(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118647683 A
(43)申请公布日 2024.09.13

(21)申请号 202380019638.7
(22)申请日 2023.03.15
(30)优先权数据
2022-056418 2022.03.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.31
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/009981 2023.03.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/189573 JA 2023.10.05
(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 峯元诚也
(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 4/06(2006.01)
C09J 133/08(2006.01)
G09F 9/00(2006.01)
C09J 7/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

粘合片材、附离型膜粘合片材及可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材

(57)摘要

作为可挠性及耐油性优异的粘合片材，本发明的粘合片材具备由包含(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、光固化性化合物(B)及光聚合引发剂(C)的粘合剂组合物形成的粘合剂层，上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)包含来自具有碳原子数为3～6的直链及/或支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元，以及来自玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元，来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的比率为20质量%以上60质量%以下，来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元相对于来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的含量质量比(W(a2)/W(a1))为0.3～3.0，上述粘合片材的-20℃下的剪切储能模量(G')为800kPa以下。

CN 118647683 A

1.一种粘合片材,其具备由包含(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、光固化性化合物(B)及光聚合引发剂(C)的粘合剂组合物形成的粘合剂层,

所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)包含来自具有碳原子数为3～6的直链及/或支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯a1的结构单元,以及来自制成均聚物时的玻璃化转变温度低于所述(甲基)丙烯酸烷基酯a1的(甲基)丙烯酸酯a2的结构单元,

来自所述(甲基)丙烯酸烷基酯a1的结构单元相对于构成所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的全部结构单元100质量%的比率为20质量%以上60质量%以下,

来自所述(甲基)丙烯酸酯a2的结构单元相对于来自所述(甲基)丙烯酸烷基酯a1的结构单元的含量质量比W(a2)/W(a1)为0.3～3.0,

所述粘合片材的-20℃下的剪切储能模量G'为800kPa以下。

2.如权利要求1所述的粘合片材,其中所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)进一步包含来自含有极性基的单体a3的结构单元。

3.如权利要求1或2所述的粘合片材,其中所述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的重均分子量为60万～150万。

4.如权利要求1至3中任一项所述的粘合片材,其中所述光固化性化合物(B)为具有聚环氧烷骨架的(甲基)丙烯酸酯。

5.如权利要求1至4中任一项所述的粘合片材,其中所述粘合剂组合物进一步包含硅烷偶联剂(D)。

6.如权利要求1至5中任一项所述的粘合片材,其中所述粘合片材的-20℃下的剪切储能模量G'为500kPa以下。

7.如权利要求1至6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%。

8.如权利要求1至7中任一项所述的粘合片材,其中根据下述式求出的耐油粘合率X为84%以上,

X＝(B/A)×100%

A:将粘合片材裁断成宽10mm×长150mm且贴合于聚酰亚胺膜,于23℃、50%RH、剥离角180°、剥离速度300mm/min的条件下剥离时的对所述聚酰亚胺膜表面的粘合力,

B:将粘合片材裁断成宽10mm×长150mm且贴合于聚酰亚胺膜,将油酸:角鲨烯＝1:1的混合液、即人工皮脂液以1μL/cm的量滴加于粘合片材的长度方向的两端部,于23℃、50%RH下保管5日后以剥离角180℃、剥离速度300mm/min剥离时的对所述聚酰亚胺膜表面的粘合力。

9.如权利要求1至8中任一项所述的粘合片材,其为透明。

10.如权利要求1至9中任一项所述的粘合片材,其全光线透过率为80%以上,雾度为5%以下。

11.如权利要求1至10中任一项所述的粘合片材,其用作可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材。

12.一种附离型膜粘合片材,其具备权利要求1至11中任一项所述的粘合片材与离型膜层叠而成的结构。

13.一种可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材,其包含权利要求1至11中任一项所

述的粘合片材或权利要求12所述的附离型膜粘合片材。

14.如权利要求13所述的可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材,其中所述可挠性图像显示设备构成部件包含选自聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚酰亚胺膜、芳香族聚酰胺膜及玻璃板中的任一部件。

粘合片材、附离型膜粘合片材及可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粘合片材、附离型膜粘合片材及可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材，更详细而言，本发明涉及一种具有充分的粘合性、可挠性且耐油性优异的粘合片材、附离型膜粘合片材及可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材。

