



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112789338 B

(45) 授权公告日 2022.07.19

(21) 申请号 201980063830.X

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(22) 申请日 2019.09.19

务所(普通合伙) 11277

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 刘新宇 李茂家

申请公布号 CN 112789338 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2021.05.11

C09J 133/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

B32B 27/00 (2006.01)

2018-182739 2018.09.27 JP

B32B 27/30 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 4/00 (2006.01)

2021.03.26

C09J 7/24 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09J 7/25 (2006.01)

PCT/JP2019/036793 2019.09.19

C09J 7/38 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09J 147/00 (2006.01)

W02020/066842 JA 2020.04.02

(56) 对比文件

(73) 专利权人 日东电工株式会社

CN 112778942 A, 2021.05.11

地址 日本大阪府

CN 103781863 A, 2014.05.07

专利权人 综研化学株式会社

CN 105899633 A, 2016.08.24

(72) 发明人 仲野武史 片冈贤一 米川雄也

CN 107636099 A, 2018.01.26

藤山雄士 安江智广 池上贤真

审查员 潘科明

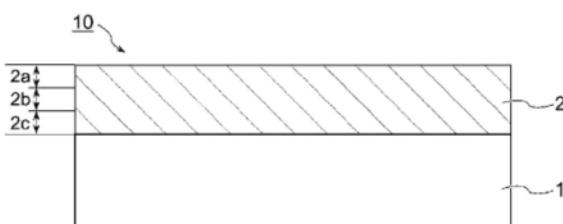
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

增强薄膜

(57) 摘要

增强薄膜(10)具备固着层叠在薄膜基材(1)上的粘合剂层(2)。粘合剂层为光固化性组合物,其包含(甲基)丙烯酸系基质聚合物、(甲基)丙烯酸系低聚物和多官能化合物。优选的是:将粘合剂层在厚度方向上三等分,并将距离基材侧最远的区域作为表层区域时,表层区域中的多官能化合物的存在量为厚度方向整体的多官能化合物的存在量的50%以上,且表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量为厚度方向整体的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量的31%以下。



1. 一种增强薄膜, 其具备薄膜基材以及固着层叠在所述薄膜基材的一个主面上的粘合剂层,

所述粘合剂层由光固化性组合物形成,

所述光固化性组合物包含重均分子量为10万以上的(甲基)丙烯酸系基质聚合物、重均分子量为1000~50000的(甲基)丙烯酸系低聚物和多官能丙烯酸酯,

相对于所述(甲基)丙烯酸系基质聚合物100重量份, 含有3~30重量份的所述(甲基)丙烯酸系低聚物和0.5~30重量份的所述多官能丙烯酸酯,

将所述粘合剂层在厚度方向上三等分, 并将距离基材侧最远的区域作为表层区域时,

表层区域中的所述多官能丙烯酸酯的存在量为厚度方向整体的所述多官能丙烯酸酯的存在量的50%以上, 且

表层区域中的所述(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量为厚度方向整体的所述(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量的31%以下。

2. 根据权利要求1所述的增强薄膜, 其中, 在所述(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入有交联结构。

3. 根据权利要求1或2所述的增强薄膜, 其中, 所述(甲基)丙烯酸系基质聚合物含有含羟基单体作为单体单元。

增强薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及粘贴设置在各种设备等的表面上的增强薄膜。

背景技术

[0002] 出于保护表面、赋予耐冲击性等的目的,有时在显示器等光学设备、电子设备的表面粘贴粘合性薄膜。这种粘合性薄膜通常在薄膜基材的主面固着层叠有粘合剂层,借助该粘合剂层而粘贴于设备表面。

[0003] 在设备的组装、加工、运输等使用前的状态下,通过在设备或设备构成部件的表面临时粘贴粘合性薄膜而能够抑制被粘物的损伤、破损。这种粘合性薄膜是工程材料,在设备的使用前被剥离去除。如专利文献1记载的那样,作为工程材料使用的粘合性薄膜要求粘合性低,能够自被粘物容易地剥离,且不在被粘物上产生残胶。

[0004] 专利文献2公开了一种粘合性薄膜,其除了在设备的组装、加工、运输等中以外,在设备的使用时也以粘贴于设备表面的状态来使用。这种粘合性薄膜在保护表面的基础上,通过分散对设备的冲击、对柔性设备赋予刚性等而具有增强设备的功能。

[0005] 将粘合性薄膜粘贴于被粘物时,有时产生气泡的混入、粘贴位置的偏移等粘贴不良。在发生粘贴不良的情况下,进行将粘合性薄膜自被粘物剥离并粘贴别的粘合性薄膜的作业(再加工, rework)。作为工程材料使用的粘合性薄膜是以自被粘物剥离作为前提而设计的,因此容易进行再加工。另一方面,增强薄膜通常未设想自设备剥离,因牢固地粘接于设备的表面而难以进行再加工。

[0006] 专利文献3公开了以刚刚与被粘物粘贴后为低粘合性、且粘接力经时性上升的方式设计的粘合片(粘合剂层)。在薄膜基材上固着层叠有这种粘合剂层的粘合性薄膜在刚刚与被粘物粘贴后容易自被粘物剥离,在经过规定时间后与被粘物牢固地粘接,因此,可作为具有再加工性的增强薄膜加以利用。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2013-185007号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2017-132977号公报

[0011] 专利文献3:W02015/163115号小册子

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 与被粘物之间的粘接力经时性发生变化的增强薄膜对于工序的前置时间(lead time)的适应性很难说是充分的。例如,具备粘接力经时性上升的粘合剂层的增强薄膜需要在与被粘物粘贴后至粘接力上升为止的规定时间内实施粘贴状态的检查和再加工。此外,在设备、设备部件的整面粘贴增强薄膜后进行从一部分区域去除增强薄膜等的加工时,需要在至粘接力上升为止的期间内进行加工。

[0014] 鉴于上述情况,本发明的目的在于,提供刚刚与被粘物粘贴后容易进行再加工,能够任意地设定与被粘物粘贴后至粘接力提高为止的时间,且通过粘接力提高而能够与被粘物牢固粘接的增强薄膜。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明的增强薄膜具备固着层叠在薄膜基材的一个主面上的粘合剂层。粘合剂层由包含(甲基)丙烯酸系基质聚合物和多官能化合物的光固化性组合物形成。(甲基)丙烯酸系基质聚合物的重均分子量优选为10万以上。(甲基)丙烯酸系基质聚合物优选含有含羟基单体作为单体单元。优选在(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入有交联结构。多官能化合物为包含2个以上聚合性官能团的化合物,优选为多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0017] 构成粘合剂层的光固化性组合物在包含(甲基)丙烯酸系基质聚合物和多官能化合物的基础上,还包含重均分子量为1000~50000的(甲基)丙烯酸系低聚物。粘合剂层优选相对于(甲基)丙烯酸系基质聚合物100重量份含有3~30重量份的(甲基)丙烯酸系低聚物和0.5~30重量份的多官能化合物。

