护膜可以配置于起偏镜的至少一面。

[0149] 作为起偏镜,没有特别限定,例如可举出:使碘、二色性染料等二色性物质吸附于聚乙烯醇类膜、部分缩甲醛化聚乙烯醇类膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物类部分皂化膜等亲水性高分子膜并进行单向拉伸而得到的起偏镜;聚乙烯醇的脱水处理物、聚氯乙烯的脱盐酸处理物等多烯类取向膜等。典型地,起偏镜由聚乙烯醇类膜(聚乙烯醇类膜中包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物类部分皂化膜)及碘等二色性物质形成。

[0150] 起偏镜的厚度没有特别限定,例如为80 $\mu\text{m}$ 以下,可以为50 $\mu\text{m}$ 以下、30 $\mu\text{m}$ 以下、25 $\mu\text{m}$ 以下,进而可以为20 $\mu\text{m}$ 以下。起偏镜的厚度的下限没有特别限定,例如为1 $\mu\text{m}$ 以上,可以为5 $\mu\text{m}$ 以上、10 $\mu\text{m}$ 以上,进而可以为15 $\mu\text{m}$ 以上。薄型的起偏镜(例如,厚度20 $\mu\text{m}$ 以下)的尺寸变化得到抑制,可以有助于光学层叠体的耐久性、特别是高温下的耐久性的提高。

[0151] 作为保护膜的材料,例如可使用透明性、机械强度、热稳定性、水分阻隔性、各向同性等优异的热塑性树脂。作为这样的热塑性树脂的具体例,可举出三乙酸纤维素等纤维素树脂、聚酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、(甲基)丙烯酸树脂、环状聚烯烃树脂(降冰片烯类树脂)、聚芳酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂及它们的混合物。保护膜的材料可以为(甲基)丙烯酸类、氨基甲酸酯类、丙烯

酸氨基甲酸酯类、环氧类、有机硅类等的热固性树脂或紫外线固化型树脂。在偏振膜具有两个保护膜的情况下,两个保护膜的材料可以相同,也可以互不相同。例如,可以对起偏镜的一个主面经由粘接剂而贴合由热塑性树脂形成的保护膜,对起偏镜的另一个主面贴合由热固性树脂或紫外线固化型树脂形成的保护膜。保护膜可以包含一种以上任意的添加剂。作为添加剂,例如可举出:紫外线吸收剂、抗氧剂、润滑剂、增塑剂、脱模剂、防着色剂、阻燃剂、成核剂、抗静电剂、颜料、着色剂等。

[0152] 保护膜的厚度可适当确定,一般而言,从强度、处理性等操作性、薄膜性等方面出发,为10~200 $\mu\text{m}$ 左右。

[0153] 起偏镜与保护膜通常经由水性粘接剂等而密合在一起。作为水性粘接剂,可示例出异氰酸酯类粘接剂、聚乙烯醇类粘接剂、明胶类粘接剂、乙烯基类胶乳、水性聚氨酯、水性聚酯等。作为上述的粘接剂以外的其它粘接剂,可举出紫外线固化型粘接剂、电子束固化型粘接剂等。电子束固化型偏振片用粘接剂对各种保护膜显示出适宜的粘接性。粘接剂也可以包含金属化合物填料。

[0154] 在偏振膜中,也可以在起偏镜上形成相位差膜等来代替保护膜。还可以在保护膜上设置另外的保护膜、设置相位差膜等。

[0155] 关于保护膜,也可以在其与起偏镜粘接的表面相对的表面设有硬涂层,还可以对其实施以防反射、抗粘连、扩散、防眩等为目的的处理。

[0156] 偏振膜可以为圆偏振膜。

[0157] 作为相位差膜,可以使用对高分子膜进行拉伸而得到的膜、使液晶材料发生取向并将其固定化而得到的膜。相位差膜例如在面内和/或厚度方向上具有双折射。

[0158] 相位差膜包含防反射用相位差膜(参照日本特开2012-133303号公报[0221]、[0222]、[0228])、视角补偿用相位差膜(参照日本特开2012-133303号公报[0225]、[0226])、视角补偿用的倾斜取向相位差膜(参照日本特开2012-133303号公报[0227])等。

