



(10) 申请公布号 CN 118591602 A

(43) 申请公布日 2024.09.03

(21) 申请号 202380018362.0

(22) 申请日 2023.03.08

(30) 优先权数据

2022-039243 2022.03.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/008709 2023.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176606 JA 2023.09.21

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目
1番1号

(72) 发明人 多田和信

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 李晓

(51) Int.Cl.

C09J 7/38 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 133/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

粘合片材及可挠性图像显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种具有良好的可挠性及复原性、进而具有优异的粘合力的粘合片材。本发明的粘合片材是-20°C下的剪切储能模量[G'(-20°C)]为700kPa以下的粘合片材,所述粘合片材为由含有丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B)的粘合剂组合物[I]形成的粘合片材,所述丙烯酸系聚合物(A)包含来自烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构部位及来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构部位,所述自由基聚合性化合物(B)包含具有碳原子数2~4的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯(B1)。

1. 一种粘合片材,其是-20°C下的剪切储能模量[G'(-20°C)]为700kPa以下的粘合片材,

所述粘合片材是由含有丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B)的粘合剂组合物[I]形成的粘合片材,

所述丙烯酸系聚合物(A)包含来自烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构部位及来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构部位,

所述自由基聚合性化合物(B)包含具有碳原子数2~4的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯(B1)。

2. 根据权利要求1所述的粘合片材,其-20°C下的剪切储能模量[G'(-20°C)]为500kPa以下。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合片材,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)为(甲基)丙烯酸直链状烷基酯。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘合片材,其中所述丙烯酸系聚合物(A)的重均分子量为60万~150万。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的粘合片材,其中所述丙烯酸系聚合物(A)于频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的损耗角正切值(tanδ)的最大点所定义的玻璃化转变温度(Tg)为-50°C以上且-10°C以下。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的粘合片材,其中所述丙烯酸系聚合物(A)于频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的损耗角正切值(tanδ)的最大点所定义的玻璃化转变温度(Tg)为-50°C以上且小于-25°C。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的粘合片材,其中所述二(甲基)丙烯酸酯(B1)为具有直链亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的粘合片材,其中所述自由基聚合性化合物(B)的含量相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份为0.1~10质量份。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘合片材,其中所述粘合片材的凝胶分率为30~95质量%。

10. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘合片材,其中所述粘合片材的凝胶分率为30~65质量%。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的粘合片材,其用于可挠性图像显示装置构成构件的贴合。

12. 一种可挠性图像显示装置,其具有权利要求1~11中任一项所述的粘合片材。

粘合片材及可挠性图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粘合片材、尤其是可适宜地用于包含曲面的图像显示装置或能够弯折之可挠性图像显示装置的构成构件的贴合的粘合片材、及使用该粘合片材的可挠性图像显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,正在开发使用有机发光二极管(OLED)或量子点(QD)的包含曲面的图像显示装置、能够弯折的可挠性图像显示装置,且正广泛商用化。

此种图像显示装置中,具有利用透明的粘合片材将覆盖透镜(cover lens)、圆偏光板、触控膜传感器、发光元件等多种构件片材贴合而成的层叠结构,各层叠结构可视为构件片材与粘合片材层叠而成的层叠片材。

[0003] 关于能够折叠的可挠性图像显示装置,产生了起因于弯折时的层间应力的各种课题。例如存在折叠时于层间发生剥离的情形(delamination:将层间发生剥离的现象称为“分层”),寻求一种即便折叠也不会剥离的层叠片材。

[0004] 此外,寻求一种将画面自折叠状态打开时,迅速地复原成平坦状态而不会残留由处于弯曲状态带来的影响的层叠片材。

进而,存在反复进行折叠操作期间,因向作为粘合片材的被粘合体的构件片材施加应力而产生龟裂,最终断裂的情形,因而还寻求一种尤其是对更加严酷的条件的高温下的反复折叠操作具有耐久性的层叠片材。

[0005] 关于能够折叠的可挠性图像显示装置,例如专利文献1中公开了一种可折叠显示器用粘合剂组合物、使用该组合物的粘合膜、及包含其的可折叠显示器,该可折叠显示器用粘合剂组合物包含热固化性树脂及交联剂,且上述热固化性树脂包含来自分子中包含至少1个N或O、及至少1个非共用电子对的化合物的单元,上述热固化性树脂的玻璃化转变温度为-70°C以下。具体而言,公开了如下可折叠显示器用粘合剂组合物、使用其的粘合膜、及包含其的可折叠显示器,该可折叠显示器用粘合剂组合物中混合有向卡必醇丙烯酸酯、丙烯酸乙基己酯及丙烯酸共聚而成的热固化性树脂中混合环氧系交联剂或异氰酸酯系交联剂而成的组合物。

此外,专利文献2及3中公开了一种着眼于施加剪切力时的应变或应变回复力,旨在提高耐久性及阶差追随性的粘合剂。

[现有技术文献]

[专利文献]

[0006] [专利文献1]日本专利特表2021-500445号公报

[专利文献2]日本专利特开2020-196903号公报

[专利文献3]日本专利特开2020-143284号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0007] 然而,上述专利文献1中公开的包含大量卡必醇丙烯酸酯大的粘合膜由于低温下的储能模量较小,故可降低由折叠引起的应力,但另一方面,存在粘合力较低,尤其是低温状态下折叠时容易产生与构件片材分层的课题。此外,也存在以下课题:由于卡必醇丙烯酸酯因醚键周围的内旋转而容易缓和内部应力,故进行折叠操作时,折痕难以消失。

[0008] 此外,上述专利文献2及3旨在改善耐久性 or 阶差追随性,但并非涉及用于可挠性图像显示装置构成构件的贴合的粘合片材,尤其对低温环境下进行折叠操作时因弹性模量较高而引起的分层或折痕残留等特有的课题未作任何考虑,专利文献2及3中并未解决这些课题。

[0009] 因此,本发明提供一种粘合片材、尤其是用于可挠性图像显示装置构成构件的贴合的粘合片材、进而使用这些的可挠性图像显示装置,该粘合片材是低温下的剪切储能模量较低者,且由含有丙烯酸系聚合物的粘合剂组合物形成,具有进行折叠操作时恢复至平坦状态的复原性(亦称为“应变回复性”),且使得折叠时不产生分层的粘合力得到提高。

[解决问题的手段]

[0010] 且说,本发明人鉴于该情况而反复专心研究,结果发现一种粘合片材,其通过使用含有链长相对较长的烷基及羟基的丙烯酸系聚合物作为丙烯酸系聚合物,进而并用具有链长相对较短的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯,由此具有良好的可挠性及复原性,进而可提高粘合力,其是使粘合片材于 -20°C 的剪切储能模量 $[G'(-20^{\circ}\text{C})]$ 为规定值以下的粘合片材,且由含有丙烯酸系聚合物及自由基聚合性化合物的粘合剂组合物形成。

[0011] 即,本发明具有以下方式。

[1]

一种粘合片材,其是 -20°C 下的剪切储能模量 $[G'(-20^{\circ}\text{C})]$ 为700kPa以下的粘合片材,

上述粘合片材是由含有丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B)的粘合剂组合物[I]形成的粘合片材,

上述丙烯酸系聚合物(A)包含来自烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构部位及来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构部位,

上述自由基聚合性化合物(B)包含具有碳原子数2~4的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯(B1)。

[2]

如[1]中记载的粘合片材,其 -20°C 下的剪切储能模量 $[G'(-20^{\circ}\text{C})]$ 为500kPa以下。

[3]

如[1]或[2]中记载的粘合片材,其中上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)为(甲基)丙烯酸直链状烷基酯。

[4]

如[1]~[3]中任一项记载的粘合片材,其中上述丙烯酸系聚合物(A)的重均分子量为60万~150万。

[5]

如[1]~[4]中任一项记载的粘合片材,其中上述丙烯酸系聚合物(A)于频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的损耗角正切值($\tan\delta$)的最大点所定义的玻璃化转变温度(T_g)为 -50°C 以上且 -10°C 以下。

[6]

如[1]~[4]中任一项记载的粘合片材,其中上述丙烯酸系聚合物(A)于频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的损耗角正切值($\tan\delta$)的最大点所定义之玻璃化转变温度(T_g)为 -50°C 以上且小于 -25°C 。

[7]

如[1]~[6]中任一项记载的粘合片材,其中上述二(甲基)丙烯酸酯(B1)为具有直链亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯。

[8]

如[1]~[7]中任一项记载的粘合片材,其中上述自由基聚合性化合物(B)的含量相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份为0.1~10质量份。

[9]

如[1]~[8]中任一项记载的粘合片材,其中上述粘合片材的凝胶分率为30~95质量%。

[10]

如[1]~[8]中任一项记载的粘合片材,其中上述粘合片材的凝胶分率为30~65质量%。

[11]

如[1]~[10]中任一项记载的粘合片材,其用于可挠性图像显示装置构成构件的贴合。

[12]

一种可挠性图像显示装置,其具有如[1]~[11]中任一项记载的粘合片材。

发明效果

[0012] 本发明的粘合片材是低温下的剪切储能模量较低的粘合片材,且由含有特定的含有烷基及羟基的丙烯酸系聚合物以及特定的二(甲基)丙烯酸酯的粘合剂组合物形成,故具有良好的可挠性及复原性,进而粘合力得到提高,尤其是可适宜地作用于可挠性图像显示装置的粘合片材。