[0018] 将粘合剂层在厚度方向上三等分,并将距离基材侧最远的区域作为表层区域时,表层区域中的多官能化合物的存在量为厚度方向整体的前述多官能化合物的存在量的50%以上。表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量为厚度方向整体的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量的31%以下。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的增强薄膜由于粘合剂层由光固化性组合物形成,且多官能化合物偏重存在于表层区域,因此,粘合剂层在光固化前的粘接力小,容易从被粘物剥离。此外,粘合剂层在光固化后对被粘物显示出高粘接力,因此,有助于设备的增强和可靠性的提高。

附图说明

[0021] 图1是示出增强薄膜的层叠构成的截面图。

[0022] 图2是示出增强薄膜的层叠构成的截面图。

具体实施方式

[0023] 图1是示出增强薄膜的一个实施方式的截面图。增强薄膜10在薄膜基材1的一个主面上具备粘合剂层2。粘合剂层2固着层叠在基材薄膜1的一个主面上。粘合剂层2为由光固化性组合物形成的光固化性粘合剂,通过照射紫外线等活性光线而发生固化,与被粘物之间的粘接强度上升。

[0024] 图2是在粘合剂层2的主面上临时粘接有隔离膜5的增强薄膜的截面图。通过从粘合剂层2的表面剥离去除隔离膜5并将粘合剂层2的露出面粘贴于被粘物,从而在被粘物的表面粘贴设置增强薄膜10。在该状态下,粘合剂层2处于光固化前,是在被粘物上临时粘接有增强薄膜10(粘合剂层2)的状态。通过对粘合剂层2进行光固化,被粘物与粘合剂层2的界面处的粘接力上升,被粘物与增强薄膜10进行固着。

[0025] “固着”是指所层叠的两个层牢固地粘接,在两者的界面无法剥离或难以剥离的状态。“临时粘接”是指所层叠的两个层之间的粘接力小,能够在两者的界面容易地剥离的状态。

[0026] 图2所示的增强薄膜中,薄膜基材1与粘合剂层2进行固着,隔离膜5临时粘接于粘合剂层2。若剥离隔离膜5,则在粘合剂层2与隔离膜5的界面处发生剥离,维持在薄膜基材1上固着有粘合剂层2的状态。在剥离后的隔离膜5上不残留粘合剂。

[0027] [薄膜基材]

[0028] 作为薄膜基材1,使用塑料薄膜。为了将薄膜基材1与粘合剂层2进行固着,薄膜基材1的粘合剂层2设置面优选未实施脱模处理。

[0029] 薄膜基材的厚度例如为4~500μm左右。从通过赋予刚性、缓和冲击等来增强设备的观点出发,薄膜基材1的厚度优选为20μm以上,更优选为30μm以上,进一步优选为45μm以上。从使增强薄膜具备挠性、提高操作性的观点出发,薄膜基材1的厚度优选为300μm以下、更优选为200μm以下。

[0030] 作为构成薄膜基材1的塑料材料,可列举出聚酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰亚胺系树脂等。在显示器等光学设备用的增强薄膜中,薄膜基材1优选为透明薄膜。此外,从薄膜基材1侧照射活性光线来进行粘合剂层2的光固化时,薄膜基材1优选对在粘合剂层的固化中使用的活性光线具有透明性。从兼具机械强度和透明性的方面出发,适合使用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系树脂。

[0031] [粘合剂层]

[0032] 通过在薄膜基材1上设置粘合剂层2而得到增强薄膜。粘合剂层2可以直接形成在薄膜基材1上,也可以将在其它基材上形成为片状的粘合剂层转印至薄膜基材1上。

[0033] 粘合剂层2由光固化性组合物形成。粘合剂层2在光固化前与设备、设备部件等被粘物之间的粘接力小,因此容易进行再加工。粘合剂层2因光固化而与被粘物的粘接力提高,因此,即使在设备的使用时,增强薄膜也难以从设备表面剥离,粘接可靠性优异。

[0034] 粘合剂层2的厚度例如为1~300μm左右。存在粘合剂层2的厚度越大则与被粘物之间的粘接性越会提高的倾向。另一方面,粘合剂层2的厚度过大时,光固化前的流动性高,有时难以操作。因此,粘合剂层2的厚度优选为5~100μm,更优选为8~50μm,进一步优选为10~40μm,特别优选为13~30μm。

[0035] 增强薄膜在用于显示器等光学设备的情况下,粘合剂层2的总透光率优选为80%以上、更优选为85%以上、进一步优选为90%以上。粘合剂层2的雾度优选为2%以下、更优选为1%以下、进一步优选为0.7%以下、特别优选为0.5%以下。

[0036] 构成粘合剂层2的粘合剂组合物(光固化性组合物)包含(甲基)丙烯酸系基质聚合物、(甲基)丙烯酸系低聚物和多官能化合物。从提高基于照射活性光线的固化的效率的观点出发,构成粘合剂层2的粘合剂组合物优选包含光聚合引发剂。

[0037] (甲基)丙烯酸系基质聚合物是粘合剂组合物的主要构成成分,是决定粘合剂的粘接力的主要因素。从在粘合剂层2的光固化前自被粘物剥离增强薄膜时易于剥离而防止被粘物上的残胶的观点出发,优选在(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入有交联结构。

[0038] 多官能化合物在1分子中具有2个以上的聚合性官能团。多官能化合物具有提高光固化后的粘合剂的内聚性、使其与被粘物的粘接力提高的作用。此外,通过使光固化前的粘合剂层2的表层区域2a中的多官能化合物的存在量多于厚度方向的其它区域2b、2c中的多官能化合物的存在量,从而存在光固化前的粘合剂2与被粘物的粘接力适度减少,增强片自

被粘物的剥离性提高的倾向。

[0039] (甲基)丙烯酸系低聚物具有通过使光固化前的粘合剂层2的厚度方向的组成具备分布来调整光固化前后的粘接力的作用。尤其是,光固化前的粘合剂层2的表层区域2a中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量小于中层区域2b和基材侧区域2c中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量时,存在如下倾向:光固化前的粘接力小,剥离性优异,粘接力因光固化而大幅上升,粘接可靠性提高。

[0040] 以下,将粘合剂层2在厚度方向上三等分,并将表层侧的1/3的区域(距离薄膜基材1最远的区域)称为“表层区域”,将厚度方向中央的1/3的区域称为“中层区域”,将薄膜基材1侧的1/3的区域称为“基材侧区域”。