[0159] 相位差膜的具体的构成、例如相位差值、配置角度、三维双折射率、是单层还是多层等没有特别限定,可以使用公知的相位差膜。

[0160] 相位差膜的厚度优选为20 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为1~9 $\mu\text{m}$ ,特别优选为3~8 $\mu\text{m}$ 。

[0161] 相位差膜例如可以包含液晶材料发生取向并经固定化而得到的1/4波片和/或1/2波片。

[0162] 带粘合片的光学膜20A例如可以通过在从依次包含基材片11、粘合片1及剥离衬13的第2层叠体17将剥离衬13剥离而形成的粘合片1的露出面配置光学膜2、将粘合片1与光学膜2层叠而形成。第2层叠体17可以通过上述工序A形成。剥离衬13的剥离可以作为上述工序B而实施。

[0163] 将本实施方式的带粘合片的光学膜的另一例示于图8。图8的带粘合片的光学膜20B具有依次层叠有粘合片1A、光学膜2A、粘合片1B及光学膜2B的层叠结构。带粘合片的光学膜20B可以具有在制作粘合片1A时使用的基材片层叠于粘合片1A而成的结构。

[0164] 在带粘合片的光学膜20B中,典型地,光学膜2A为相位差膜,光学膜2B为偏振膜。粘合片1B作为光学膜2A及2B的层间粘合剂发挥功能。粘合片1B可以使用公知的粘合剂。

[0165] 本实施方式的带粘合片的光学膜例如可以以将带状的带粘合片的光学膜卷绕而

成的卷绕体的形式、或者以单片状的带粘合片的光学膜的形式进行流通及保管。

[0166] 典型地,本实施方式的带粘合片的光学膜可用于图像显示装置。图像显示装置例如可以将带粘合片的光学膜20A或20B与图像显示面板接合而形成。接合例如通过粘合片1进行。图像显示装置可以为有机EL显示器,也可以为液晶显示器。但图像显示装置不限于上述例子。图像显示装置也可以为场致发光(EL)显示器、等离子体显示器(PD)、场致发射显示器(FED:Field Emission Display)等。图像显示装置可以用于家电用途、车载用途、公开信息显示器(PID)用途等。

[0167] 实施例

[0168] 以下,通过实施例对本发明更详细地进行说明。本发明不限于以下示出的实施例。

[0169] [剥离衬A的制作]

[0170] 将加成反应固化型有机硅(包含含己烯基聚有机硅氧烷的LTC761、30重量%甲苯溶液、Toray Dow Corning制)30重量份、剥离控制剂(包含未反应性有机硅树脂的BY24-850、Toray Dow Corning制)0.9重量份及固化催化剂(包含铂催化剂的SRX212、Toray Dow Corning制)2重量份、以及作为稀释溶剂的甲苯/己烷混合溶剂(体积比1:1)混合,得到了有机硅类脱模剂组合物A。脱模剂组合物A中的有机硅固体成分的浓度为1.0重量%。接下来,利用线棒在衬基材(作为聚酯膜的Lumirror XD500P、厚度75 $\mu\text{m}$ )的一面涂布脱模剂组合物A,在130 $^{\circ}\text{C}$ 下加热1分钟,制作了在一面具备脱模层(厚度120nm)的剥离衬A。

[0171] (实施例1)

[0172] [粘合剂组合物的制备]