具体实施方式

[0013] 以下,对本发明详细说明。

再者,本发明中,称为“膜”的情形时也包含“片材”,称为“片材”之情形时也包含“膜”。

此外,如图像显示面板、保护面板这般表现为“面板”的情形时,包含板体、片材及膜。

[0014] 本发明中,记载为“X~Y”(X、Y为任意的数字)的情形时,只要无特别说明,则除了“X以上Y以下”的含义以外,也包含“优选为大于X”或“优选为小于Y”的含义。

此外,记载为“X以上”(X为任意的数字)的情形时,只要无特别说明,则包含“优选

为大于X“的含义,记载为“Y以下”(Y为任意的数字)之情形时,只要无特别说明,则也包含“优选为小于Y”的含义。

进而,所谓“X和/或Y(X、Y为任意的构成)”,意指X及Y中的至少一者,意指仅X、仅Y、X及Y这3种。

[0015] 本发明中,所谓“主成分”是给对象物的特性造成较大影响的成分的含义,该成分的含量通常为对象物中的30质量%以上,优选为35质量%以上、更优选为50质量%以上。此外,多为对象物中占最多的质量比率的成分,可假定占50质量%以上的情形、假定其中占55质量%以上、尤其是占60质量%以上、尤其是占70质量%以上、尤其是占80质量%以上、尤其是占90质量%以上(包括100质量%)的情形。

本发明中,所谓“(甲基)丙烯酸”包括“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”的含义,所谓“(甲基)丙烯酸酯”包括“丙烯酸酯”及“甲基丙烯酸酯”的含义,所谓“(甲基)丙烯酰基”包括“丙烯酰基”及“甲基丙烯酰基”的含义。

此外,所谓“丙烯酸系聚合物”意指包含来自(甲基)丙烯酸酯的单体单元的物质,是包含(甲基)丙烯酸系共聚物的含义。

[0016] <<本粘合片材>>

本发明的实施方式的一例所涉及的粘合片材(也称为“本粘合片材”)是由含有丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B)的粘合剂组合物[I]形成的粘合片材,尤其作为用于可挠性图像显示装置构成构件的贴合的粘合片材有用。

[0017] <<粘合剂组合物[I]>>

粘合剂组合物[I]是含有丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B)的物质,优选为含有上述丙烯酸系聚合物(A)作为主成分。

[0018] <丙烯酸系聚合物(A)>

本粘合片材中使用的丙烯酸系聚合物(A)是包含来自烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构部位及来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构部位的丙烯酸系聚合物。优选为包含烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)及含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)作为构成丙烯酸系聚合物(A)的共聚成分进行共聚所得的物质。此外,也可作为共聚成分与烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)及含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)以外的其他单体成分(a3)一起进行共聚所得的物质。

[0019] <烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)>

作为上述烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1),例如可列举:(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯等(甲基)丙烯酸直链状烷基酯;(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯等(甲基)丙烯酸支链状烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯等。这些可使用1种或组合2种以上使用。

[0020] 这些物质之中,就粘合性的方面而言,优选为(甲基)丙烯酸直链状烷基酯或(甲基)丙烯酸支链状烷基酯,其中优选为烷基的碳原子数6~18、进而6~16、尤其是8~12的(甲基)丙烯酸直链状或支链状烷基酯。

[0021] 此外,这些之中,就粘合性或复原性的方面而言,优选为(甲基)丙烯酸直链状烷基

酯,尤其就抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加,改善弯曲性的方面而言,优选为烷基的碳原子数6~18、进而6~16、尤其是8~12的(甲基)丙烯酸直链状烷基酯,例如可例举:(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯等。其中,优选为(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯,尤其优选为(甲基)丙烯酸正辛酯。

[0022] 此外,就抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加,改善弯曲性的观点而言,尤其优选为丙烯酸酯。

[0023] 本粘合片材中,就抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加的方面而言,上述烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)优选相对于构成丙烯酸系聚合物(A)的共聚成分整体为50~95质量%,更优选为60~90质量%、尤其优选为70~85质量%。若(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的比例为上述下限值以上,则低温下的剪切储能模量(G')的增加得到抑制,若为上限值以下,则可兼顾粘合性等其他物性,就该方面而言优选。

[0024] <含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)>

作为上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2),例如可例举:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸8-羟基辛酯等羟基(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等己内酯改性羟基(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等氧亚烷基改性(甲基)丙烯酸酯、2-丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基邻苯二甲酸等含有伯羟基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟基丙酯等含有仲羟基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2,2-二甲基-2-羟基乙酯等含有叔羟基的(甲基)丙烯酸酯等。这些可单独使用或并用2种以上。

[0025] 上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)之中,就降低低温下的剪切储能模量(G')的方面而言,优选为含有伯羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯等,特别优选为具有碳原子数1~10、进而1~6、尤其是2~4的羟基烷基的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯,尤其优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0026] 作为上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)的含量,就粘合力的方面而言,相对于丙烯酸系聚合物(A)的共聚成分整体,优选为5~50质量%,更优选为10~40质量%、尤其优选为15~30质量%。若该含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)为下限值以上,则可获得较高的粘合性,若为上限值以下,则可抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加,因此优选。

[0027] 本粘合片材中,也可并用能够与上述烷基的碳原子数为5~20的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)和/或含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)进行共聚的单体成分(a3)(上述(a1)及(a2)成分除外)。作为该单体成分(a3),例如可例举具有羟基以外的官能团的乙烯性不饱和基单体、含有碳原子数1~4或超过20之烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、及其他共聚性单体等。这些可单独使用或并用2种以上。

[0028] 作为上述具有羟基以外的官能团的乙烯性不饱和基单体(以下有时称为“含有官能团的乙烯性不饱和单体”),例如可例举:含有具有氮原子的官能团的单体、含有羧基的单体、含有乙酰乙酰基的单体、含有缩水甘油基的单体等。

这些之中,就赋予凝聚力或交联促进作用的方面而言,优选为含有具有氮原子的

官能团的单体,更优选为含有氨基的单体、含有酰胺基的单体、含有异氰酸基的单体,进而优选为含有氨基的单体。

[0029] 作为上述含有具有氮原子的官能团的单体之上述含有氨基的单体,例如可例举:(甲基)丙烯酸氨基甲酯、(甲基)丙烯酸氨基乙酯等含有伯氨基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基丙酯等含有仲氨基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基丙酯、二甲基氨基丙基丙烯酸酯等含有叔氨基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0030] 作为上述含有酰胺基的单体,例如可例举:(甲基)丙烯酰胺;N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺等N-烷基(甲基)丙烯酰胺;N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二烯丙基(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺;N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺等羟基烷基(甲基)丙烯酰胺;N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(正丁氧基甲基)(甲基)丙烯酰胺等烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺等。

[0031] 作为上述含有异氰酸基的单体,例如可例举异氰酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯或它们的环氧烷加成物等。

异氰酸基也可受甲基乙基酮肟、3,5-二甲基吡唑、1,2,4-三唑、丙二酸二乙酯等封端剂保护。

[0032] 作为上述含有羧基的单体,例如可例举:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基顺丁烯二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基顺丁烯二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基琥珀酸、丁烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、衣康酸、顺丁烯二酸单甲酯、衣康酸单甲酯等。

[0033] 作为上述含有乙酰乙酰基的单体,例如可例举(甲基)丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯、乙酰乙酸烯丙酯等。

[0034] 作为上述含有缩水甘油基的单体,例如可例举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸烯丙基缩水甘油酯等。

[0035] 这些含有官能团的乙烯性不饱和单体可单独使用,也可并用2种以上。

就降低由渗出引起的粘性降低之观点而言,上述含有官能团的乙烯性不饱和单体的含量的上限值相对于丙烯酸系聚合物(A)的共聚成分整体,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进而优选为10质量%以下,尤其优选为5质量%以下。下限值通常为0质量%。

[0036] 作为上述含有碳原子数1~4或超过20的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可例举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等(甲基)丙烯酸直链烷基酯;(甲基)丙烯酸异丙酯、(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)丙烯酸异二十烷基酯等(甲基)丙烯酸支链烷基酯等。

这些可使用1种或组合2种以上使用。

[0037] 此外,就维持复原性之观点而言,含有上述含有碳原子数1~4或超过20的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的情形时的含量的上限值,相对于丙烯酸系聚合物(A)的共聚成分整体,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进而优选为5质量%以下。下限值通常为0质量%。

[0038] 作为上述其他共聚性单体,例如可例举:(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇-聚丙二醇-(甲基)丙烯酸酯、壬基苯酚环氧乙烷加成物(甲基)丙烯酸酯等芳香族系(甲基)丙烯酸酯、或4-丙烯酰氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-丙烯酰氧基-4'-溴二苯甲酮、4-丙烯酰氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基乙氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基乙氧基-4'-甲氧基二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基-4'-溴二苯甲酮、4-甲基丙烯酰氧基乙氧基-4'-溴二苯甲酮及它们的混合物等具有二苯甲酮结构的(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、硬脂酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、乙酸乙酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、烷基乙烯醚、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯啉酮、衣康酸二烷基酯、反丁烯二酸二烷基酯、烯丙醇、丙烯酰氯、甲基乙烯基酮、N-丙烯酰胺甲基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基氯化铵、二甲基烯丙基乙烯基酮等乙烯基系单体等。这些可单独使用或并用2种以上。

[0039] 这些之中,通过含有乙烯基吡啶、乙烯基吡咯啉酮等含氮乙烯基系单体,存在与上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)形成氢键、粘合片材的粘合力及凝聚性得到提高的倾向。

就提高柔软性或应力缓和性的观点而言,含有上述其他共聚性单体的情形时的上限值相对于丙烯酸系聚合物(A)的共聚成分整体,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进而优选为10质量%以下,尤其优选为5质量%以下。下限值通常为0质量%。