[0041] 对于粘合剂层2,利用二次离子质谱分析(SIMS)从表层侧朝向薄膜基材侧测定粘合剂层2的组成分布时,相对于总量100%,各成分在表层区域2a中的的存在比率、在中层区域2b中的存在比率、在基材侧区域2c中的存在比率具有分布。粘合剂层在厚度方向上不具有组成分布的情况下,在表层区域2a、中层区域2b和基材侧区域2c中,各成分的存在比率分别为约33%。与此相对,本发明的增强薄膜的粘合剂层2中,多官能化合物在表层区域2a中的存在比率为50%以上,且(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域2a中的存在比率为31%以下。本说明书中,“多官能化合物在表层区域中的存在比率”是指:表层区域中的多官能化合物相对于粘合剂层所含的多官能化合物的总量100%的存在比率,“(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率”是指:表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物相对于粘合剂层所含的(甲基)丙烯酸系低聚物的总量100%的存在比率。

[0042] (甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域2a中的存在比率优选为30%以下、更优选为29%以下、进一步优选为28%以下、特别优选为27.5%以下。(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域2a中的存在比率通常为15%以上,从提高粘合剂的透明性的观点出发,优选为20%以上、更优选为23%以上、进一步优选为25%以上。

[0043] 多官能化合物在表层区域2a中的存在比率优选为55%以上、更优选为60%以上、进一步优选为63%以上、特别优选为65%以上。多官能化合物在表层区域2a中的存在比率通常为95%以下,从提高粘合剂层2在光固化后对被粘物的粘接力的观点出发,优选为93%以下、更优选为90%以下、进一步优选为87%以下。

[0044] 存在如下倾向:表层区域2a中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量越小,则表层区域2a中的多官能化合物的存在量越大,粘合剂层2在光固化后对被粘物的粘接力越高。另一方面,若表层区域2a中的多官能化合物的存在量过大,则有时光固化后的粘接力不会充分上升。

[0045] 以下,针对构成粘合剂组合物的各成分的优选形态,依次进行说明。

[0046] <(甲基)丙烯酸系基质聚合物>

[0047] (甲基)丙烯酸系基质聚合物是包含(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要单体成分且重均分子量为10万以上的聚合物。需要说明的是,本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0048] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,适合使用烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基可以为直链,也可以具有分枝。作为(甲基)丙烯酸烷基酯的例子,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(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)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸异十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。

[0049] (甲基)丙烯酸烷基酯的含量相对于构成(甲基)丙烯酸系基质聚合物的单体成分总量优选为40重量%以上、更优选为50重量%以上、进一步优选为55重量%以上。

[0050] (甲基)丙烯酸系基质聚合物中,作为共聚成分,优选含有具有可交联的官能团的单体成分。作为具有可交联的官能团的单体,可列举出含羟基单体、含羧基单体。其中,作为(甲基)丙烯酸系基质聚合物的共聚成分,优选含有含羟基单体。(甲基)丙烯酸系基质聚合物的羟基、羧基会成为与后述交联剂的反应位点。通过向(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入交联结构,从而内聚力提高、粘合剂层2的粘接性提高,并且粘合剂的流动性降低,因此,存在再加工时在被粘物上的残胶减少的倾向。

[0051] 作为含羟基单体,可列举出(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、(甲基)丙烯酸4-(羟基甲基)环己基甲酯等。作为含羧基单体,可列举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等。

[0052] (甲基)丙烯酸系基质聚合物中,除了上述之外,作为共聚单体成分,还可以使用含有酸酐基的单体、丙烯酸的己内酯加成物、含有磺酸基的单体、含有磷酸基的单体等。此外,作为改性单体,也可以使用乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶、乙烯基哌啶酮、乙烯基嘧啶、乙烯基哌嗪、乙烯基吡嗪、乙烯基吡咯、乙烯基咪唑、乙烯基噁唑、乙烯基吗啉、N-乙烯基羧酸酰胺类、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、N-乙烯基己内酰胺等乙烯基系单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等氰基丙烯酸酯系单体;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺系单体;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的丙烯酸系单体;(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯等二醇系丙烯酸酯单体;(甲基)丙烯酸四氢糠酯、含氟(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯等(甲基)丙烯酸酯系单体等。

[0053] (甲基)丙烯酸系基质聚合物中的共聚单体成分的比率没有特别限定,例如,出于导入交联点的目的而使用含羟基单体、含羧基单体作为共聚单体成分时,含羟基单体与含羧基单体的总含量相对于构成(甲基)丙烯酸系基质聚合物的单体成分总量优选为1~20重量%左右,更优选为2~15重量%。

[0054] 通过溶液聚合、乳液聚合、本体聚合等各种公知方法将上述单体成分进行聚合而得到(甲基)丙烯酸系基质聚合物。从粘合剂的粘接力、保持力等特性的平衡、成本等观点出发,优选为溶液聚合法。作为溶液聚合的溶剂,可使用乙酸乙酯、甲苯等。溶液浓度通常为20

~80重量%左右。作为聚合引发剂,可以使用偶氮系、过氧化物系等各种公知的聚合引发剂。为了调整分子量,可以使用链转移剂。反应温度通常为50~80℃,反应时间通常为1~8小时。

[0055] 从对粘合剂层2赋予适当的保持力的观点出发,(甲基)丙烯酸系基质聚合物的重均分子量优选为10万以上。从粘合剂层2的加工性、透明性等观点出发,(甲基)丙烯酸系基质聚合物的重均分子量优选为200万以下。(甲基)丙烯酸系基质聚合物的重均分子量优选为20万~150万,更优选为40万~120万。重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)而测得的聚苯乙烯换算的分子量。向基质聚合物中导入交联结构时,优选导入交联结构前的(甲基)丙烯酸系基质聚合物的分子量为上述范围。

[0056] 为了获得在常温环境中具有对被粘物的适当粘接性的粘合剂层2,优选(甲基)丙烯酸系基质聚合物的Fox公式换算的玻璃化转变温度(T_g)为0℃以下。(甲基)丙烯酸系基质聚合物的 T_g 优选为-80~-10℃,更优选为-75~-20℃,进一步优选为-70~-20℃。

[0057] <交联剂>

[0058] 从使粘合剂具备适度的内聚力的观点出发,优选在(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入交联结构。例如,通过向(甲基)丙烯酸系基质聚合物聚合后的溶液中添加交联剂,并根据需要进行加热,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。这些交联剂与导入至(甲基)丙烯酸系基质聚合物中的羟基等官能团发生反应而形成交联结构。

[0059] 从能够通过加热而向(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入交联结构的方面出发,作为交联剂,优选为1分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯。作为多异氰酸酯系交联剂,可列举出例如亚丁基二异氰酸酯、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(例如东曹公司制的“CORONATE L”),三羟甲基丙烷/六亚甲基二异氰酸酯三聚体加成物(例如东曹公司制的“CORONATE HL”),苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物(例如三井化学公司制的“TAKENATE D110N”、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯体(例如东曹公司制的“CORONATE HX”、综研化学公司制的“Y-75”)等异氰酸酯加成物等。

[0060] 交联剂的用量根据(甲基)丙烯酸系基质聚合物的组成、分子量等来适当调整即可。交联剂的用量相对于(甲基)丙烯酸系基质聚合物100重量份为0.1~10重量份,优选为0.2~7重量份、更优选为0.3~5重量份、进一步优选为1~4重量份。