[0173] 将丙烯酸正丁酯(BA)95.1重量份、丙烯酸(AA)4.8重量份、及丙烯酸4-羟基丁酯(HBA)0.1重量份、以及作为光聚合引发剂的2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(Omnirad651、IGM Resins B.V.公司制)0.05重量份、及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(Omnirad819、IGM Resins B.V.公司制)0.05重量份投入四颈烧瓶,在氮气气氛中照射紫外线,由此得到了部分发生了光聚合后的单体浆液。紫外线的照射实施至烧瓶内的液体的粘度(计测条件:BH粘度计No.5转子、10rpm、测定温度30 $^{\circ}\text{C}$ )达到约20Pa $\cdot$ s为止。接下来,相对于单体浆液100重量份,添加作为交联剂的1,9-壬二醇二丙烯酸酯(NDDA)0.09重量份、和作为抗氧剂的3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯(BASF制“Irganox 1135”)0.3重量份,均匀地混合,由此得到了实施例1的粘合剂组合物。

[0174] [剥离力 $\text{PS}_0$ 的评价]

[0175] 利用涂敷器在基材片(作为不具有脱模层的聚酯膜的Lumirror XD500P、厚度75 $\mu\text{m}$ )的一面涂布实施例1的粘合剂组合物,形成了涂布层(厚度20 $\mu\text{m}$ )。接下来,在形成的涂布层上配置剥离衬A,得到了第1层叠体。剥离衬A以使脱模层与涂布层相接的方式进行了配置。接下来,在照度2.42mW/cm<sup>2</sup>、照射时间10分钟的条件从第1层叠体的基材片的一侧照射紫外线(黑光光源),使涂布层发生光固化,形成了由基材片、粘合片(厚度20 $\mu\text{m}$ )及剥离衬A构成的第2层叠体。

[0176] 从形成的第2层叠体切出长度220mm及宽度50mm的试验片(长度的方向为粘合剂组合物的涂布方向)。使用拉伸试验机对试验片实施仅将剥离衬A沿着长度方向剥离的180 $^{\circ}$ 剥离试验,对剥离力 $\text{PS}_0$ 进行了评价。剥离试验的条件如上所述。

[0177] [剥离力 $PS_1$ 的评价]

[0178] 通过与上述的剥离力 $PS_0$ 的评价相同的方法制作了第2层叠体,并将剥离衬A从粘合片剥离。接下来,使用剥离后的剥离衬A,通过与上述同样的方法进行了第1层叠体的形成、基于紫外线照射的第2层叠体的形成、试验片的切出、及剥离力的评价。由此,对剥离力 $PS_1$ 进行了评价。

[0179] (实施例2~4)

[0180] 使用了表1中记载的化合物作为抗氧化剂,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到了实施例2~4的粘合剂组合物。对于这些粘合剂组合物,通过与实施例1相同的方法对剥离力 $PS_0$ 及 $PS_1$ 进行了评价。

[0181] (比较例1)

[0182] 未使用抗氧化剂,除此以外,通过与实施例1相同的方法得到了比较例1的粘合剂组合物。对于该粘合剂组合物,通过与实施例1相同的方法对剥离力 $PS_0$ 及 $PS_1$ 进行了评价。

[0183] [表1]

	粘合剂组合物	剥离力 (N/50mm)		$PS_1/PS_0$
		$PS_0$	$PS_1$	
实施例 1	Irg1135	0.03	0.14	4.7
[0184] 实施例 2	Irg1010	0.05	0.29	5.8
实施例 3	LA-52	0.09	0.8	8.9
实施例 4	2112	0.12	0.97	8.1
比较例 1	无	0.1	1.1	11.0

[0185] 表1中的简称如下所述。

[0186] Irg1135:3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛酯(BASF制“Irganox 1135”、分子量390)

[0187] Irg1010:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](BASF制“Irganox 1010”、分子量1178)

[0188] LA-52:四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB LA-52”、分子量847)

[0189] 2112:亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(ADEKA公司制“ADEKA STAB2112”、分子量647)

[0190] 根据表1可知,实施例的粘合剂组合物的通过上述试验求出的剥离力 $PS_1$ 为1.0N/50mm以下。根据这样的粘合剂组合物,存在即使在制造粘合片时对剥离衬进行了重复利用