[0040] 上述丙烯酸系聚合物(A)可通过依照现有公知的聚合方法、例如溶液自由基聚合、悬浮聚合、本体聚合、乳液聚合等使上述各种单体成分进行共聚而获得。

[0041] 丙烯酸系聚合物(A)也可于侧链导入有光活性部位,例如聚合性碳双键基。由此,可提高粘合剂组合物[I]的交联效率,可于更短时间内使粘合剂组合物[I]交联而提高生产率。

[0042] 作为在丙烯酸系聚合物(A)的侧链导入聚合性碳双键基的方法,例如可例举以下方法:制作上述的包含含有羟基的(甲基)丙烯酸酯(a2)或含有官能团的乙烯性不饱和单体的共聚物,之后与具有可与这些官能团反应的官能团和聚合性碳双键基的化合物在维持聚合性碳双键基的活性的状态下进行缩合或加成反应。

[0043] 作为这些官能团的组合,可例举:环氧基(缩水甘油基)与羧基、氨基与羧基、氨基与异氰酸基、环氧基(缩水甘油基)与氨基、羟基与环氧基、羟基与异氰酸基等。这些官能团的组合之中,就反应控制之容易性而言,优选为羟基与异氰酸基的组合。其中,优选为共聚物具有羟基、上述化合物具有异氰酸基的组合。

[0044] 作为具有聚合性碳双键基的异氰酸酯化合物,可例举上述的异氰酸2-(甲基)丙烯

酰氧基乙酯或它们的环氧烷加成物等。

[0045] 就提高粘合性或应力缓和性之观点而言,具有可与上述官能团反应的官能团与聚合性碳双键基的化合物的含量,相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进而优选为1质量份以下,尤其优选为0.1质量份以下。再者,下限值通常为0质量份。

[0046] 作为丙烯酸系聚合物(A)在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的损耗角正切值($\tan\delta$)的最大点所定义的玻璃化转变温度(T_g),就抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加的方面而言,优选为 -10°C 以下,更优选为 -20°C 以下,进而优选为小于 -25°C ,尤其优选为 -27°C 以下,最优选为 -30°C 以下。再者,出于糊剂溢出等担忧,玻璃化转变温度(T_g)的下限值通常为 -50°C ,优选为 -45°C 。

[0047] 本粘合片材中,丙烯酸系聚合物(A)的玻璃化转变温度(T_g)是通过读取使用动态粘弹性测定装置于频率1Hz的剪切模式下测定动态粘弹性时的损耗角正切值(损耗剪切模量 G'' /剪切储能模量 $G' = \tan\delta$)成为最大的温度而求出的。

例如,可将丙烯酸系聚合物(A)成型为直径8mm的圆柱体(高度1.0mm),使用粘弹性测定装置(T.A.Instruments公司制造,制品名“DHR 2”),在以下的测定条件下对其测定损耗角正切值($\tan\delta$)。

[0048] (测定条件)

- 测定夹具: Φ 8mm平行板
- 应变:0.1%
- 频率:1Hz
- 测定温度: $-60 \sim 100^\circ\text{C}$
- 升温速度: $5^\circ\text{C}/\text{min}$

[0049] 此外,作为丙烯酸系聚合物(A)的理论 T_g ,就抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加的方面而言,优选为 -52°C 以下,更优选为 -54°C 以下,进而优选为 -56°C 以下。再者,出于糊剂溢出等担忧,丙烯酸系聚合物(A)的理论 T_g 的下限值通常为 -70°C ,优选为 -65°C 。

[0050] 再者,所谓丙烯酸系聚合物(A)的理论 T_g ,意指根据由该共聚物各成分的均聚物获得的聚合物的玻璃化转变温度与构成比率,通过Fox的计算式算出的值。

所谓Fox的计算式,是通过以下的式求出的计算值,可使用聚合物手册[Polymer Handbook, J.Brandrup, Interscience, 1989]中记载的值求出。

$$\text{(式) } 1/(273+T_g) = \sum (W_i/(273+T_{g_i}))$$

[式中, W_i 表示单体i的重量分率, T_{g_i} 表示单体i的均聚物的 T_g ($^\circ\text{C}$)]

[0051] 作为丙烯酸系聚合物(A)的重均分子量(M_w),就可获得凝聚力较高的粘合剂组合物[I]的观点而言,优选为60万以上,更优选为70万以上,进而优选为80万以上。

此外,作为丙烯酸系聚合物(A)重均分子量(M_w)的上限值,就操作性或均匀搅拌性的方面而言,优选为150万以下,更优选为120万以下,进而优选为110万以下。

[0052] 本粘合片材中,重均分子量(M_w)例如可以如下方式求出。

(重均分子量的测定方法)

将使用四氢呋喃(THF)12mL溶解4mg的丙烯酸系聚合物(A)而成的物质作为测定试样,使用凝胶渗透层析(Gel Permeation Chromatography:GPC)分析装置(东曹公司制造,

HLC-8320GPC),于下述的条件下测定分子量分布曲线,由此可求出重均分子量(Mw)。

- 保护管柱:TSK guard column HXL
- 分离管柱:TSK gel GMHXL(4根)
- 温度:40°C
- 注入量:100 μ L
- 聚苯乙烯换算
- 溶剂:THF
- 流速:1.0mL/min

[0053] <自由基聚合性化合物(B)>

上述粘合剂组合物[I]除了上述丙烯酸系聚合物(A)以外,还含有自由基聚合性化合物(B)。由此,粘合剂组合物[I]形成交联结构,可对粘合层(粘合片材)赋予凝聚力或弯曲时的较高的复原性。通过使粘合层具有适度的凝聚力,可防止卷成卷状时之糊剂溢出,或维持良好的粘合性。此外,通过具有弯曲时的较高的复原性,可改善折痕或防止弯曲部分之分层。

[0054] 并且,重要的是上述自由基聚合性化合物(B)包含具有碳原子数2~4的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯(B1)(以下有时简称为“二(甲基)丙烯酸酯(B1)”),由此具有良好的可挠性及复原性,进而可提高粘合性。

[0055] 作为上述二(甲基)丙烯酸酯(B1),可使用具有直链亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯、具有支链亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯的任意者,就复原性的方面而言,优选为具有直链亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯。

作为该具有直链亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯的具体例,例如可例举乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中,就粘合性、通用性、复原性、低温下的低剪切储能模量(G')的方面而言,优选为丁二醇二(甲基)丙烯酸酯。进而,就抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加而改善弯曲性的观点而言,尤其优选为丙烯酸酯。这些可单独使用或并用2种以上。

[0056] 作为自由基聚合性化合物(B),也可并用上述二(甲基)丙烯酸酯(B1)以外的自由基聚合性化合物(B2)。

作为上述自由基聚合性化合物(B2),可例举上述二(甲基)丙烯酸酯(B1)以外的例如具有碳原子数1或碳原子数5以上的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯、具有2个以上的官能团的(甲基)丙烯酸系单体或(甲基)丙烯酸系低聚物等。这些可单独使用或并用2种以上。

[0057] 作为上述具有碳原子数1或碳原子数5以上的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯,例如可例举:甲二醇二(甲基)丙烯酸酯、戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、庚二醇二(甲基)丙烯酸酯、辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、十一烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0058] 作为上述具有2个以上的官能团的(甲基)丙烯酸系单体,例如可例举:甘油二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、双酚A聚丙氧基二(甲基)丙烯酸酯、双酚F聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯

改性三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(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、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸三(丙烯酸酰氧基乙基)酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇酯的 ϵ -己内酯加成物的二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯等。

[0059] 作为上述具有2个以上的官能团的(甲基)丙烯酸系低聚物,例如可例举:聚酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯系低聚物等多官能(甲基)丙烯酸系低聚物。

其中,就对固化物赋予适度的韧性的观点而言,优选为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物。

[0060] 就可赋予粘合片材的形状稳定性、或制成层叠片材时的耐久性的观点而言,自由基聚合性化合物(B)的含量相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进而优选为1质量份以上。此外,就降低低温下的剪切储能模量(G')的方面而言,上限优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下,尤其优选为5质量份以下,进而优选为3质量份以下。

[0061] 此外,重要的是使用上述二(甲基)丙烯酸酯(B1)作为自由基聚合性化合物(B),作为二(甲基)丙烯酸酯(B1)的含量,相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进而优选为0.7质量份以上,尤其优选为1质量份以上。就维持较高的粘合性的方面而言,上限优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下,尤其优选为5质量份以下,进而优选为3质量份以下。

再者,优选为使用二(甲基)丙烯酸酯(B1)作为自由基聚合性化合物(B)的主成分,其中优选为仅使用上述二(甲基)丙烯酸酯(B1)作为自由基聚合性化合物(B)。

[0062] 此外,除了上述自由基聚合性化合物(B)以外,就进一步提高交联密度,改善长期可靠性的方面而言,也可并用热交联剂。

作为该热交联剂,例如可例举:异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、氮丙啶系交联剂、三聚氰胺系交联剂、醛系交联剂、胺系交联剂、金属螯合物系交联剂。这些之中,就与丙烯酸系聚合物(A)的反应性优异的方面而言,优选为使用异氰酸酯系交联剂。

[0063] <光聚合引发剂(C)>

本粘合片材中,优选为除了丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B)以外,进一步含有光聚合引发剂(C)。光聚合引发剂(C)只要为通过活性能量线产生自由基的化合物即可。