[0061] 为了促进交联结构的形成,可以使用交联催化剂。作为交联催化剂,可列举出钛酸四正丁酯、钛酸四异丙酯、NACEM亚铁、丁基氧化锡、乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二硬脂酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡等金属系交联催化剂(尤其是锡系交联催化剂)等。交联催化剂的用量通常相对于(甲基)丙烯酸系基质聚合物100重量份为0.05重量份以下。

[0062] <多官能化合物>

[0063] 作为多官能化合物,可使用光固化性单体或光固化性低聚物。作为多官能化合物,优选为1分子中具有2个以上烯属不饱和键的化合物。

[0064] 从与(甲基)丙烯酸系基质聚合物的亲和性高的方面出发,作为多官能化合物,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、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等二醇与(甲基)丙烯酸的酯类;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、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)丙烯酸酯等具有3个以上羟基的多元醇与(甲基)丙烯酸的酯类;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)丙烯酸酯等具有(甲基)丙烯酰基和除(甲基)丙烯酰基之外的聚合性官能团的化合物等。

[0065] 作为多官能化合物,可以使用基于甲醛、环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷烃的多元醇的改性物与(甲基)丙烯酰基的酯。作为多元醇的环氧烷烃改性物与(甲基)丙烯酰基的酯,可列举出在多元醇与(甲基)丙烯酰基之间插入有1个或多个氧亚烷基而得的酯。通过插入氧亚烷基,多官能化合物的官能团当量变大(即,每单位分子量的官能团数量变小),分子的极性也发生变化。此外,通过插入氧亚烷基,多官能化合物与(甲基)丙烯酸系基质聚合物、(甲基)丙烯酸系低聚物的相容性发生变化,与此相伴,有时光固化前的粘合剂层中的厚度方向的组成分布、光固化后的粘合剂的粘接性等发生变化。

[0066] 从提高光固化后的粘接力的观点出发,多官能化合物的官能团当量(g/eq)优选为500以下、更优选为450以下。另一方面,若光交联密度过度上升,则有时粘合剂的粘性降低,粘接力降低。因此,多官能化合物的官能团当量优选为100以上,更优选为130以上,进一步优选为150以上。此外,多官能化合物的官能团当量小时,有时(甲基)丙烯酸系基质聚合物与多官能化合物的相互作用强,光固化前的粘合剂层2的粘接力上升,难以从被粘物剥离。从将光固化前的粘合剂层2与被粘物的粘接力保持在适当范围的观点出发,也优选多官能化合物的官能团当量在上述范围内。多官能化合物的分子量优选为100~1000。

[0067] 粘合剂组合物中的多官能化合物的含量相对于(甲基)丙烯酸系基质聚合物100重量份优选为0.5~30重量份,更优选为1~20重量份,进一步优选为2~15重量份。通过包含0.5重量份以上的多官能化合物,从而在光固化前的粘合剂层2中,多官能化合物容易偏重存在于表层部2a,与此相伴,存在与被粘物之间的粘接力适度地降低的倾向。另一方面,若粘合剂组合物中的多官能化合物的含量过度变大,则有时因多官能化合物的渗出而导致透明性降低,因光固化后的粘合剂的粘性降低而得不到充分的粘接力。由于多官能化合物以未固化的状态包含在组合物中,因此,优选将(甲基)丙烯酸系基质聚合物进行聚合后再添加多官能化合物。

[0068] <(甲基)丙烯酸系低聚物>

[0069] 粘合剂层2中包含(甲基)丙烯酸系低聚物。(甲基)丙烯酸系低聚物作为增粘剂而发挥作用,能够有助于提高光固化后的粘合剂对被粘物的粘接力。此外,本发明中,粘合剂组合物通过在包含基质聚合物和多官能化合物的基础上还包含(甲基)丙烯酸系低聚物,从而具有使粘合剂层2的厚度方向的组成具有分布、调整光固化前后的粘合剂的粘接力的作用。

[0070] (甲基)丙烯酸系低聚物是包含(甲基)丙烯酸系单体的聚合物,是重均分子量比上

述(甲基)丙烯酸系基质聚合物小的成分。(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量为1000～50000。从具备与上述(甲基)丙烯酸系基质聚合物和多官能化合物的适度亲和性、维持粘合剂层2的透明性的观点出发,(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量优选为30000以下,更优选为10000以下,进一步优选为8000以下。

[0071] (甲基)丙烯酸系低聚物中包含(甲基)丙烯酸烷基酯作为主要单体成分。(甲基)丙烯酸烷基酯的含量相对于构成(甲基)丙烯酸系低聚物的单体成分总量为50重量%以上,优选为60重量%以上,更优选为70重量%以上,进一步优选为80重量%以上。在优选的方式中,(甲基)丙烯酸系低聚物中实质上仅包含(甲基)丙烯酸烷基酯作为单体成分。(甲基)丙烯酸系低聚物可以包含2种以上的单体成分。

[0072] 构成(甲基)丙烯酸系低聚物的单体成分优选不与前述交联剂形成交联结构。即,构成(甲基)丙烯酸系低聚物的单体成分优选不含羟基、羧基。

[0073] 作为构成(甲基)丙烯酸系低聚物的单体成分,可列举出例如作为构成(甲基)丙烯酸系基质聚合物的单体成分而在之前例示的具有碳原子数1～20的直链烷基或支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。除此之外,(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等具有脂环基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-萘酯、五甲基哌啶(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯等具有含芳香环或杂环的基团的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基甲酯、(甲基)丙烯酸二环戊稀氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯等单体成分也适合作为构成(甲基)丙烯酸系低聚物的单体成分。

[0074] <光引发剂>

[0075] 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,促进多官能化合物的固化反应。作为光引发剂,可根据多官能化合物的种类等而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。使用多官能丙烯酸酯作为多官能化合物时,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、含有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2中的光聚合引发剂的含量相对于粘合剂层2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。

[0076] <其它添加剂>

[0077] 除了上述例示的各成分之外,粘合剂组合物可以在不损害本发明特性的范围内含有硅烷偶联剂、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。

[0078] <粘合剂层的形成>

[0079] 利用辊涂、吻辊涂布、凹版涂布、反向涂布、辊刷、喷涂、浸渍辊涂布、棒涂、刀涂、气刀涂布、帘涂、唇涂、模涂等将包含(甲基)丙烯酸系基质聚合物、多官能化合物和(甲基)丙烯酸系低聚物的上述粘合剂组合物涂布在基材上,并根据需要干燥去除溶剂,由此形成粘合剂层。作为干燥方法,可适当采用适合的方法。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。