也能够抑制剥离衬相对于粘合片的剥离力增加的倾向。由此,能够削减剥离衬的废弃量,能够在低环境负担下制造粘合片。

[0191] (参考例1)

[0192] [剥离衬B的制作]

[0193] 对涂布于衬基材的脱模剂组合物A的厚度进行了变更,除此以外,通过与上述的剥离衬A的制作方法相同的方法制作了在一面具备脱模层(厚度60nm)的剥离衬B。

[0194] 使用了上述的剥离衬B,除此以外,通过与实施例1相同的方法对剥离力 $PS_0$ 及 $PS_1$ 进行了评价。

[0195] (参考例2~4)

[0196] 将紫外线的照射条件如表2所示地进行了变更,除此以外,通过与实施例1相同的方法对剥离力 $PS_0$ 及 $PS_1$ 进行了评价。

[0197] [表2]

	剥离衬		粘合剂组合物	UV 照射条件		剥离力 (N/50mm)		$PS_1/PS_0$
	种类	脱模层厚度 (nm)	抗氧化剂	照度 (mW/cm <sup>2</sup> )	照射时间 (min)	$PS_0$	$PS_1$	
实施例 1	A	120	Irg1135	2.42	10	0.03	0.14	4.7
[0198] 参考例 1	B	60	Irg1135	2.42	10	0.1	0.14	1.4
参考例 2	A	120	Irg1135	2.42	5	0.03	0.14	4.7
参考例 3	A	120	Irg1135	2.42	8	0.03	0.14	4.7
参考例 4	A	120	Irg1135	2.42	20	0.04	0.15	3.8

[0199] 根据表2可知,对于本实施方式的粘合剂组合物而言,即使在变更了求出剥离力 $PS_1$ 的试验的条件(剥离衬中的脱模层的厚度、紫外线的照射条件)的情况下,剥离力 $PS_1$ 也保持在了较小的值。