[0064] 光聚合引发剂(C)根据自由基产生机制大致分类为2种,大致划分为可使引发剂自身的单键断键分解而产生自由基的裂解型光聚合引发剂、及可使所激发的引发剂与系中的氢供体形成激发络合物而使氢供体的氢转移的夺氢型光聚合引发剂。

[0065] 作为光聚合引发剂(C),可为裂解型光聚合引发剂及夺氢型光聚合引发剂的任一

者,可分别单独使用,也可混合两者使用,进而也可各自使用1种或并用2种以上。

[0066] 本粘合片材中,丙烯酸系聚合物(A)本身无需如聚合性碳双键基的官能团,就可有效率地交联的方面而言,优选为使用夺氢型光聚合引发剂。

[0067] 作为上述裂解型光聚合引发剂,例如可例举:2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-{4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苄基}苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、低聚(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)、苯基乙醛酸甲酯、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-2-[4-(甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉代)苯基]-1-丁酮、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、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)乙氧基苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、或它们的衍生物等。

[0068] 作为上述夺氢型光聚合引发剂,例如可例举:二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、4-(甲基)丙烯酰氧基二苯甲酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、苯甲酰基甲酸甲酯、双(2-苯基-2-氧代乙酸)氧基双乙烯、4-(1,3-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧代十三烷基)二苯甲酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、3-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、2-氨基蒽醌或其衍生物等。其中,优选为二苯甲酮系夺氢型光聚合引发剂,更优选为4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮。

[0069] 上述光聚合引发剂(C)的含量通常相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为0.1~10质量份,特别优选为0.5~5质量份,尤其优选为1~3质量份。若该含量为上述下限值以上,则存在可防止固化不良的倾向,若为上述上限值以下,则存在容易抑制自粘合剂组合物[I]的析出等溶液稳定性的降低,容易抑制脆化或着色的问题的倾向。

[0070] <其他成分>

粘合剂组合物[I]可以无损本发明的效果的限度视需要适当含有例如塑化剂、硅烷偶联剂、紫外线吸收剂、粘合赋予树脂、抗氧化剂、光稳定剂、金属钝化剂、防老剂、吸湿剂、防锈剂、无机粒子等各种添加剂作为“其他成分”。

此外,视需要也可适当含有叔胺系化合物、季铵系化合物、月桂酸锡化合物等反应催化剂。

这些可单独使用或并用2种以上。

[0071] (塑化剂)

塑化剂是通过使弹性模量较高的树脂软化而用以提高加工性、可挠性的材料。作为上述塑化剂,例如可例举聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯等单官能(甲基)丙烯酸系低聚物。其中,就对固化物赋予适度的韧性的观点而言,优选为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物。

[0072] (硅烷偶联剂)

硅烷偶联剂是结构中分别含有1个以上的反应性官能团及与硅原子键合的烷氧基的有机硅化合物。作为上述反应性官能团,例如可例举:环氧基、(甲基)丙烯酰基、巯基、羟基、羧基、氨基、酰胺基、异氰酸基,这些之中,就耐久性的平衡的方面而言,优选为环氧基、

巯基。

[0073] 作为上述与硅原子键合的烷氧基,就耐久性与保存稳定性的方面而言,优选为含有碳原子数1~8的烷氧基,尤其优选为甲氧基、乙氧基。再者,硅烷偶联剂也可具有反应性官能团及与硅原子键合的烷氧基以外的有机取代基,例如烷基、苯基等。

[0074] 作为本粘合片材中使用的硅烷偶联剂,例如可例举:3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等硅烷化合物即单体型的含有环氧基的硅烷偶联剂、或使上述硅烷化合物的一部分进行水解缩聚或使上述硅烷化合物与甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷等含有烷基的硅烷化合物进行共缩合而成的硅烷化合物即低聚物型含有环氧基的硅烷偶联剂;3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等硅烷化合物即单体型的含有巯基的硅烷偶联剂、或使上述硅烷化合物的一部分进行水解缩聚或使上述硅烷化合物与甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷等含有烷基的硅烷化合物进行共缩合而成的硅烷化合物即低聚物型含有巯基的硅烷偶联剂;3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等含有(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂;N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙基胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等含有氨基的硅烷偶联剂;3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷等含有异氰酸基的硅烷偶联剂;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等含有乙烯基的硅烷偶联剂等。

这些可单独使用,也可并用2种以上。

[0075] 这些之中,就耐久性优异的方面而言,可优选地使用含有环氧基的硅烷偶联剂、含有巯基的硅烷偶联剂,尤其优选为含有环氧基的硅烷偶联剂。

[0076] 作为硅烷偶联剂的含量,相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为0.005~10质量份,尤其优选为0.01~5质量份,进而优选为0.05~1质量份。若该含量为上述范围内,则存在耐久性提高的倾向。

[0077] (紫外线吸收剂)

作为紫外线吸收剂,例如可例举:二苯甲酮系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂、水杨酸系紫外线吸收剂、氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂、苯并噁嗪系紫外线吸收剂等。这些紫外线吸收剂可单独使用或并用2种以上。

[0078] 作为紫外线吸收剂的含量,相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为0.01~20质量份,尤其优选为0.1~15质量份,进而优选为0.5~10质量份。若该含量为上述下限值以上,则存在耐光可靠性提高的倾向,若为上述上限值以下,则存在耐黄变性提高的倾向。

[0079] (防锈剂)

作为防锈剂,例如优选为三唑类、苯并三唑类等,可防止光学构件腐蚀。

防锈剂的含量相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为0.01~5质量份,尤其优选为0.1质量份以上且3质量份以下。

[0080] 上述其他成分的含量相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为5质量份以下,尤其优选为1质量份以下,进而优选为0.5质量份以下。若该含量过多,则存在与丙烯酸系聚合物(A)的相容性降低、耐久性降低的倾向。

[0081] 粘合剂组合物[I]是通过分别混合规定量的丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B),优选为进一步混合规定量的光聚合引发剂(C),视需要进一步混合规定量的硅烷偶联剂、紫外线吸收剂、防锈剂等其他成分而制备的。

如此获得的粘合剂组合物[I]被供于粘合片材、尤其是用于可挠性图像显示装置构成构件的贴合的粘合片材。

[0082] <构成>

本粘合片材可为仅包含由粘合剂组合物[I]形成而成的粘合层(亦称为“本粘合层”)的单层片材,亦可为层叠有多层本粘合层的多层片材。此外,也可层叠有本粘合层与本粘合层以外的粘合层的多层片材。

[0083] <本粘合片材的物性>

本粘合片材可具有如下的物性。

[0084] (剪切储能模量)

本粘合片材优选为在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的-40°C的剪切储能模量[G'(-40°C)]为50000kPa以下。通过使本粘合片材的剪切储能模量[G'(-40°C)]为上述范围,例如将本粘合片材贴合于构件片材而形成层叠片材或可挠性图像显示装置构件时,尤其是低温环境下,可减小层叠片材或可挠性图像显示装置构件弯折时的层间应力,而可抑制构件片材或可挠性构件的分层或破裂。

就该观点而言,本粘合片材优选为在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的-40°C的剪切储能模量[G'(-40°C)]为40000kPa以下,更优选为30000kPa以下,进而优选为10000kPa以下,其中尤其优选为9000kPa以下,进而最优选为8000kPa以下。

再者,关于本粘合片材的剪切储能模量[G'(-40°C)]的下限值,就与高温下的剪切储能模量的平衡而言,优选为100kPa以上。

[0085] 本粘合片材在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的-20°C的剪切储能模量[G'(-20°C)]为700kPa以下。其中,优选为600kPa以下,更优选为500kPa以下,进而优选为400kPa以下,进而尤其优选为300kPa以下,特别优选为200kPa以下。

再者,关于本粘合片材的剪切储能模量[G'(-20°C)]的下限值,就糊剂溢出防止、及粘合片材的形状维持之观点而言,优选为50kPa以上。

[0086] 通过使本粘合片材的剪切储能模量[G'(-20°C)]为上述范围,例如将本粘合片材贴合于构件片材而形成层叠片材或可挠性图像显示装置构件时,尤其是低温至高温下,可减小层叠片材或可挠性图像显示装置构件弯折时的层间应力,而可抑制构件片材或可挠性构件的分层或破裂。

[0087] 就获得较高的粘合性之观点而言,本粘合片材优选为在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的25°C的剪切储能模量[G'(25°C)]为100kPa以下,其中进而优选为50kPa以下,进而优选为40kPa以下,尤其优选为30kPa以下。

再者,关于本粘合片材的剪切储能模量[G'(25°C)]的下限值,就糊剂溢出防止、及粘合片材的形状维持的观点而言,优选为5kPa以上。

[0088] 就获得较高的粘合性的观点而言,本粘合片材优选为在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的80°C的剪切储能模量[G' (80°C)]为100kPa以下,其中进而优选为50kPa以下,进而优选为30kPa以下,尤其优选为20kPa以下。

再者,关于本粘合片材的剪切储能模量[G' (80°C)]的下限值,就糊剂溢出防止、及粘合片材的形状维持的观点而言,优选为1kPa以上。

[0089] (损耗剪切模量)

本粘合片材优选为在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的23°C的损耗剪切模量[G'' (23°C)]为8kPa以上,进而优选为10kPa以上,尤其优选为12kPa以上。另一方面,关于损耗剪切模量[G'' (23°C)]的上限值,就弯曲时的应力降低的观点而言,优选为400kPa以下。

[0090] 通过使本粘合片材的损耗剪切模量[G'' (23°C)]处于上述范围,可进一步提高本粘合片材的粘合力。

[0091] (损耗角正切值(tanδ)的最大点、及玻璃化转变温度(Tg))