[0080] 粘合剂组合物含有交联剂时,优选在溶剂干燥的同时或在溶剂干燥后通过加热或熟化来进行交联。加热温度、加热时间根据所使用的交联剂种类来适当设定,通常以20℃~160℃的范围通过1分钟~7天左右的加热来进行交联。用于将溶剂干燥去除的加热可以兼作用于交联的加热。

[0081] 通过向(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入交联结构,存在粘合剂层2的凝胶率上升的倾向。粘合剂层2的凝胶率越高则粘合剂越硬,在通过再加工等而从被粘物剥离增强薄膜时,存在被粘物上的残胶受到抑制的倾向。粘合剂层2的光固化前的凝胶率优选为20%以上,更优选为30%以上,进一步优选为40%以上。若光固化前的粘合剂层2的凝胶率过大,则有时对被粘物的锚固力降低,粘接力不充分。因此,光固化前的粘合剂层2的凝胶率优选为95%以下,更优选为90%以下,进一步优选为85%以下,特别优选为80%以下。凝胶率可以在乙酸乙酯等溶剂中的不溶成分的形式来求出,具体而言,以将粘合剂层在23℃下在乙酸乙酯中浸渍7天后的不溶成分相对于浸渍前的试样的重量分数(单位:重量%)的形式求出。一般来说,聚合物的凝胶率与交联度相等,聚合物中的交联部分越多,则凝胶率变得越大。

[0082] 利用交联剂向(甲基)丙烯酸系基质聚合物中导入交联结构后,多官能化合物也维持未反应的状态。此外,使用不具有与交联剂的反应性官能团的(甲基)丙烯酸系低聚物时,(甲基)丙烯酸系低聚物以不与(甲基)丙烯酸系基质聚合物形成化学键的状态存在于粘合剂层2中。

[0083] 在薄膜基材1上形成粘合剂层2时,以粘合剂层2的保护等作为目的,优选在粘合剂层2上附设隔离膜5。可以在粘合剂层2上附设隔离膜5后再进行交联。在其它基材上形成粘合剂层2时,通过将溶剂干燥后将粘合剂层2转印到薄膜基材1上而得到增强薄膜。可以将用于形成粘合剂层的基材直接作为隔离膜5。

[0084] 作为隔离膜5,优选使用聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯薄膜等塑料薄膜。隔离膜的厚度通常为3~200μm、优选为10~100μm。优选对隔离膜5的与粘合剂层2接触的面实施基于有机硅系、氟系、长链烷基系或脂肪酸酰胺系等的脱模剂、或者二氧化硅粉末等的脱模处理。通过对隔离膜5的表面进行脱模处理,从而在将薄膜基材1与隔离膜5进行剥离时,在粘合剂层2与隔离膜5的界面处发生剥离,维持在薄膜基材1上固着有粘合剂层2的状态。

[0085] 如上所述,光固化前的粘合剂层2在厚度方向上具有组成分布,多官能化合物在表层区域2a中的存在比率为50%以上,(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域2a中的存在比率为31%以下。即,与中层区域和基材侧区域相比,表层区域(与被粘物粘贴的界面)中的多官能化合物的存在量大,(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量小。

[0086] 可以认为:通过使低分子量的多官能化合物偏重存在于表层区域2a,从而在与被粘物的粘接界面形成粘接阻碍层(Weak Boundary Layer;WBL),光固化前的粘合剂层2在保持作为主体的硬度的状态下,在粘接界面处,液态特性强,因此对被粘物的粘接力小。进而可以认为:多官能化合物偏重存在于与被粘物的粘接界面即表层区域2a,因此,与光固化相伴的被粘物界面的内聚力的增加变得明显。通过使光固化后的粘合剂层在被粘物界面处的内聚力提高,与被粘物的粘接力大幅上升,增强薄膜的粘接可靠性提高。

[0087] 可以认为:这种厚度方向的组成分布取决于(甲基)丙烯酸系基质聚合物、多官能

化合物和(甲基)丙烯酸系低聚物这三种成分的相容性。(甲基)丙烯酸系基质聚合物与多官能化合物的相容性主要受到化合物结构的影响。化合物的结构和相容性例如可通过汉森(Hansen)溶解度参数进行评价。

[0088] 汉森溶解度参数(HSP)是将希尔布莱德(Hildebrand)的溶解度参数 δ 分割成分散项 δ_d 、极性项 δ_p 和氢键项 δ_h 这三个组成部分,并在三维空间中加以表示的参数, $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ 的关系是成立的。分散项 δ_d 表示基于分散力的效果,极性项 δ_p 表示基于偶极子间力的效果,氢键项 δ_h 表示基于氢键力的效果。两种物质的HSP的距离Ra根据两种物质间的分散项之差 $\Delta \delta_d$ 、极性项之差 $\Delta \delta_p$ 和氢键项之差 $\Delta \delta_h$,用 $Ra = \{4 \Delta \delta_d^2 + \Delta \delta_p^2 + \Delta \delta_h^2\}^{1/2}$ 表示,Ra越小则相容性越高,Ra越大则相容性越低。

[0089] 汉森溶解度参数的详情记载于Charles M. Hansen著、Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook (CRC出版社、2007年),针对文献值等未知的物质,可使用计算机软件Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)进行计算。

[0090] 可以认为:多官能化合物在表层区域中的偏重存在取决于作为粘合剂组合物主成分的(甲基)丙烯酸系基质聚合物与多官能化合物的相容性。即,可以认为:通过使用与(甲基)丙烯酸系基质聚合物之间的HSP的距离适度大的多官能化合物,从而可促进多官能化合物在表层区域中的偏重存在。

[0091] (甲基)丙烯酸系低聚物与多官能化合物的相容性低时,随着多官能化合物在表层区域中的偏重存在,与多官能化合物的相容性低的(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率变小。因此可以认为:通过使用与多官能化合物之间的HSP的距离适度大的(甲基)丙烯酸系低聚物,能够形成(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率相对小的(例如31%以下的)粘合剂层2。此外可以认为:与作为粘合剂组合物主成分的(甲基)丙烯酸系基质聚合物之间的相容性也成为影响表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量的因素。

[0092] 考虑到这些,通过选择构成粘合剂组合物的(甲基)丙烯酸系基质聚合物、多官能化合物和(甲基)丙烯酸系低聚物的组合,能够形成表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量小、通过光固化而显示高粘接性的粘合剂层。

[0093] [增强片在被粘物上的粘贴和光固化]

[0094] 本发明的增强薄膜通过粘贴于各种设备的构成部件(半成品)、完成后的设备来使用。在设备的制造工序中,对半成品粘贴增强薄膜时,可以在被切割成制品尺寸之前的大尺寸的半成品上粘贴增强薄膜。也可以在利用辊对辊工艺而制造的设备的主辊上通过辊对辊粘贴增强薄膜。增强薄膜可以粘贴于被粘物的整面,也可以仅选择性地粘贴于需要增强的部分。此外,还可以在将增强薄膜粘贴于被粘物整面后,切断不需要增强的部位的增强薄膜,并将增强薄膜剥离去除。