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)的可挠性图像显示设备且广泛商用化。

作为可挠性图像显示设备，可列举图像显示面具有曲面形状的可弯曲设备、能够反复弯折的可折叠设备、能够卷绕的可卷曲设备、能够拉伸的可拉伸设备等。

此种可挠性图像显示设备中，光学特性自不必言，亦需要可挠性、尤其是对弯折具有高度的耐久性。

[0003] 例如专利文献1中揭示有一种不存在反复弯折后于折叠部分显示的图像产生混乱担忧的附粘合层的层叠膜。

此外，专利文献2中揭示有一种包含具有规定范围的玻璃化转变温度及储能模量的双面粘合片材与图像显示设备用可挠性部件的层叠体，其即便在接近于实际使用环境下的弯曲试验中亦不会产生折痕或剥离。

[0004] 另外，如上所述的可挠性图像显示设备中使用的显示图像的覆盖窗部件价格高昂，存在出于防止损伤等目的于覆盖窗的表面进一步层叠表面保护膜而使用的情形。

上述图像显示用表面保护膜不仅需要表面保护特性，亦需要对弯折具有高度的耐久性。

[0005] 进一步，近年来，使用笔记本电脑或平板计算机、智能型手机时，人的手指等皮肤接触壳体或图像显示画面的机会增多。通常，皮肤的表面除了汗以外亦存在皮脂或化妆品类等油状成分，故而存在长期使用期间，例如上述油状成分等逐渐地自保护面板与壳体的接合部端部渗入，甚至渗透至粘合片材的粘合层的情形。在油状成分等渗透至粘合层的情形时，粘合片材的粘合剂自被粘合体的端部溢出，或上述表面保护膜的粘接力降低而产生剥离等问题，故而改善耐油性的需求高涨。

[0006] 例如专利文献3中记载有，藉由在包含含有羟基的(甲基)丙烯酸系树脂与异氰酸酯固化剂的粘合剂中并用特定结构的丙烯酸系树脂与特定结构的异氰酸酯固化剂而谋求弯折适性、耐皮脂性等的提高。

现有技术文献

[专利文献]

[0007] [专利文献1]日本特开2020-196255号公报

[专利文献2]国际公开第2018/173896号

[专利文献3]日本特开2020-45443号公报

发明内容

发明所解决的问题

[0008] 然而,上述专利文献1及2中揭示的技术虽考虑到弯折时的耐久性,但未考虑到耐油性。

此外,专利文献3中,虽对耐油性进行了研究,但由于包含提高凝聚力的丙烯酸甲酯(Tg:8℃)或甲基丙烯酸甲酯(Tg:105℃)及异氰酸酯交联剂等,故而粘合剂的玻璃化转变温度较高,就近年来寻求的可挠性、尤其是低温下的可挠性方面而言仍不充分,对于可挠性与耐油性的兼顾,寻求进一步的改良。

[0009] 因此,本发明于此种背景下提供一种可挠性良好且耐油性优异的粘合片材、附离型膜粘合片材及可挠性图像显示设备用粘合片材。

解决问题的技术手段

[0010] 且说,本发明者鉴于该情况,发现藉由将具备由包含(甲基)丙烯酸系共聚物、光固化性化合物及光聚合引发剂的粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片材的-20℃下的剪切储能模量设为特定范围,可挠性良好,并且耐油性亦优异,其中上述(甲基)丙烯酸系共聚物包含来自具有特定的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元与来自玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯的(甲基)丙烯酸酯的结构单元,且来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的比率,以及来自玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯的(甲基)丙烯酸酯的结构单元相对于来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的含量质量比为特定范围。

[0011] 即,本发明具有以下的态样。

[1]一种粘合片材,其具备由包含(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、光固化性化合物(B)及光聚合引发剂(C)的粘合剂组合物形成的粘合剂层,

上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)包含来自具有碳原子数为3~6的直链及/或支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元与来自制成均聚物时的玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元,

来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元相对于构成上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的全部的结构单元100质量%的比率为20质量%以上60质量%以下,

来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元相对于来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的含量质量比(W(a2)/W(a1))为0.3~3.0,

上述粘合片材的-20℃下的剪切储能模量(G')为800kPa以下。

[2]如[1]中记载的粘合片材,其中上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)进一步包含来自含有极性基的单体(a3)的结构单元。

[3]如[1]或[2]中记载的粘合片材,其中上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的重均分子量为60万~150万。