本粘合片材优选为在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的损耗角正切值(tanδ)的最大点处于-25°C以下,进而优选为处于-30°C以下。下限值通常为-50°C。

该损耗角正切值(tanδ)的最大点可解释为玻璃化转变温度(Tg),通过使玻璃化转变温度(Tg)处于上述范围,容易将本粘合片材的剪切储能模量[G' (-20°C)]调整为700kPa以下,尤其是500kPa以下。

[0092] 在频率1Hz的剪切模式下通过动态粘弹性测定获得的损耗角正切值(tanδ)的拐点仅观察到1点的情形时,换言之,在tanδ曲线呈现单峰山形状的情形时,可视为玻璃化转变温度(Tg)单一。

[0093] 所谓损耗角正切值(tanδ)的“最大点”,意指tanδ曲线中的峰值,即进行微分时自正(+)变化为负(-)的拐点中,在规定范围或整体范围中具有最大值的点。

[0094] 各种温度下的弹性模量(剪切储能模量)G'、粘性率(损耗剪切模量)G''及tanδ=G''/G'可使用应变流变仪测定。

[0095] 剪切储能模量(G')、损耗剪切模量(G'')、及损耗角正切值(tanδ)可通过调整构成本粘合片材的粘合剂组合物[I]的成分(例如上述的丙烯酸系聚合物(A)或自由基聚合性化合物(B))的种类及其重均分子量等或进而调整粘合片材的凝胶分率等而调整为上述范围。其中,不限于该方法。

[0096] (复原性)

本粘合片材可通过读取在25°C下施加相当于厚度的7倍的剪切应变且维持10分钟后去除应力10分钟后的应变值(残留应变值)来测定复原性。关于复原性的计算,根据下述式求出。

$$\text{复原性}(\%) = [(700 - \text{残留应变值}) / 700] \times 100$$

[0097] 若本粘合片材具有此种复原性,则即便于将本粘合片材贴合于构件片材且于低温或高温下进行折叠操作的情形时,也可制成不会残留因处于弯曲状态导致的折痕的复原性优异的粘合片材。

就该观点而言,根据在25°C下施加相当于厚度的7倍的剪切应变且维持10分钟后去除应力10分钟后的残留应变值算出的复原性优选为20%以上、40%以上、尤其是50%以

上、进而70%以上。复原性较高为宜,故上限为100%。

[0098] (凝胶分率)

本粘合片材的凝胶分率优选为30~95质量%,更优选为50~90质量%,进而优选为55~85质量%,尤其优选为60~85质量%。通过使本粘合片材的凝胶分率为下限值以上,可充分地保持形状,通过使本粘合片材的凝胶分率为上限值以下,可提高粘合力。

此外,就可提高复原性的观点而言,本粘合片材的凝胶分率优选为30~65质量%,更优选为35~60质量%。

上述凝胶分率是成为交联度(固化程度)的基准者,可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0099] (总透光率、雾度)

本粘合片材的总透光率优选为85%以上,进而优选为88%以上,更优选为90%以上。

[0100] 此外,本粘合片材优选为雾度为1.0%以下,进而优选为0.8%以下,尤其更优选为0.5%以下。

通过使本粘合片材的雾度为1.0%以下,可用于图像显示装置用的用途。

为了使本粘合片材的雾度处于上述范围,优选为本粘合片材不含有机粒子等粒子。

[0101] <厚度>

本粘合片材的厚度并无特别限制,若其厚度为10 μ m以上,则操作性良好,此外,若厚度为1000 μ m以下,则可有助于本粘合片材的薄型化。

因此,本粘合片材的厚度优选为10 μ m以上,其中更优选15 μ m以上、尤其是20 μ m以上、进而25 μ m以上。

另一方面,关于上限,优选为1000 μ m以下,其中进一步优选500 μ m以下,特别是250 μ m以下,进而100 μ m以下,尤其是50 μ m以下。

[0102] <本粘合片材的优选的用途>

本粘合片材是用于构成显示器构件的构件(也称为“显示器构件”)、尤其是用于制作显示器的显示器用之可挠性构件的贴合的物质,可用作用于制作可挠性显示器的可挠性显示器用的粘合零件。

再者,关于可挠性构件,可使用与下述者相同者。

[0103] <本粘合片材的制造方法>

继而,对本粘合片材的制造方法进行说明。

其中,以下的说明为制造本粘合片材的方法的一例,本粘合片材不限于通过该制造方法制造的片材。

[0104] 在本粘合片材的制作中,只要通过以下方式制作本粘合片材即可:制备含有丙烯酸系聚合物(A)及自由基聚合性化合物(B),进而含有光聚合引发剂(C),且视需要含有其他成分等的本粘合片材形成用的粘合剂组合物[I],将该粘合剂组合物[I]成形为片状,进行交联即聚合反应使之固化,视需要适当实施加工。

[0105] 此外,在本粘合片材的制作中,只要通过以下方式形成本粘合片材即可:与上述同样地制备本粘合片材形成用的粘合剂组合物[I],将其涂布于构件片材或可挠性构件上,使

该粘合剂组合物[I]固化。

其中,不限于该方法。

[0106] 制备本粘合片材形成用的粘合剂组合物[I]时,只要使用能够调节温度的混练机(例如单轴挤出机、双轴挤出机、行星式混合机、双轴混合机、加压捏合机等)对上述原料进行混练即可。

再者,混合各种原料时,硅烷偶联剂、抗氧化剂等各种添加剂可预先与树脂一起掺合后供给至混练机,也可预先将全部材料熔融混合后供给至混练机,也可制作仅将添加剂预先浓缩至树脂中而成的母料并供给至混练机。

[0107] 作为使粘合剂组合物[I]成形为片状的方法,可采用公知的方法,例如湿式层压法、干式层压法、使用T型模头的挤出流延法、挤出层压法、压延法或吹胀法、射出成形、注液固化法等。其中,在制造片材的情形时,优选为湿式层压法、挤出流延法、挤出层压法。

[0108] 此外,粘合剂组合物[I]可通过照射活性能量线进行固化来制造固化物。再者,除了活性能量线的照射以外,也可进行加热来谋求进一步固化。

尤其是通过对使粘合剂组合物[I]成形为成形体、例如片材体而成的物体照射活性能量线,由此可制造本粘合片材。再者,除了活性能量线的照射以外,也可进行加热谋求进一步固化。

[0109] 此外,关于活性能量线的照射能量、照射时间、照射方法等,并无特别限定,只要可使光聚合引发剂(C)活化而使单体成分进行聚合即可。

在使用夺氢型光聚合引发剂作为光聚合引发剂(C)的情形时,可亦由丙烯酸系聚合物(A)引起夺氢反应,将丙烯酸系聚合物(A)纳入交联结构中,形成交联点较多的交联结构。

因此,本粘合片材优选为使用夺氢型光聚合引发剂进行固化而成的片材。

[0110] 此外,作为本粘合片材的制造方法的另一实施态样,也可使粘合剂组合物[I]溶解于适当的溶剂中,使用各种涂布手法而实施。

在使用涂布手法的情形时,除了上述利用活性能量线照射的固化以外,也可通过进行热固化来获得本粘合片材。在涂布的情形时,本粘合片材的厚度可通过涂敷厚度与涂敷液的固形物成分浓度来调整。

[0111] 例如,可将粘合剂组合物[I]溶解于溶剂后,涂布于脱模膜进行干燥,通过活性能量线照射进行固化,从而形成本粘合片材。进而,视需要也可层叠脱模膜。在此情形时,可涂布于脱模膜进行干燥,通过活性能量线照射进行固化,于其上层叠脱模膜,此外,也可涂布于脱模膜进行干燥,层叠脱模膜后,通过活性能量线照射进行固化,从而形成本粘合片材。

[0112] 作为该溶剂,只要为使粘合剂组合物[I]溶解的溶剂则并无特别限定,例如可列举:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等酯系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂、甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂、甲醇、乙醇、丙醇等醇系溶剂。这些可单独使用或并用2种以上。其中,就溶解性、干燥性、价格等方面而言,优选为乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、甲苯,尤其可适宜地使用乙酸乙酯。

[0113] 作为溶剂的含量,就干燥性而言,相对于丙烯酸系聚合物(A)100质量份,优选为600质量份以下,更优选为500质量份以下,进而优选为400质量份以下,尤其优选为300质量份以下。另一方面,优选为1质量份以上,更优选为50质量份以上,进而优选为100质量份以

上,尤其优选为150质量份以上。

作为涂布方法,例如可通过辊式涂布、模嘴涂布、凹版涂布、缺角轮涂布、网版印刷、棒式涂布等惯用的方法进行。

[0114] 作为上述干燥后的粘合剂组合物[I]中的溶剂含量,优选为成为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下,尤其优选为0.1质量%以下,最优选为为0质量%。

[0115] 作为干燥温度,通常为40~150°C,更优选为45~140°C,进而优选为50~130°C,尤其优选为55~120°C。若为上述温度范围,则可抑制脱模膜的热变形,并且有效率地且相对安全地去溶剂。

[0116] 作为干燥时间,通常为1~30分钟,更优选为3~25分钟,进而优选为5~20分钟。若为上述时间范围,则可有效率地且充分地去溶剂。

[0117] 作为干燥方法,例如可例举利用干燥机、热辊的干燥、及对膜吹送热风的干燥等。其中,就可均匀且容易地干燥的方面而言,优选为使用干燥机。这些可单独使用或并用2种以上。