[0095] 在粘合剂的光固化前,由于粘合剂层与被粘物的粘接力小,增强薄膜为临时粘接于被粘物表面的状态,因此,能够从被粘物的表面容易地剥离去除增强薄膜,再加工性优异。如前所述,通过使多官能化合物偏重存在于粘合剂层2的表层区域,从而存在光固化前的粘接性变小的倾向。

[0096] 从容易自被粘物剥离、防止将增强薄膜剥离后对被粘物的残胶的观点出发,光固化前的粘合剂层2与被粘物的粘接力优选为1N/25mm以下,更优选为0.8N/25mm以下,进一步

优选为0.6N/25mm以下。另一方面,从防止在保管、处理时增强片自被粘物剥离的观点出发,光固化前的粘合剂层2与被粘物的粘接力优选为0.01N/25mm以上,更优选为0.05N/25mm以上,进一步优选为0.15N/25mm以上,特别优选为0.1N/25mm以上。粘接强度可以将SUS304板作为被粘物,并通过拉伸速度为300mm/分钟的180°剥离试验来进行评价。

[0097] 在被粘物上粘贴增强薄膜后,通过对粘合剂层2照射活性光线而使粘合剂层发生光固化。作为活性光线,可列举出紫外线、可见光、红外线、X射线、 α 射线、 β 射线和 γ 射线等。从能够抑制保管状态下的粘合剂层的固化且容易固化的方面出发,作为活性光线,优选为紫外线。活性光线的照射强度、照射时间根据粘合剂层的组成、厚度等来适当设定即可。

[0098] 从实际使用设备时的粘接可靠性的观点出发,光固化后的粘合剂层与被粘物的粘接力优选为5N/25mm以上,更优选为8N/25mm以上,进一步优选为10N/25mm以上。光固化后的粘合剂层与被粘物的粘接力优选为光固化前的粘合剂层2与被粘物的粘接力的10倍以上,更优选为15倍以上,进一步优选为20倍以上。

[0099] 如上所述,在光固化前的粘合剂层2中,(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率小时,存在粘接力因光固化而大幅上升的倾向。需要说明的是,即便在光固化前的粘合剂层2在厚度方向上具有组成分布的情况下,在光固化后的粘合剂层中,(甲基)丙烯酸系低聚物的存在比率在厚度方向上大致均匀的情况也较多。根据这样的事实可推测:在光固化前存在于基材侧区域和中层区域的(甲基)丙烯酸系低聚物随着光固化而向表层区域移动与粘接力的提高有关。

[0100] 若通过光固化来进行多官能化合物的聚合,则偏重存在于表层区域的多官能化合物的液态特性变弱,WBL消失,(甲基)丙烯酸系基质聚合物与多官能化合物的相容性变高。与此相伴,表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物与其它成分的相容性大致等于中层区域和基材侧区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物与其它成分的相容性。像这样,随着光固化的进行,使(甲基)丙烯酸系低聚物的厚度方向的存在比率产生分布的要素得以消除,表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物的浓度变高。如上所述,若对粘合剂层进行光固化,则在表层区域中,与光固化前偏重存在的多官能化合物的聚合相伴的内聚力增加。在此基础上,可以认为:在表层区域中作为增粘剂而发挥作用的(甲基)丙烯酸系低聚物的浓度变高也有助于提高光固化后的粘合剂层对被粘物的粘接力。

[0101] 通过粘贴增强薄膜而能够对被粘物赋予刚性,因此,由应力、自重等导致的弯曲、翘曲、挠曲等受到抑制,处理性提高。因此,通过在设备的制造工序中对半成品粘贴增强薄膜而能够防止搬运、加工时的不良、不适情况。此外,在完成后的设备的使用中,因设备的下落、在设备上载置重物、飞来物对设备的冲击等而意外负载外力的情况下,也能够因粘贴有增强薄膜而防止设备的破损。对粘合剂进行光固化后的增强薄膜会牢固地粘接于设备,因此,即使长期使用,增强薄膜也难以剥落,可靠性优异。

[0102] 本发明的增强薄膜中的粘合剂层2为光固化性,能够任意地设定固化的时机。由于再加工、增强薄膜的加工等处理可以在对被粘物粘贴设置增强薄膜后至将粘合剂光固化为止的期间的任意时机实施,因此还可以灵活地应对设备的制造工序的前置时间。

[0103] 实施例

[0104] 以下,列举出具备各种配比的粘合剂组合物的增强薄膜的制作例来进一步进行说明,但本发明不限定于以下的具体例。

[0105] [(甲基)丙烯酸系基质聚合物的制造]

[0106] <基质聚合物A>

[0107] 向具备温度计、搅拌机、回流冷凝管和氮气导入管的反应容器中投入作为单体的丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)95.9重量份、丙烯酸2-羟基乙酯(2HEA)4重量份和丙烯酸(AA)0.1重量份、作为聚合引发剂的偶氮双异丁腈0.2重量份和作为溶剂的乙酸乙酯200重量份,流通氮气,一边搅拌一边进行约1小时的氮气置换。其后,加热至70℃,使其反应6小时,得到基质聚合物A的溶液。基质聚合物A的重均分子量为49.4万。

[0108] <基质聚合物B~H>

[0109] 除了如表1所示那样地变更单体投料量之外,与基质聚合物A的聚合同样操作,得到基质聚合物B~H的溶液。

[0110] 将基质聚合物A~H的投料单体比率、聚合物的玻璃化转变温度(Tg)、重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)一并示于表1。在表1中,用下述简称来记载单体成分。

[0111] 2EHA:丙烯酸2-乙基己酯(均聚物的Tg:-70℃)

[0112] 2HEA:丙烯酸2-羟基乙酯(均聚物的Tg:-15℃)

[0113] BA:丙烯酸丁酯(均聚物的Tg:-55℃)

[0114] AM:丙烯酰胺(均聚物的Tg:165℃)

[0115] AA:丙烯酸(均聚物的Tg:106℃)

[0116] (甲基)丙烯酸系基质聚合物的Tg通过Fox公式由各单体成分的均聚物的Tg和单体的配混比率来计算。(甲基)丙烯酸系基质聚合物的Mw(聚苯乙烯换算)使用GPC(东曹公式制的“HLC-8220GPC”)并通过下述条件来测定。

[0117] 样品浓度:0.2重量% (四氢呋喃溶液)

[0118] 样品注入量:10μL

[0119] 洗脱液:THF

[0120] 流速:0.6ml/分钟

[0121] 测定温度:40℃

[0122] 样品柱:TSK guard column SuperHZ-H(1根)+TSKgel SuperHZM-H(2根)

[0123] 参比柱:TSKgel SuperH-RC(1根)

[0124] 检测器:RI

[0125] [表1]