[4]如[1]~[3]中任一项记载的粘合片材,其中上述光固化性化合物(B)为具有聚环氧烷骨架的(甲基)丙烯酸酯。

[5]如[1]~[4]中任一项记载的粘合片材,其中上述粘合剂组合物进一步包含硅烷偶联剂(D)。

[6]如[1]~[5]中任一项记载的粘合片材,其中上述粘合片材的-20℃下的剪切储

能模量(G')为500kPa以下。

[7]如[1]～[6]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%。

[8]如[1]～[7]中任一项记载的粘合片材,其中根据下述式求出的耐油粘合率(X)为84%以上。

X(%)＝(B/A)×100

A:将粘合片材裁断成宽10mm×长150mm且贴合于聚酰亚胺膜,于23℃、50%RH、剥离角180°、剥离速度300mm/min的条件下剥离时的对上述聚酰亚胺膜表面的粘合力。

B:将粘合片材裁断成宽10mm×长150mm且贴合于聚酰亚胺膜,将油酸:角鲨烯＝1:1的混合液(人工皮脂液)以1μL/cm的量滴加于粘合片材的长度方向的两端部,于23℃、50%RH下保管5日后以剥离角180℃、剥离速度300mm/min剥离时的对上述聚酰亚胺膜表面的粘合力。

[9]如[1]～[8]中任一项记载的粘合片材,其为透明。

[10]如[1]～[9]中任一项记载的粘合片材,其全光线透过率为80%以上,雾度为5%以下。

[11]如[1]～[10]中任一项记载的粘合片材,其用作可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材。

[12]一种附离型膜粘合片材,其具备如[1]～[11]中任一项记载的粘合片材与离型膜层叠而成的结构。

[13]一种可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材,其包含如[1]～[11]中任一项记载的粘合片材或如[12]中记载的附离型膜粘合片材。

[14]如[13]中记载的可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材,其中上述可挠性图像显示设备构成部件包含选自聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚酰亚胺膜、芳香族聚酰胺膜及玻璃板中的任一部件。

发明的效果

[0012] 本发明的一实施方式的粘合片材为例如在贴合于可挠性图像显示设备而使用期间具有表面保护功能,以及弯折性、柔软性、复原性等可挠性,进一步耐油性亦优异的表面保护膜用粘合片材。

具体实施方式

[0013] 以下,对本发明的实施方式的一例进行详细说明。其中,本发明不限于以下说明的实施方式。

再者,本发明中,所谓“膜”是概念性地包含片材、膜、带等。

此外,如图像显示面板、保护面板等记载为“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,还包含“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)的情形时,只要无特别说明,则亦包含“优选为小于y”的含义。

进一步,所谓“x及/或y(x、y为任意的构成)”,意指x及y的至少一者,意指仅x、仅y、x及y的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,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。

[0016] <粘合剂组合物>

本发明的一实施方式的粘合片材(以下,称为「本片材」)是由包含(甲基)丙烯酸系共聚物(A)作为主成分,且进一步包含光固化性化合物(B)及光固化性化合物(B)的粘合剂组合物形成。

[0017] 就容易调整交联密度或固化度,对基材等的损害较少等方面而言,优选上述粘合剂组合物藉由活性能量线而固化。此外,上述粘合剂组合物亦可如下所述般分成多个阶段固化。

以下,对上述粘合剂组合物中所含的各成分进行说明。

[0018] [(甲基)丙烯酸系共聚物(A)]

上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)包含来自具有碳原子数为3~6的直链及/或支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元与来自制成均聚物时的玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元。

[0019] [(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)]

将上述具有碳原子数为3~6的直链及/或支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)制成均聚物时玻璃化转变温度通常为-10~-80℃,优选为-15~-70℃、特别优选为-40~-60℃。藉由将(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的玻璃化转变温度设为上述范围,存在耐油性优异的倾向。

再者,上述制成均聚物时的玻璃化转变温度例如可使用聚合物手册(Polymer Handbook)中记载的值。

[0020] 作为具体的上述具有烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1),例如可列举:(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯等(甲基)丙烯酸直链烷基酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯等(甲基)丙烯酸支链烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯等。这些可单独或2种以上以结构单元的形式包含于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)。其中,就耐油性的方面而言,优选为(甲基)丙烯酸直链烷基酯,特别优选为(甲基)丙烯酸正丁酯。

[0021] 来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元相对于构成上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的全部的结构单元100质量%的比率为20~60质量%,优选为24~56质量%,特别优选为28~52质量%。藉由将来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的比率设为上述范围,耐油性优异。

[0022] [(甲基)丙烯酸酯(a2)]