[0118] 作为上述活性能量线照射中的活性能量线,例如可例举:远紫外线、紫外线、近紫外线、红外线、可见光线等光线、X射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线、电子束、质子射线、中子射线等游离性放射线。其中,就抑制对光学装置构成构件的损害或反应控制的观点而言,优选为紫外线。此外,就固化速度、照射装置的获取的容易性、价格等而言,有利的是利用紫外线照射的固化。

[0119] 作为紫外线照射的光源,可例举使用发出150~450nm波长区域的光的高压水银灯、超高压水银灯、碳弧灯、金属卤化物灯、氙气灯、化学灯、无电极放电灯、LED等。其中,优选为使用高压水银灯。

[0120] 作为活性能量线照射量(累计光量),就固化的方面而言,优选为30~3000mJ/cm²,更优选为在100~2000mJ/cm²的条件下进行,进而优选为在300~1500mJ/cm²的条件下进行。

活性能量线照射后,视需要也可进行加热而提高固化度。

[0121] 就防止粘连或防止异物附着的观点而言,也可在上述所得的粘合片材的至少单面设置脱模膜。

[0122] 作为该脱模膜,可适当使用公知的脱模膜。

作为脱模膜的材质,例如可适当选择在聚酯膜、聚烯烃膜、聚碳酸酯膜、聚苯乙烯膜、丙烯酸系膜、三乙酰基纤维素膜、氟树脂膜等膜上涂布聚硅氧树脂进行脱模处理而成的材质、或脱模纸等而使用。

[0123] 脱模膜的厚度并无特别限制。其中,例如就加工性及操作性的观点而言,优选为10~250 μ m,其中25~200 μ m、尤其是35~190 μ m进一步优选。

[0124] 此外,也可视需要进行压纹加工或各种凹凸(圆锥或角锥形状或半球形状等)加工。此外,也可以提高对各种构件片材的粘合性的目的,对表面进行电晕处理、等离子体处理及底涂处理等各种表面处理。

[0125] 本粘合片材也可在包含粘合剂组合物[I]的粘合层(本粘合片材)的单面或双面层叠脱模膜而以附带脱模膜的粘合片材的形式提供。

[0126] <<本层叠片材>>

本发明的实施方式的一例所涉及的层叠片材(以下,有时称为“本层叠片材”),是

具备本粘合片材与其他层的片材。构成本层叠片材的层之中,本粘合片材的厚度优选为占本层叠片材的总厚度的10~90%,其中占20%以上且80%以下,尤其是占30%以上且70%以下进一步优选。

此外,本层叠片材优选为在本粘合片材的至少单面具备构件片材的物质、或在构件片材的至少单面具备本粘合片材的物质。

[0127] 本层叠片材优选为例如具备依序层叠构件片材(以下,有时称为“第1构件片材”)、本粘合片材、及与上述不同的构件片材(以下,有时称为“第2构件片材”)而成的构成的层叠片材。

通过将本粘合片材贴合于第1构件片材和/或第2构件片材,可制作本层叠片材。但并不限定于这样的制造方法。

再者,第1构件片材与第2构件片材可相同,也可不同。

[0128] <构件片材>

作为构成本层叠片材的构件片材、即贴合于本粘合片材的构件片材(包含“第1构件片材”和/或“第2构件片材”),例如可例举包含选自自由聚酯树脂、环烯烃树脂、三乙酰基纤维素树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚芳酰胺树脂、及聚氨基甲酸酯树脂所组成的群中的至少1种树脂作为主成分的树脂片材、或薄膜玻璃等玻璃。此处,所谓薄膜玻璃,是指具有上述所例举的构件片材的厚度的玻璃。

其中,以环烯烃树脂作为主成分的树脂片材的25℃拉伸强度(ASTM D882)在厚度100 μm 时低至40~60MPa,在使用此种拉伸强度较低的构件片材的层叠片材的情形时,弯折时容易产生破裂,难以在现有技术的范围内将破裂消除。

[0129] 作为构件片材,可使用现有公知的片材,并无特别限定,例如可例举下述的物质。

- PET膜“三菱化学公司制造,S100,厚度50 μm ”(拉伸强度:73MPa)
- PEN膜“帝人公司制造,FS205S,厚度50 μm ”(拉伸强度:193MPa)
- PI膜“KOLON公司制造,C_50,厚度53 μm ”(拉伸强度:204MPa)

[0130] 再者,所谓上述“主成分”,是指构成构件片材的树脂成分之中占最多的质量比率的成分,具体而言,是占构件片材或形成该构件片材的树脂组合物的50质量%以上的成分,其中占55质量%以上、尤其是占60质量%以上进一步优选。

[0131] 第1构件片材及第2构件片材还依存于可挠性图像显示装置的构成或本粘合片材的位置,作为第1构件片材及第2构件片材,例如可例举:覆盖透镜、偏光板、相位差膜、障壁膜、触控传感器膜、发光元件等。

尤其是若考虑图像显示的构成,则第1构件片材优选为具有触控输入功能。在本层叠片材具有上述之第2构件片材的情形时,第2构件片材也可具有触控输入功能。

[0132] (25℃的拉伸强度)

进而,关于第1构件片材,优选为依据ASTM D882测定的25℃的拉伸强度(也称为“25℃拉伸强度(ASTM D882)”)为10~900MPa,其中15MPa以上且800MPa以下,尤其是20MPa以上且700MPa以下进一步优选。

若第1构件片材的25℃拉伸强度(ASTM D882)为上述范围,则弯曲时也难以破裂,故优选。

[0133] 在本层叠片材具有上述的第2构件片材的情形时,关于第2构件片材,优选为依据

ASTM D882测定的25°C的拉伸强度为10~900MPa,其中15MPa以上且800MPa以下,尤其是20MPa以上且700MPa以下进一步优选。

若第2构件片材的25°C拉伸强度(ASTM D882)为上述范围,则弯曲时也难以破裂,故优选。

[0134] 其中,优选为第1构件片材及第2构件片材依据ASTM D882测定的25°C的拉伸强度均为10~900MPa。

再者,第1构件片材与第2构件片材可为包含相同材料的片材,也可为包含不同材料的片材。

[0135] 作为上述拉伸强度较高的构件片材(包含第1构件片材及第2构件片材),例如可列举聚酰亚胺膜、或聚萘二甲酸乙二酯(PEN)膜等,作为这些片材的拉伸强度,通常为900MPa以下。作为下限,通常为50MPa。

另一方面,作为上述拉伸强度稍低的构件片材,例如可列举聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜、三乙酰基纤维素(TAC)膜、环烯烃聚合物(COP)膜等,作为这些片材的拉伸强度,通常为10MPa以上。作为上限,通常为200MPa。

本层叠片材即便具备此种包含拉伸强度稍低的材料的构件片材,也可通过本粘合片材的作用抑制破裂等不良情形。

[0136] <本层叠片材的物性>

本层叠片材可具有如下的物性。

[0137] (粘合力)

本层叠片材优选为本粘合片材的对构件片材的粘合力(剥离角度180°,剥离速度300mm/min,温度23°C)为1~30N/cm,更优选为2~20N/cm,进而优选为3~10N/cm。

此外,本层叠片材优选为本粘合片材的对构件片材的粘合力(剥离角度180°,剥离速度300mm/min,温度60°C)为0.5~30N/cm,更优选为1~20N/cm,进而优选为1.5~10N/cm。若为该范围,则存在具有充分的粘合性,可适宜地用作可挠性图像显示装置用的粘合片材的倾向。

上述粘合力可在下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0138] 本粘合片材中,为了提高上述粘合力,制成更优异的片材,重要的是使用含有具有固定以下的长度的亚烷基的2官能的(甲基)丙烯酸酯单体,具体而言,使用含有碳原子数2~4的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯(B1)作为自由基聚合性化合物(B),进而重要的是使丙烯酸系聚合物(A)中含有来自具有碳原子数5~20的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构部位。

[0139] 含有具有固定以下的长度的亚烷基的2官能的(甲基)丙烯酸酯通过光聚合引发剂而与丙烯酸系聚合物(A)形成交联结构,此时通过选择上述(甲基)丙烯酸酯而形成交联结构较小的网状。

由此,实施粘合性试验或复原性试验时,聚合物彼此难以穿透,损耗剪切模量 G'' 、及损耗角正切值 $\tan\delta$ 增大,具有可挠性与复原性,且可进一步提高粘合性。

[0140] 此外,上述粘合力的测定中,将本粘合片材自构件片材剥离时的剥离模式优选为界面剥离。

图像显示装置、尤其是能够弯折的可挠性图像显示装置中使用的图像显示装置构

成构件价格高昂的居多,被要求具有在构件贴合步骤中产生贴合损伤的情形时可无糊剂残留地剥离的返工性。此外,为了防止图像显示画面的损伤等,存在于覆盖窗(cover window)的表面进一步层叠表面保护膜来使用的情形。此种情形时,必须防止将表面保护膜的粘合层剥离时粘合层残留于覆盖窗的表面的所谓“粘连分离”的产生。通过使剥离模式为界面剥离,可获得不污染制品的返工性优异的粘合片材。

若将粘合片材制成可挠性优异的柔软性状的片材,则存在凝聚力降低、施加剥离力时的剥离模式容易成为凝聚破坏的倾向。然而,通过使用含有具有固定以下的长度的亚烷基的2官能的(甲基)丙烯酸酯单体,具体而言,使用含有碳原子数2~4的亚烷基的二(甲基)丙烯酸酯(B1)作为自由基聚合性化合物(B),可制成柔软且凝聚力优异的粘合片材。