	单体组成(重量%)					Tg (℃)	Mw (×10 ³)	Mw/Mn	
	2EHA	BA	2HEA	AM	AA				
[0126]	聚合物 A	95.9	—	4.0	—	0.1	-68.2	494	7.2
	聚合物 B	73.9	22.0	4.0	—	0.1	-64.0	447	4.9
	聚合物 C	56.6	39.3	4.0	—	0.1	-60.6	490	5.0
	聚合物 D	36.6	59.3	4.0	—	0.1	-56.5	428	4.1
	聚合物 E	—	95.9	4.0	—	0.1	-48.7	478	3.7
	聚合物 F	65.2	30.3	4.0	0.5	0.1	-63.0	419	4.6
	聚合物 G	64.9	30.1	4.0	1.0	—	-62.4	435	4.3
	聚合物 H	64.3	29.8	4.0	1.9	—	-61.4	442	4.5

[0127] [增强薄膜的制作]

[0128] <粘合剂组合物的制备>

[0129] 在通过上述(甲基)丙烯酸系基质聚合物的制造而得到的基质聚合物溶液中,相对于(甲基)丙烯酸系基质聚合物的固体成分100重量份,分别以固体成分比添加(甲基)丙烯酸系低聚物5重量份、多官能化合物10重量份、交联剂2重量份和光聚合引发剂0.1重量份,并均匀地混合,制备表2所示的配比1~39的粘合剂组合物。作为热交联剂,使用苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加成物(75%乙酸乙酯溶液、三井化学公司制的“TAKENATE D110N”)。作为光聚合引发剂,使用1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制的“Irgacure 184”)。

[0130] 作为(甲基)丙烯酸系低聚物,使用甲基丙烯酸四氢糠酯(THFMA)的聚合物、甲基丙烯酸正丁酯(nBMA)的聚合物或甲基丙烯酸异冰片酯(IBXMA)的聚合物。重均分子量均为约3000。

[0131] 作为多官能化合物,使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷(EO)₃三丙烯酸酯(TMP(EO)₃TA)或三羟甲基丙烷(EO)₆三丙烯酸酯(TMP(EO)₆TA)。TMP(EO)₃TA是在羟甲基与丙烯酰基之间插入有平均1个(1分子中平均3个)环氧乙烷的化合物,TMP(EO)₆TA是在羟甲基与丙烯酰基之间插入有平均2个(1分子中平均6个)环氧乙烷的化合物。

[0132] 在配比40、41中,不使用(甲基)丙烯酸系低聚物地制备粘合剂组合物。在配比42~44中,不使用多官能化合物和光聚合引发剂地制备粘合剂组合物。

[0133] <粘合剂溶液的涂布和交联>

[0134] 在未经表面处理的厚度75μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(东丽公司制的“Lumirror S10”)上,使用喷注辊以干燥后的厚度为25μm的方式涂布上述粘合剂组合物。以130℃干燥1分钟而去除溶剂后,在粘合剂的涂布面上粘贴隔离膜(表面经有机硅脱模处理的厚度25μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)的脱模处理面。其后,在25℃的气氛中进行4天熟化处理,进行交联,得到在基材上固着层叠光固化性粘合片、且在其上临时粘接有隔离膜的增强薄膜。

[0135] [评价]

[0136] <组成的厚度分布>

[0137] 使用ULVAC-PHI公司制的搭载有Ar-GCIB枪的TOF-SIMS“TRIFT V nano TOF”,边从表面侧溅射粘合剂层边进行二次离子质谱分析,对粘合剂层的深度方向的组成进行分析。测定条件和溅射条件如下所示。

[0138] (测定条件)

[0139] 一次离子:Bi₃⁺⁺

[0140] 加速电压:30kV

[0141] 离子电流:约2nA(以DC计)

[0142] 分析面积:100μm×100μm

[0143] 分析时间:约15秒/周期

[0144] 检测离子:正/负离子

[0145] 中和:使用电子枪

[0146] (溅射条件)

[0147] 溅射离子:Ar2500⁺

[0148] 加速电压:20kV

[0149] 离子电流:约8nA

[0150] 溅射面积:400μm×400μm

[0151] 溅射时间:30秒/周期

[0152] 针对(甲基)丙烯酸系基质聚合物、(甲基)丙烯酸系低聚物和多官能化合物,分别制作深度曲线,将表层区域(距离表面为总厚度的1/3的区域)相对于总面积(二次离子量的积分值)的面积比作为该成分在表层区域中的存在比率。

[0153] <粘接力>

[0154] 从切成宽度25mm×长度100mm的增强薄膜的表面剥离去除隔离膜,使用手压辊粘贴于SUS304板的表面,作为光固化前的试验样品。将从光固化前的试验样品的增强薄膜侧(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜侧)照射紫外线而使粘合剂层光固化得到的样品作为光固化后的试验样品。使用这些试验样品,用夹具保持增强薄膜的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的端部,以300mm/分钟的拉伸速度进行增强薄膜的180°剥离,测定剥离强度。

[0155] 将各增强片的粘合剂组合物的配比((甲基)丙烯酸系基质聚合物、多官能化合物和(甲基)丙烯酸系低聚物的种类)、多官能化合物和(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率、以及光固化前后的粘接力的测定结果示于表2。

[0156] [表2]