作为上述制成均聚物时的玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的(甲基)丙烯酸酯(a2),并无特别限定,例如可列举:(甲基)丙烯酸烷基酯[其中上述(甲基)

丙烯酸烷基酯(a1)除外]、含有羟基的(甲基)丙烯酸酯、含有氨基的(甲基)丙烯酸酯、含有异氰酸基的(甲基)丙烯酸酯、含有羧基的(甲基)丙烯酸酯、含有乙酰乙酰基的(甲基)丙烯酸酯、含有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯等。本发明中,只要自这些之中使用玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的(甲基)丙烯酸酯即可。上述(甲基)丙烯酸酯(a2)可单独或2种以上以结构单元的形式包含于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)。

[0023] 此外,在(甲基)丙烯酸系共聚物(A)中包含2种以上的来自(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的情形时,必须使用玻璃化转变温度低于所含的全部的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的(甲基)丙烯酸酯(a2)。

[0024] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(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、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等(甲基)丙烯酸直链烷基酯;(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、(甲基)丙烯酸异硬脂酯等(甲基)丙烯酸支链烷基酯;(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、3,5,5-三甲基环己烷(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯等。

[0025] 作为上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:(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。

[0026] 作为上述含有氨基的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:(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酰胺等含有叔氨基的(甲基)丙烯酸酯等。

[0027] 作为上述含有异氰酸基的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举异氰酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯或其环氧烷加成物等。此外,上述异氰酸基亦可受到甲基乙基酮肟、3,5-二甲基吡唑、1,2,4-三唑、丙二酸二乙酯等封端剂保护。

[0028] 作为上述含有羧基的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:(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等。

[0029] 作为上述含有乙酰乙酰基的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举(甲基)丙烯酸2-(乙酰

乙酰氧基)乙酯等。

[0030] 作为上述含有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯,例如可列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸烯丙基缩水甘油酯等。

[0031] 将上述(甲基)丙烯酸酯(a2)制成均聚物时玻璃化转变温度通常为-20～-90℃,优选为-40～-85℃、特别优选为-60～-80℃。藉由将(甲基)丙烯酸酯(a2)的玻璃化转变温度设为上述范围,存在可挠性优异的倾向。

[0032] 此外,上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)与上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的玻璃化转变温度的差通常为1～40℃,优选为5～30℃,特别优选为10～20℃。再者,在包含多种上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)、(甲基)丙烯酸酯(a2)的情形时,只要玻璃化转变温度最低的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)与玻璃化转变温度最高的(甲基)丙烯酸酯(a2)的差为上述范围内即可。

[0033] 其中,就可挠性的方面而言,(甲基)丙烯酸酯(a2)优选为(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选为(甲基)丙烯酸支链烷基酯。

作为上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的较佳的具体例,上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)为(甲基)丙烯酸正丁酯,上述(甲基)丙烯酸酯(a2)为(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0034] 来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元相对于构成上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的全部的结构单元100质量%的比率通常为10～60质量%,优选为14～50质量%,特别优选为18～45质量%。藉由将来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元的比率设为上述范围,存在可挠性优异的倾向。

[0035] 来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元相对于来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的含量质量比[W(a2)/W(a1)]为0.3～3.0,优选为0.4～1.5。

藉由将(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)与(甲基)丙烯酸酯(a2)的含量质量比设为上述范围,可挠性、耐油性优异。

[0036] 本发明中,藉由使(甲基)丙烯酸系共聚物(A)包含来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元,可获得较高的耐油性,此外,藉由使(甲基)丙烯酸系共聚物(A)包含来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元,可获得优异的可挠性。

上述(甲基)丙烯酸酯(a1)与上述(甲基)丙烯酸酯(a2)由于烷基链的碳原子数、或官能团结构不同,故而相容性容易变得不充分,可产生以下的不良情形:聚合时产生相分离结构而使聚合物产生白浊。然而,在将来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元相对于来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的含量质量比[W(a2)/W(a1)]设为规定的范围的情形时,可获得兼具良好的耐油性与可挠性,并且光学上均质的透明粘合片材。

[0037] 上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)优选为进一步包含来自含有极性基的单体(a3)的结构单元。藉由包含来自上述含有极性基的单体(a3)的结构单元,存在可赋予凝聚力或交联促进作用的倾向。