再者,丙烯酸系粘合剂的剥离模式例如可通过以目视观察粘合力测定试验后的被粘合体,确认有无糊剂残留来判断。更具体而言,可以将存在能够目视确认的水平糊剂残留的情形判断为凝聚破坏。

[0141] (动态弯曲耐久性)

优选为作为本层叠片材的动态弯折的可靠性试验(动态弯曲耐久性),在曲率半径 $R=1.5\text{mm}$ 、60rpm(1Hz)、 -20°C 的设定下进行的U字弯曲的循环评价中,不会产生弯曲部的不良情形(分层、断裂、挫曲、流动)的弯折次数为10万次以上,更优选为弯折次数为20万次以上。

上述动态弯曲耐久性试验可在下述之实施例记载的测定条件下测定。

[0142] <本层叠片材的厚度>

本层叠片材的厚度并无特别限制。例如,作为用于图像显示装置的情形时的一例,本层叠片材为片状,若其厚度为0.01mm以上,则操作性良好,此外,若厚度为1mm以下,则可有助于本层叠片材的薄型化。

因此,本层叠片材的厚度优选为0.01mm以上,进一步优选为0.03mm以上,尤其优选为0.05mm以上。

另一方面,关于上限,优选为1mm以下,进一步优选为0.7mm以下,尤其优选为0.5mm以下。

[0143] <本层叠片材的制造方法>

继而,对本层叠片材的制造方法进行说明。

其中,以下的说明为制造本层叠片材的方法的一例,本层叠片材不限定于通过该制造方法制造的片材。

[0144] 本层叠片材只要通过以下方式制造即可:与本粘合片材的制造方法同样地制备粘合剂组合物[I],例如在第1构件片材和/或第2构件片材上涂布该粘合剂组合物[I]并使之固化而形成粘合片材。

此时,粘合剂组合物[I]的制备方法、涂布方法、粘合剂组合物[I]的固化方法等与本粘合片材的制造方法同样。

[0145] 此外,也可将预先制造的本粘合片材贴合于第1构件片材和/或第2构件片材而制造本层叠片材。

[0146] 再者,也可出于提高粘合性的目的,对本粘合片材、第1构件片材及第2构件片材各自的表面进行电晕处理、等离子体处理及底涂处理等各种表面处理。

[0147] 在本层叠片材为仅在本粘合片材的单面层叠有构件片材的构成的情形时,也可在未层叠构件片材的本粘合片材的单面设置层叠脱模层而成的保护膜。

[0148] <<本可挠性图像显示装置构件>>

本发明的实施方式的一例的可挠性图像显示装置构件(以下,有时称为“本可挠性图像显示装置构件”)是具有经由本粘合片材贴合2个可挠性构件而成的构成的可挠性图像显示装置构件。

[0149] 本可挠性图像显示装置构件的构成要素之中,关于本粘合片材,为如上所述,关于粘合片材以外的要素,以下进行说明。

[0150] (可挠性构件)

作为构成本可挠性图像显示装置构件的可挠性构件,例如可例举:有机电致发光(EL)显示器等可挠性显示器、覆盖透镜(覆盖膜)、偏光板、偏光元件、相位差膜、障壁膜、视角补偿膜、亮度提高膜、对比度提高膜、扩散膜、半透过反射膜、电极膜、透明导电性膜、金属网膜、触控传感器膜等显示器用的可挠性构件。只要使用这些中的任意1种或组合使用这些中的任意2种即可。例如可例举可挠性显示器与其他可挠性构件的组合、或覆盖透镜与其他可挠性构件的组合。

[0151] 再者,所谓可挠性构件,意指能够弯曲的构件、尤其是能够反复弯曲的构件。尤其优选为能够固定为曲率半径为25mm以上的弯曲形状的构件、尤其是可耐受曲率半径小于25mm、更优选为曲率半径小于3mm的反复的弯曲作用的构件。

[0152] 上述之构成中,作为可挠性构件的主成分,可例举树脂片材或玻璃等。

作为该树脂片材的材质,例如可例举聚酯树脂、环烯烃树脂、三乙酰基纤维素树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂及聚芳酰胺树脂等,可为这些中的1种树脂或2种以上的树脂。其中,优选为包含选自自由聚酯树脂、环烯烃树脂、三乙酰基纤维素树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚芳酰胺树脂、及聚氨基甲酸酯树脂所组成的群中的至少1种树脂作为主成分的树脂片材。

此处,所谓“主成分”,是指构成可挠性构件的成分之中占最多的质量比率的成分,具体而言,是占形成可挠性构件的树脂组合物(树脂片材)的50质量%以上的成分,进一步优选为占55质量%以上,尤其优选为占60质量%以上。

此外,可挠性构件也可为包含薄膜玻璃的构件。

[0153] 上述的构成中,2个可挠性构件的任一者,即第1可挠性构件优选为尤其是依据ASTM D882测定的25°C的拉伸强度为10~900MPa,其中15MPa以上且800MPa以下,尤其是20MPa以上且700MPa以下进一步优选。

若其中一个可挠性构件的25°C拉伸强度(ASTM D882)为上述范围,则弯曲时也难以破裂,故优选。

[0154] 此外,关于另一可挠性构件,即第2可挠性构件,优选为依据ASTM D882测定的25°C的拉伸强度为10~900MPa,其中15MPa以上且800MPa以下,尤其是20MPa以上且700MPa以下进一步优选。

若另一可挠性构件的25°C拉伸强度(ASTM D882)为上述范围,则弯曲时也难以破裂,故优选。

[0155] 作为上述拉伸强度较高的可挠性构件,可例举聚酰亚胺膜或聚酯膜、聚芳酰胺膜

等,作为这些的拉伸强度,通常为900MPa以下。

另一方面,作为上述拉伸强度稍低的可挠性构件片材,可例举三乙酰基纤维素(TAC)膜、环烯烃聚合物(COP)膜等,作为这些的拉伸强度,通常为10MPa以上。

本可挠性图像显示装置构件即便具备这样的包含拉伸强度稍低的材料的可挠性构件,也可通过本粘合片材的作用抑制破裂等不良情形。

[0156] <本可挠性图像显示装置构件的制造方法>

作为本可挠性图像显示装置构件的制造方法,并无特别限制,可如上所述地将粘合剂组合物[I]涂布于可挠性构件上而形成粘合片材,也可预先使用该粘合剂组合物[I]形成粘合片材后与可挠性构件进行贴合。

[0157] <<本可挠性图像显示装置>>

本发明的实施方式的一例的可挠性图像显示装置(以下,有时称为“本可挠性图像显示装置”)是将本层叠片材或本可挠性图像显示装置构件编入而成的图像显示装置。例如,通过将本层叠片材层叠于其他图像显示装置构成构件,可形成具备本层叠片材的本可挠性图像显示装置。

[0158] 所谓“可挠性图像显示装置”,是指即便反复弯折也不残留弯折的痕迹,解除弯折时可迅速复原至弯折前的状态,即便弯折也可无应变地显示图像的图像显示装置。

更具体而言,可例举包含能够形成曲率半径为25mm以上的弯曲固定形状的构件、尤其是可耐受曲率半径小于25mm、更优选为曲率半径小于3mm的反复的弯曲作用的构件的图像显示装置。

[0159] 本层叠片材的特征之一为:粘合性优异,可防止层叠片材的分层或破裂,复原性也良好,故可制造可挠性优异的可挠性图像显示装置。

实施例

[0160] 以下,列举实施例对本发明进一步具体说明,但本发明只要不超出其主旨则不限于以下的实施例。

再者,例中,“份”、“%”指质量基准。

[0161] <原料>

首先,对实施例、比较例及参考例中制备的丙烯酸系聚合物、及粘合剂组合物的详细情况进行说明。

[0162] <丙烯酸系聚合物>

以如表1所示的共聚成分组成准备了丙烯酸系聚合物(1)~(3)。

[0163] [表1]

丙烯酸系 聚合物 (A)	共聚成分					重均分子 量 (Mw)	玻璃化转 变温度 (Tanδ) (°C)	玻璃化转 变温度 (理论) (°C)
	n-OA (份)	2EHA (份)	2HEA (份)	4HBA (份)	NVP (份)			
(1)	80	-	20	-	-	74万	-30.5	-57
(2)	80	-	-	20	-	77万	-38.1	-60
(3)	-	80	15	-	5	96万	-25.0	-59

n-OA:丙烯酸正辛酯

2EHA:丙烯酸2-乙基己酯

2HEA:丙烯酸2-羟基乙酯

4HBA:丙烯酸4-羟基丁酯

NVP:N-乙烯基吡咯啉酮

[0164] <自由基聚合性化合物>

作为自由基聚合性化合物,准备以下的物质。

- (B1-1):1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (BDDA)
- (B'-1):1,10-癸二醇二丙烯酸酯 (DDDA)

[0165] <光聚合引发剂>

• Esacure TzT (IGM公司制造,4-甲基二苯甲酮与2,4,6-三甲基二苯甲酮的混合物(夺氢型))

[0166] [实施例1~3、比较例1~3、参考例1]

以如表2所示的调配组成将丙烯酸系聚合物、自由基聚合性化合物、光聚合引发剂、及作为溶剂的乙酸乙酯均匀混合,获得粘合剂组合物溶液(固形物成分浓度33%)。

[0167] [表2]