[0200] 工业实用性

[0201] 本发明的粘合剂组合物例如可以用于光学层叠体、图像显示装置。

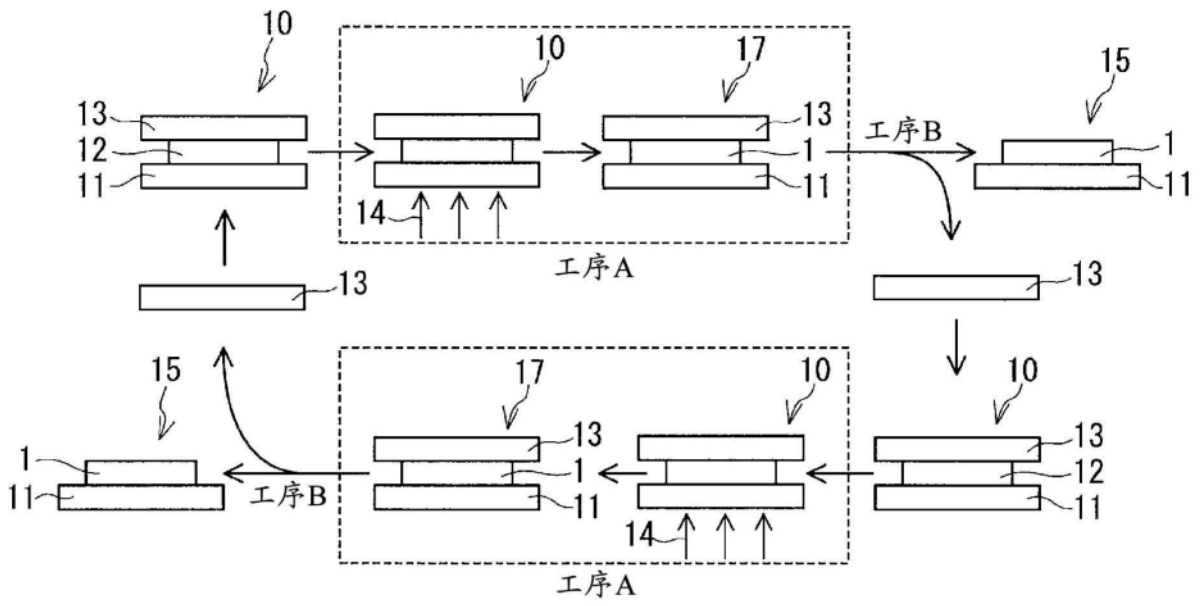


图1

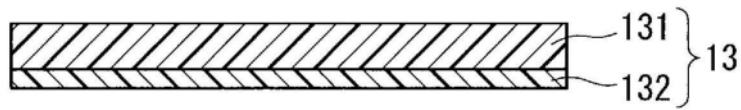


图2



图3

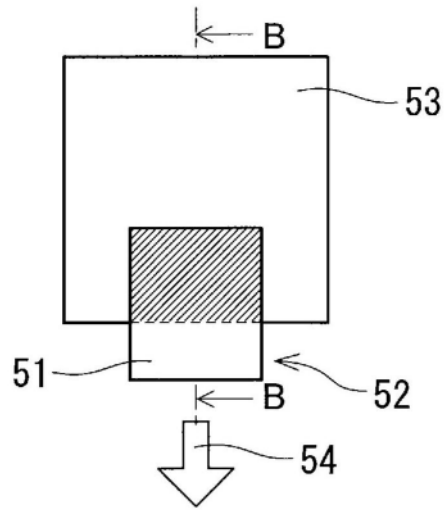


图4A