[0038] 作为上述含有极性基的单体(a3),例如可列举含有羟基的单体、含有羧基的单体、含有氮原子的单体等。这些可单独或2种以上以结构单元的形式包含于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)。其中,就与下述的光固化性化合物(B)的反应性优异的方面而言,更优选为含有羟基的单体、含有羧基的单体,进一步优选为含有羟基的单体。

[0039] 作为上述含有羟基的单体,例如可列举上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯中说明的单体。

[0040] 作为上述含有羧基的单体,例如可列举上述含有羧基的(甲基)丙烯酸酯中说明的单体、或丁烯酸、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。

[0041] 作为上述含有氮原子的单体,例如可列举含有氨基的单体、含有酰胺基的单体、含有异氰酸基的单体等。

[0042] 作为上述含有氨基的单体,例如可列举上述含有氨基的(甲基)丙烯酸酯中说明的单体。

[0043] 作为上述含有酰胺基的单体,例如可列举:(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。

[0044] 作为上述含有异氰酸基的单体,例如可列举上述含有异氰酸基的(甲基)丙烯酸酯中说明的单体。

[0045] 就凝聚力的方面而言,上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)优选为包含来自含有极性基的单体(a3)的结构单元中来自含有羟基的单体的结构单元,更优选为包含来自含有伯羟基的(甲基)丙烯酸酯的结构单元,特别优选为包含来自(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯及/或丙烯酸4-羟基丁酯的结构单元。

[0046] 来自上述极性基单体(a3)的结构单元相对于构成上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的全部的结构单元100质量%的比率通常为45质量%以下、优选为1~40质量%、更优选为5~37质量%、特别优选为15~35质量%。

[0047] 再者,在上述含有极性基的单体(a3)亦相当于上述(甲基)丙烯酸酯(a2)的情形时,含有极性基的单体(a3)不包括(甲基)丙烯酸酯(a2)。其中,在(甲基)丙烯酸系共聚物(A)中所含的来自(甲基)丙烯酸酯(a2)的结构单元仅为来自上述含有极性基的单体(a3)的结构单元的情形时,将上述含有极性基的单体(a3)作为(甲基)丙烯酸酯(a2)。

[0048] 上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)亦可包含来自上述(甲基)丙烯酸酯(a2)中说明的单体中不相当于(甲基)丙烯酸酯(a2)的单体,以及其他共聚性单体(以下,将这些一并称为"其他单体")的结构单元。此外,这些可单独或2种以上以结构单元的形式包含于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)。

[0049] 作为上述其他共聚性单体,例如可列举:(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'-溴二苯甲酮及这些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、丙酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、烷基乙烯醚、乙烯基甲苯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯啶酮、衣康酸二烷基酯、反丁烯二酸二烷基酯、乙酰乙酸烯丙酯、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含有乙烯基的单体等。

[0050] 来自其他单体的结构单元相对于构成上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的全部的结构单元100质量%的比率通常为30质量%以下、优选为25质量%以下、更优选为20质量%以下。再者,下限值通常为0质量%。

[0051] 上述(甲基)丙烯酸酯系共聚物(A)可藉由使上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)、(甲基)丙烯酸酯(a2)、优选的含有极性基的单体(a3)及视需要的其他单体以成为上述所说明的结构单元的比率的方式进行共聚而获得。作为上述聚合方法,例如可使用溶液聚合、悬浮聚合、块状聚合、乳化聚合等先前公知的聚合方法,就可安全且稳定地以任意的结构单元比率制造(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的方面而言,优选为利用溶液聚合制造。

[0052] 此外,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)亦可于侧链导入光活性部位、例如聚合性碳双键基。藉此,可提高粘合剂组合物的交联效率,可藉由更短时间的活性能量线照射使粘合剂组合物交联而提高生产性。

[0053] 作为于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的侧链导入聚合性碳双键基的方法,例如可列举以下方法:制造具有来自上述的含有极性基的单体(a3)或含有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物(A),其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活性的状态下进行缩合或加成反应。

[0054] 作为这些官能团的组合,可列举: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。这些官能团的组合中,就反应控制的容易性而言,优选为羟基与异氰酸基的组合。其中,优选(甲基)丙烯酸系共聚物(A)具有羟基,上述化合物具有异氰酸基的组合。

作为具有聚合性碳双键基的异氰酸酯化合物,可列举上述的异氰酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯或其环氧烷加成物等。

[0055] 就提高粘合性或应力缓和性的观点而言,具有可与上述官能团反应的官能团和聚合性碳双键基的化合物的含量相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为10质量份以下,更优选为8质量份以下、进一步优选为5质量份以下、特别优选为3质量份以下。再者,就反应效率的方面而言,优选为1质量份以上。