配比 No.	粘合剂组成			表层区域存在比率(%)		粘接力		
	基质 聚合物	多官能单体	低聚物	多官能 单体	低聚物	光固化前 N/25mm	光固化后 N/25mm	增加率 (倍)
1	A	TMPTA	THFMA	69.7	28.0	0.47	14.5	30.9
2	A	TMPTA	nBMA	77.3	27.1	0.43	18.5	43.0
3	A	TMPTA	IBXMA	72.3	27.6	0.50	17.5	35.0
4	A	TMP(EO) ₆ TA	THFMA	60.8	30.0	0.65	10.9	16.8
5	A	TMP(EO) ₆ TA	nBMA	67.8	28.3	0.34	9.5	27.9
6	A	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	64.2	29.1	0.62	13.7	22.1
7	B	TMPTA	THFMA	51.1	33.7	0.45	0.6	1.3
8	B	TMPTA	nBMA	85.6	27.2	0.38	21.3	56.1
9	B	TMPTA	IBXMA	61.2	29.9	0.51	8.9	17.5
10	B	TMP(EO) ₃ TA	THFMA	65.8	28.7	0.54	13.3	24.6
11	B	TMP(EO) ₃ TA	nBMA	56.2	31.6	0.39	3.7	9.5
12	B	TMP(EO) ₃ TA	IBXMA	78.3	27.1	0.50	22.3	44.6
13	B	TMP(EO) ₆ TA	THFMA	69.3	28.0	0.47	14.2	30.2
14	B	TMP(EO) ₆ TA	nBMA	89.6	27.6	0.33	20.6	62.4
15	B	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	88.8	27.5	0.33	20.2	61.2
16	C	TMPTA	THFMA	51.2	34.4	0.47	0.7	1.5
17	C	TMPTA	nBMA	52.8	32.3	0.46	1.9	4.1
18	C	TMPTA	IBXMA	56.7	30.9	0.56	5.7	10.2
19	C	TMP(EO) ₃ TA	THFMA	63.6	29.2	0.47	10.0	21.3
20	C	TMP(EO) ₃ TA	nBMA	73.0	27.5	0.41	14.8	36.1
21	C	TMP(EO) ₃ TA	IBXMA	74.8	27.3	0.52	20.3	39.0
22	C	TMP(EO) ₆ TA	THFMA	69.0	27.8	0.46	13.7	29.8
23	C	TMP(EO) ₆ TA	nBMA	82.9	27.1	0.34	17.6	51.8
24	C	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	86.7	25.4	0.43	24.9	57.9
25	D	TMPTA	THFMA	50.9	33.8	0.50	0.5	1.0
26	D	TMPTA	nBMA	51.9	33.3	0.45	1.2	2.7
27	D	TMPTA	IBXMA	53.3	32.7	0.55	2.7	4.9
28	D	TMP(EO) ₆ TA	THFMA	62.2	29.6	0.38	7.2	18.9
29	D	TMP(EO) ₆ TA	nBMA	77.9	27.1	0.38	16.7	43.9
30	D	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	79.3	27.1	0.38	17.5	46.1
31	E	TMPTA	THFMA	50.7	33.8	0.89	0.7	0.8
32	E	TMPTA	nBMA	51.2	33.6	0.51	0.8	1.6
33	E	TMPTA	IBXMA	52.8	32.9	0.80	3.2	4.0
34	E	TMP(EO) ₆ TA	THFMA	58.9	30.6	0.40	5.5	13.8
35	E	TMP(EO) ₆ TA	nBMA	55.9	31.7	0.39	3.5	9.0
36	E	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	53.3	32.7	0.70	3.4	4.9
37	F	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	94.2	25.0	0.11	8.9	79.1
38	G	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	91.2	26.0	0.08	5.6	69.6
39	H	TMP(EO) ₆ TA	IBXMA	88.0	26.0	0.09	5.3	59.7
40	C	TMP(EO) ₃ TA	-	N.D.	-	0.10	0.4	4.0
41	C	TMP(EO) ₆ TA	-	N.D.	-	0.10	0.6	6.0
42	C	-	THFMA	-	N.D.	0.20	-	-
43	C	-	nBMA	-	N.D.	0.30	-	-
44	C	-	IBXMA	-	N.D.	0.40	-	-

[0157]

[0158] 如表2所示那样,包含(甲基)丙烯酸系基质聚合物、多官能化合物和(甲基)丙烯酸系低聚物的配比1~39的光固化性粘合剂层中,多官能化合物在表层区域中的存在比率高,光固化前与被粘物(SUS304板)之间的粘接力小,显示良好的再加工性。此外可知:即便(甲基)丙烯酸系基质聚合物与多官能化合物的种类相同,若(甲基)丙烯酸系低聚物的种类不同,则表层区域中的(甲基)丙烯酸系低聚物的存在量也会发生变化,与此相伴,表层区域中的多官能化合物的存在量也发生变化。

[0159] 例如,配比7~9中,虽然(甲基)丙烯酸系基质聚合物与多官能化合物相同,但对于(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率,配比7为33.7%,与此相对,配比8中为27.2%。配比8中,(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率小,与之相伴,多官能化合物在表层区域中的存在比率大,将粘合剂光固化后对被粘物的粘接力大幅上升。

[0160] 针对表2的其它例,可观察到如下倾向:(甲基)丙烯酸系低聚物在表层区域中的存在比率越小,多官能化合物在表层区域中的存在比率越高,粘接力通过光固化而大幅上升。由这些结果可知:在(甲基)丙烯酸系基质聚合物和多官能化合物的基础上还包含(甲基)丙烯酸系低聚物的光固化性的粘合剂组合物中,取决于这三种成分的相容性,能够使多官能化合物偏重存在于表层附近,使光固化后的粘接力大幅上升,并提高粘接可靠性。

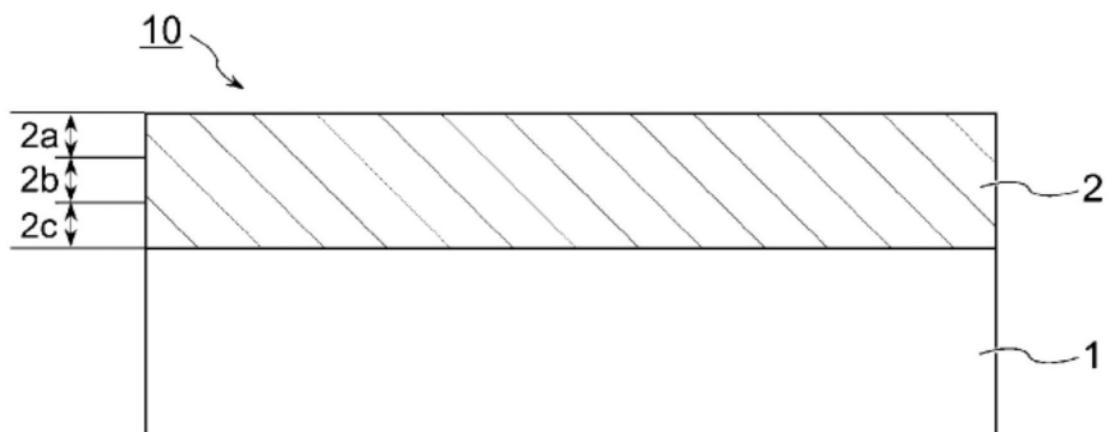


图1

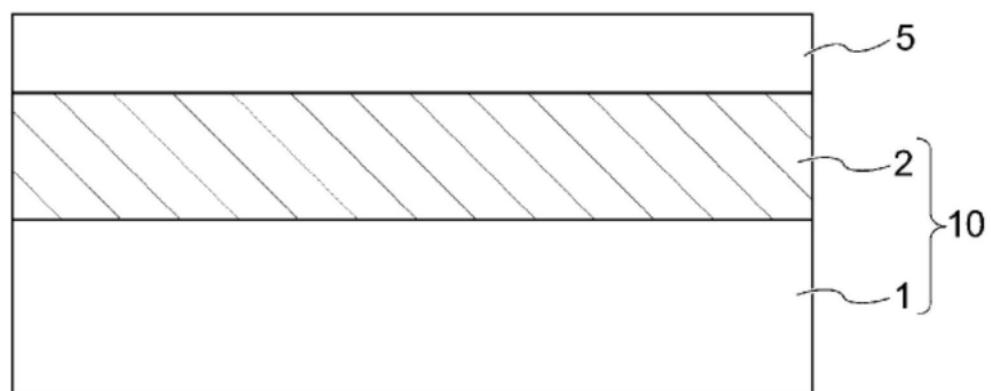


图2