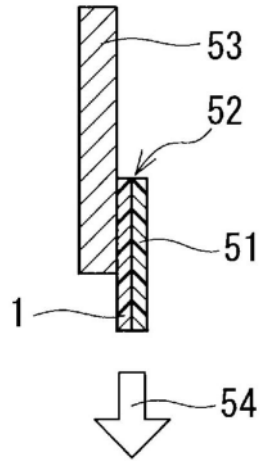


图4B

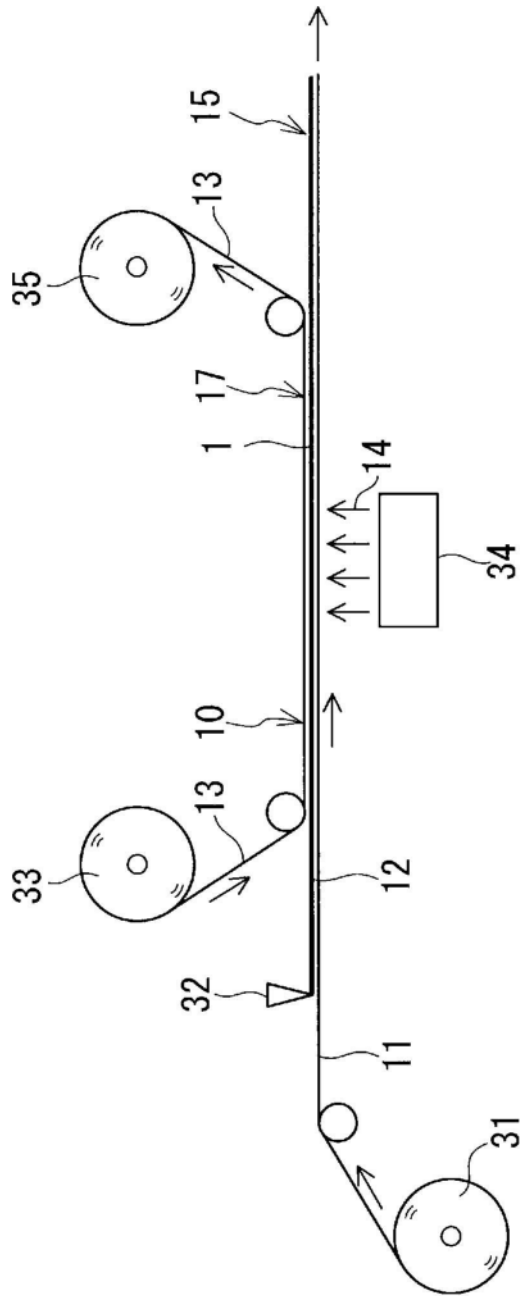


图5

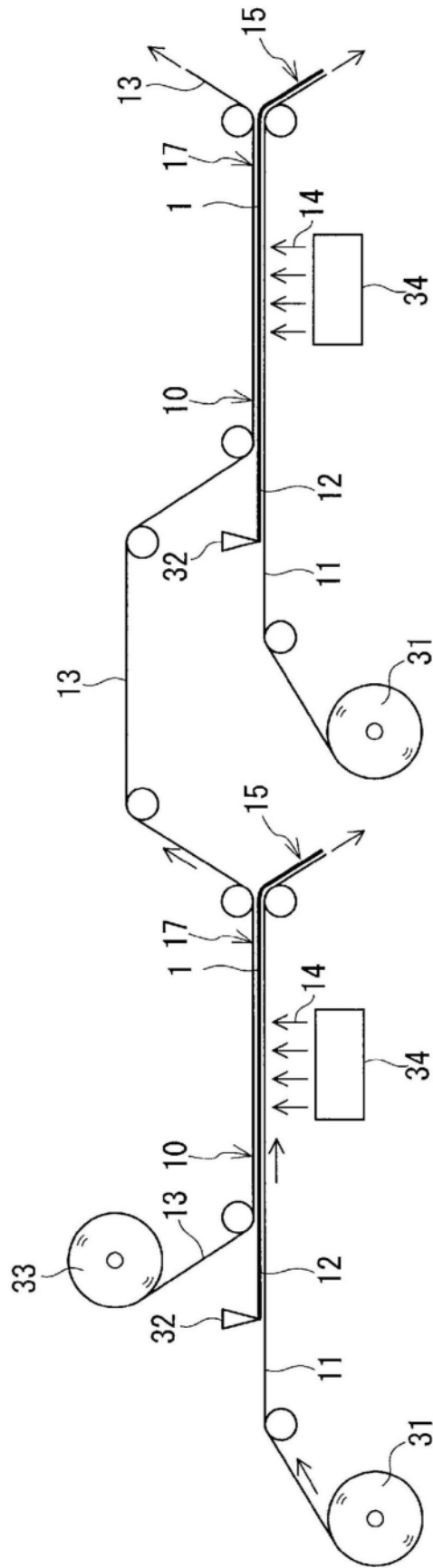


图6

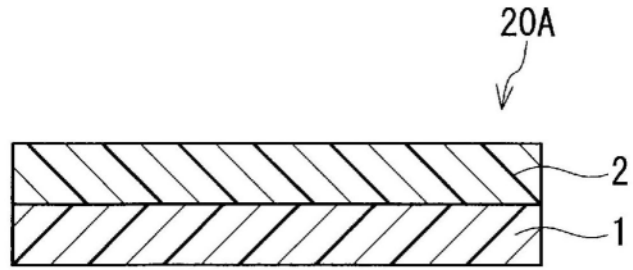


图7

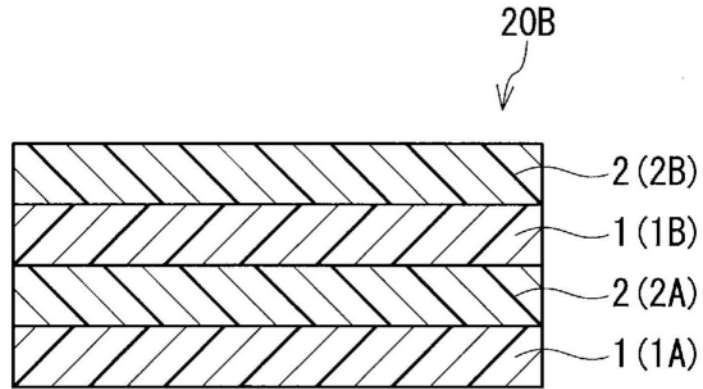


图8