[0056] 就可获得凝聚力较高的粘合剂组合物的观点而言,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的重均分子量(Mw)优选为60万~150万,更优选为70万~120万,进一步优选为80万~110万。

若(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的重均分子量为上述范围内,则存在可获得凝聚力较高的粘合剂组合物的倾向,此外,存在操作性或均匀搅拌性优异的倾向。

[0057] 本发明中,重均分子量(Mw)例如可以如下方式求出。

(重均分子量的测定方法)

将使用12mL四氢呋喃(THF)溶解4mg的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)而成者作为测定试样,使用凝胶渗透色谱(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,藉此可求出重均分子量(Mw)。

• 保护柱:TSK guard column HXL

• 分离柱:TSK gel GMHXL(4根)
• 温度:40℃
• 注入量:100μL
• 聚苯乙烯换算
• 溶剂:THF
• 流速:1.0mL/min

[0058] 就抑制低温下的剪切储能模量(G')的增加的方面而言,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-20℃以下,更优选为-23℃以下、进一步优选为-25℃以下、特别优选为-30℃以下。再者,玻璃化转变温度(Tg)的下限值通常为-50℃。

[0059] 本发明中,(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度(Tg)是藉由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正切(损耗模量G″/储能模量G'=tanδ)变得最大的温度而求出。

例如,可将(甲基)丙烯酸系共聚物(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,DHR 2),于以下的测定条件下对其测定损耗正切(tanδ)。

(测定条件)

• 测定夹具:Φ8mm平行板
• 应变:0.1%
• 频率:1Hz
• 测定温度:-60~100℃
• 升温速度:5℃/min

[0060] [光固化性化合物(B)]

光固化性化合物(B)是具有藉由光照射而固化的性质的化合物。

藉由使上述光固化性化合物(B)包含于粘合剂组合物中,可调整粘合剂组合物的流变特性或对被粘合部件的密接性。

[0061] 作为上述光固化性化合物(B),例如可列举(甲基)丙烯酸系单体或(甲基)丙烯酸系低聚物等,若使用这些,则粘合剂组合物的剪切储能模量(G')或玻璃化转变温度(Tg)的调整变得容易,故而较佳。

[0062] 例如,在调配制成均聚物时的玻璃化转变温度(Tg)低于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的玻璃化转变温度(Tg)的单官能(甲基)丙烯酸系单体、或单官能(甲基)丙烯酸系低聚物的情形时,存在可降低粘合剂组合物的玻璃化转变温度(Tg),而可提高低温(例如-20℃)下的柔软性,使该温度下的弯曲耐久性变得优异的倾向。

此外,在使用具有2个以上的官能团的多官能(甲基)丙烯酸系单体、或多官能(甲基)丙烯酸系低聚物等的情形时,存在可形成交联结构而对粘合层(粘合片材)赋予凝聚力或适度的韧性的倾向。进一步,藉由使粘合层具有适度的韧性,存在以下倾向:不仅可防止裁断时粘合层发生变形而垮塌,而且即便于部件贴合后施加有应力的情况下,图像显示设备构成部件的表面亦不会起伏,复原性优异。

光固化性化合物(B)可单独使用或并用2种以上。其中,优选为(甲基)丙烯酸系低聚物,更优选为包含单官能(甲基)丙烯酸系低聚物作为主成分。

[0063] 作为上述单官能(甲基)丙烯酸系单体,可适当使用作为用作上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的结构单元的(甲基)丙烯酸酯单体所例示的化合物。

其中,就对粘合片材赋予柔软性的观点而言,优选制成均聚物时的玻璃化转变温度(Tg)为-20℃以下、优选为-30℃以下、更优选为-40℃以下的(甲基)丙烯酸酯单体。玻璃化转变温度(Tg)的下限并无特别限定,例如为-100℃。

此外,就赋予对被粘合体的密接性的观点而言,优选为含有极性基及/或环氧烷骨架的(甲基)丙烯酸系单体。

[0064] 作为上述单官能(甲基)丙烯酸系低聚物,例如可列举:单官能聚酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、单官能环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物、单官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、单官能聚醚(甲基)丙烯酸酯系低聚物等。

其中,就使固化物获得适度的韧性及柔软性,对被粘合体的密接性优异的观点而言,优选为单官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物。