	丙烯酸系聚合物 (A)			自由基聚合性化合物 (B)		光聚合引发剂 (份)	累计光量 (mJ/cm ²)	厚度 (μm)
	(1) (份)	(2) (份)	(3) (份)	B1-1 (份)	B'-1 (份)			
实施例1	100	-	-	1	-	3	600	50
实施例2	-	100	-	1	-	3	400	50
实施例3	-	-	100	1	-	3	600	50
比较例1	100	-	-	-	-	3	1500	50
比较例2	-	100	-	-	-	3	600	50
比较例3	-	-	100	-	-	3	2000	50
参考例1	100	-	-	-	1	3	600	50

[0168] 以干燥后的厚度成为如表2中所记载般的方式将上述粘合剂组合物溶液涂布于脱模膜(三菱化学公司制造,经过聚硅氧剥离处理的聚酯膜,厚度100μm)上。涂布后,放入至加热至温度90°C的干燥机内并保持7分钟,使粘合剂组合物含有的溶剂挥发干燥。

进而,在溶剂干燥后的该粘合剂组合物的表面层叠脱模膜(三菱化学公司制造,经过聚硅氧剥离处理的聚酯膜,厚度75μm),形成层叠体,使用高压水银灯,隔着上述脱模膜对上述粘合剂组合物进行紫外线照射(关于各照射量,参照表2),获得粘合片材层叠体(附带脱模膜的粘合片材)。

对所得的粘合片材层叠体进行以下的评价。

[0169] <凝胶分率>

自实施例、比较例及参考例中制作的各粘合片材层叠体去除脱模膜,层叠多层的粘合片材,由此制成厚度1.0mm的层叠体后,冲裁直径8mm的圆柱体,将其作为样品,以200目的SUS制金属丝网进行包裹,在调整为23°C的乙酸乙酯中浸渍72小时。之后,在75°C下干燥

4.5小时,分别测定在乙酸乙酯中浸渍前后的粘合剂的质量,将两个质量之差作为残存于金属丝网中的不溶解的粘合剂的质量。算出残存于金属丝网中的不溶解的粘合剂的质量相对于浸渍于乙酸乙酯之前的粘合剂的质量的百分率作为凝胶分率(%)。

[0170] <粘合力>

利用手压辊,在自实施例、比较例及参考例中制作的各粘合片材层叠体去除一个脱模膜后的粘合片材层叠体的粘合面,辊贴合作为衬底膜的聚对苯二甲酸乙二酯膜(三菱化学公司制造, DIAFOIL “S100”, 厚度50 μm)。将其裁断成10mm宽 \times 150mm长的短条状,使用手压辊,将剥离剩余的脱模膜所露出的粘合面辊贴合于预先贴合于不锈钢制板的透明聚酰亚胺膜(主成分:透明聚酰亚胺, KOLON公司制造的“C_50”, 以下称为“CPI膜”), 制作包含CPI膜/粘合片材/衬底膜的层叠片材,将该层叠片材于室温(23 $^{\circ}\text{C}$)环境下静置24小时进行固化,制作粘合力测定样品。

[0171] 在23 $^{\circ}\text{C}$ 或60 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,将衬底膜以300mm/min的剥离速度以与CPI膜呈180 $^{\circ}$ 的角度方式拉伸,通式剥离,以测力计测定拉伸强度,测定粘合片材相对于CPI膜的180 $^{\circ}$ 剥离强度(N/10mm),作为粘合力(23 $^{\circ}\text{C}$ 或60 $^{\circ}\text{C}$)。

将实施例中制作的粘合片材自CPI膜剥离时的剥离模式为界面剥离。再者,剥离模式为凝聚破坏者,在表中以“*”表示。

[0172] <粘弹性测定>

测定粘合片材的动态粘弹性,根据其结果读取损耗角正切值($\tan\delta$)的最大温度(玻璃化转变温度: T_g)、及-40 $^{\circ}\text{C}$ 、-20 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 及80 $^{\circ}\text{C}$ 下的剪切储能模量(G')。

[0173] [损耗角正切值($\tan\delta$)、剪切储能模量(G')]

自实施例、比较例及参考例中制作的各粘合片材层叠体去除脱模膜,层叠多层的粘合片材,由此制成厚度1.0mm的层叠体。

自所得的粘合片材(粘合层)的层叠体冲裁直径8mm的圆柱体(高度1.0mm),将其作为样品。

对于该样品,使用粘弹性测定装置(T.A.Instruments公司制造,制品名“DHR 2”),在以下的测定条件下测定动态粘弹性的温度分散。

根据所得的动态粘弹性的温度分散数据读取损耗角正切值($\tan\delta$)的峰值温度(玻璃化转变温度(T_g))、-40 $^{\circ}\text{C}$ 下的剪切储能模量[$G'(-40^{\circ}\text{C})$]、-20 $^{\circ}\text{C}$ 下的剪切储能模量[$G'(-20^{\circ}\text{C})$]、25 $^{\circ}\text{C}$ 下的剪切储能模量[$G'(25^{\circ}\text{C})$]、80 $^{\circ}\text{C}$ 下的剪切储能模量[$G'(80^{\circ}\text{C})$]。

[0174] (测定条件)

- 测定夹具: Φ 8mm平行板
- 应变:0.1%
- 频率:1Hz
- 测定温度:-60~100 $^{\circ}\text{C}$
- 升温速度:5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

[0175] <复原性>

自实施例、比较例及参考例中制作的各粘合片材层叠体去除脱模膜,层叠多层的粘合片材,由此制成厚度1.0mm的层叠体。

自所得的粘合片材(粘合层)的层叠体冲裁直径8mm的圆柱体(高度1.0mm),将其作

为样品。

对于该样品,使用粘弹性测定装置(T.A.Instruments公司制造,制品名“DHR 2”),在以下的测定条件下测定复原率,评价复原性。

即,通过读取于25℃下施加相当于厚度的7倍的剪切应变且维持10分钟后去除应力10分钟后的残留应变值而测定复原性。

关于复原性的计算,根据下述式求出。

$$\text{复原性}(\%) = [(700 - \text{残留应变值}) / 700] \times 100$$

[0176] 将通过上述测定、评价获得的结果示于表3。

[0177] [表3]

	凝胶分率 (%)	粘合力vs.CPI		可挠性				复原性 (10分钟后) (%)	
		23℃ (N/cm)	60℃ (N/cm)	Tg (Tanδ) (°C)	G' (-40℃) (kPa)	G' (-20℃) (kPa)	G' (25℃) (kPa)		G' (80℃) (kPa)
实施例1	57	9.6	2.4	-31.2	7344	172	18	6	77
实施例2	71	3.7	1.8	-39.9	1313	103	14	6	20
实施例3	57	10.4	3.6	-25.0	34408	502	38	27	68
比较例1	51	6.6	2.3	-30.5	11874	248	18	2	60
比较例2	64	2.8	0.9	-38.2	1001	86	11	5	90
比较例3	51	*	*	-23.8	55632	725	38	9	51
参考例1	70	4.3	1.3	-31.9	8920	197	23	9	82

[0178] 根据上述的评价结果,实施例1中为低温下的剪切储能模量较低的粘合片材,作为粘合剂组合物,使丙烯酸系聚合物(A)中含有具有链长相对较短的亚烷基的2官能的(甲基)丙烯酸酯单体,由此成为进一步具有优异的粘合力的片材。

这是由于,2官能的(甲基)丙烯酸酯单体使丙烯酸系聚合物(A)的侧链彼此键合,由此聚合物彼此难以穿透,损耗剪切模量G''增大。此外,推测通过使用链长相对较短的交联剂,伴随交联产生的网状结构变小,聚合物彼此更难以穿透而表现出较高的粘合力。

因此,可知使用本粘合片材的可挠性图像显示装置具有复原性及可挠性,进而由于粘合力优异,故分层也得到抑制。

[0179] 具体而言,比较例1中不含具有链长相对较短的亚烷基的2官能的(甲基)丙烯酸酯单体,相对于此,实施例1中含有该2官能(甲基)丙烯酸酯单体,由此实施例1的粘合力较比较例1的粘合力得到提高,此外,同样地实施例2的粘合力较比较例2的粘合力得到提高,由此也可知实施例的粘合片材具有复原性,进而具有优异的粘合力,使用实施例的粘合片材的可挠性图像显示装置具有复原性及可挠性,进而粘合力优异。

[0180] 此外,实施例3含有具有链长相对较短的亚烷基的2官能的(甲基)丙烯酸酯单体,相对于此,比较例3不含该(甲基)丙烯酸酯单体,故成为剪切储能模量、尤其是低温下的剪切储能模量较高的粘合片材。因此,可知在用于可挠性图像显示装置构成构件的贴合的情形时,无法解决进行折叠操作时产生的分层或折痕残留等课题。

再者,关于比较例3,在粘合力测定中,在粘合片材与CPI膜的界面无法剥离,产生

粘合片材的凝聚破坏,故无法测定相对于CPI界面的准确的粘合力。由此可知,在剥离模式为界面剥离的实施例中,返工性提高。

[0181] 此外,可知参考例1中,作为粘合剂组合物,丙烯酸系聚合物(A)中含有具有链长相对较长的亚烷基的2官能的(甲基)丙烯酸酯单体,故虽具有复原性,但与实施例相比,粘合力降低。

[0182] 上述实施例中,展示了本发明中的具体之形态,但上述实施例仅为例示,不应作限定性解释。计划将本领域技术人员了解的各种变化包含于本发明的范围内。

[产业上的可利用性]

[0183] 本发明的粘合片材具有良好的可挠性及复原性,进而具有优异的粘合力。因此,可用作用以获得可弯曲、可折叠、可卷曲、可伸缩等的各种可挠性图像显示装置的粘合片材,尤其适合于产生反复弯折的可折叠图像显示装置用的粘合片材。