[0065] 上述单官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物例如可藉由使多元醇、聚异氰酸酯以及含有羟基的单(甲基)丙烯酸酯或含有异氰酸基的单(甲基)丙烯酸酯进行反应而获得。

[0066] 作为上述多元醇,可使用通常用于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物的多元醇,例如可列举:聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等聚醚多元醇、邻苯二甲酸、己二酸、顺丁烯二酸等多元羧酸与乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等多元醇的缩聚物、或环状酯(内酯)的开环聚合物等聚酯系多元醇、1,6-己二醇碳酸酯多元醇等聚碳酸酯多元醇等。这些可单独使用或并用2种以上。其中,优选为聚醚多元醇,特别优选为聚丙二醇。

[0067] 作为上述聚异氰酸酯,例如可列举:六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、赖氨酸三异氰酸酯等脂肪族系多元异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯等脂环式系多元异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚苯基甲烷聚异氰酸酯、改性二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等芳香族系多元异氰酸酯等多元异氰酸酯,以及上述多元异氰酸酯的三聚体化合物、上述多元异氰酸酯的多聚体化合物等。此外,作为聚异氰酸酯,例如亦可列举脲基甲酸酯型聚异氰酸酯、缩二脲型聚异氰酸酯等。这些可单独使用或并用2种以上。

[0068] 作为上述含有羟基的单(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:(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。

这些之中,就反应性的方面而言,优选为含有伯羟基的(甲基)丙烯酸酯,就耐久性及低温柔软性的方面而言,特别优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁

酯。

[0069] 作为含有异氰酸基的单(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:(甲基)丙烯酸2-异氰酸基乙酯、异氰酸1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙酯、甲基丙烯酸2-(0-[1'-甲基亚丙基氨基]羧基氨基)乙酯等。这些之中,优选为(甲基)丙烯酸2-异氰酸基乙酯。

[0070] 上述单官能(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量(Mw)通常为5000以上、更优选为7000以上、进一步优选为9000以上。上限并无特别限定,例如为10万。

若单官能(甲基)丙烯酸系低聚物为具有此种重均分子量的化合物,则存在可维持与(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的相容性,且抑制渗出等经时变化的倾向。

再者,光固化性化合物(B)的重均分子量的测定视需要适用上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的重均分子量的测定方法。

[0071] 上述单官能(甲基)丙烯酸系低聚物亦可并用下述的多官能(甲基)丙烯酸系低聚物。在该情形时,(甲基)丙烯酸系低聚物成分中的(甲基)丙烯酰基的平均个数并无特别限制,通常为1.1~4左右、优选为1.2~3左右。藉由使(甲基)丙烯酰基的平均个数为此范围,存在可维持柔软性或对被粘合部件的密接性,且于粘合剂中形成适度的交联结构的倾向。

再者,所谓(甲基)丙烯酰基的平均个数,意指(甲基)丙烯酸系低聚物的1分子中存在的(甲基)丙烯酰基的平均个数。

[0072] 上述单官能(甲基)丙烯酸系低聚物的光固化后的玻璃化转变温度(Tg)通常为-20℃以下、优选为-30℃以下、更优选为-40℃以下。玻璃化转变温度(Tg)的下限并无特别限定,例如为-100℃。

藉由使单官能(甲基)丙烯酸系低聚物具有该范围的玻璃化转变温度(Tg),可获得赋予耐受弯曲变形时的压曲的柔软性且兼具复原性的粘合片材。

[0073] 上述单官能(甲基)丙烯酸系低聚物的光固化后的玻璃化转变温度(Tg)是指向上述单官能(甲基)丙烯酸系低聚物100质量份中添加光聚合引发剂3质量份形成树脂组合物,以波长365nm的累计光量成为1000mJ/cm^2的方式照射紫外线使其固化后的玻璃化转变温度(Tg)。

[0074] 再者,本发明中,所谓"光固化性",意指对所有放射线的反应性(固化性)。具体而言,意指具有藉由波长200nm~780nm的波长区域的光而固化的性质,特别优选为以具有对紫外线的反应性(固化性)的含义使用。

[0075] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸系单体,例如可列举:1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、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、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(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二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇的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。

其中,就对固化物赋予适度的韧性的观点而言,优选为聚乙二醇二(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)丙烯酸酯等具有聚环氧烷骨架的多官能(甲基)丙烯酸系单体。

[0076] 就对固化物赋予适度的柔软性的观点而言,上述多官能(甲基)丙烯酸系单体的重均分子量通常为100以上,优选为200以上,进一步优选为250以上。再者,上限通常为1000。

[0077] 此外,就藉由可见光使粘合剂组合物固化时,可获得韧性较高的固化物的方面,换言之,可获得具有适度的柔软性的固化物的方面而言,作为光固化性化合物(B),优选为多官能(甲基)丙烯酸系低聚物。

[0078] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸系低聚物,例如可列举:多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、多官能环氧(甲基)丙烯酸酯系低聚物、多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物、多官能聚醚(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,优选为多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物。

[0079] 上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物例如可使多元醇与聚异氰酸酯反应所得的两末端含有异氰酸基的化合物与含有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而获得。

[0080] 作为上述多元醇,可列举上述的多元醇。这些可单独使用或并用2种以上。其中,优选为聚醚多元醇,特别优选为聚丙二醇。

[0081] 作为上述聚异氰酸酯,可列举上述的聚异氰酸酯。这些可单独使用或并用2种以上。

[0082] 作为上述含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,可列举上述(甲基)丙烯酸系共聚物(A)中说明的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯。这些可单独使用或并用2种以上。其中,优选为含有伯羟基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0083] 作为上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物,优选为具有聚环氧烷骨架的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物,特别优选为具有丙二醇骨架的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系低聚物。

[0084] 上述多官能(甲基)丙烯酸系低聚物的重均分子量通常为3000以上,优选为5000以上、进一步优选为8000以上、特别优选为10000以上。重均分子量的上限值通常为10万。

[0085] 就可赋予粘合片材的形状稳定性、或制成层叠体时的耐久性的观点而言,光固化性化合物(B)的含量相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为1质量份以上,更优选为2质量份以上,进一步优选为4质量份以上,特别优选为10质量份以上。

关于光固化性化合物(B)的含量的上限值,就确保粘合性的观点而言,相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为100质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为40质量份以下,特别优选为30质量份以下。

[0086] 此外,除了上述光固化性化合物(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,亦可并用热交联剂。

作为该热交联剂,例如可列举: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等。这些之中,就与(甲基)丙烯酸系共聚物(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。

[0087] [光聚合引发剂(C)]

光聚合引发剂(C)只要为藉由活性能量线产生自由基的化合物即可。

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,以及可使所激发的引发剂与体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。

[0088] 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,亦可混合两者使用,进一步亦可分别使用1种或并用2种以上。

[0089] 本发明中,就(甲基)丙烯酸系共聚物(A)本身无需如碳碳双键类的官能团,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。

[0090] 作为上述裂解型光聚合引发剂,例如可列举:2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基环已基苯基酮、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-吗啉基苯基)丁烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)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、或其衍生物等。

[0091] 作为上述夺氢型光聚合引发剂,例如可列举: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、9-噻吨酮、2-氯-9-噻吨酮、3-甲基-9-噻吨酮、2,4-二甲基-9-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4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮。

[0092] 上述光聚合引发剂(C)的含量相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,通常为0.1~10质量份、优选为0.5~5质量份、更优选为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。

[0093] 上述粘合剂组合物包含(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、光固化性化合物(B)及光聚合引发剂(C),优选为进一步包含硅烷偶联剂(D)。此外,上述粘合剂组合物亦可包含下述的其他成分。

[0094] [硅烷偶联剂(D)]

硅烷偶联剂(D)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,例如可列举: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。

[0095] 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,特别优选为甲氧基、乙氧基。

再者,硅烷偶联剂(D)亦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。

[0096] 作为上述硅烷偶联剂(D),例如可列举: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含环氧基硅烷偶联剂、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烷基硅烷化合物进行共缩合而成的硅烷化合物即低聚物型含环氧基硅烷偶联剂;

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含巯基硅烷偶联剂、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烷基硅烷化合物进行共缩合而成的硅烷化合物即低聚物型含巯基硅烷偶联剂;

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(甲基)丙烯酰基硅烷偶联剂;

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氨基硅烷偶联剂;

3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷等含异氰酸基硅烷偶联剂;

乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等含乙烯基硅烷偶联剂等。

这些可单独使用,亦可并用2种以上。

[0097] 这些之中,就耐久性优异的方面而言,可较佳地使用含环氧基硅烷偶联剂、含巯基硅烷偶联剂,其中优选为含环氧基硅烷偶联剂,特别优选为3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0098] 作为硅烷偶联剂(D)的含量,相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为0.005～10质量份,特别优选为0.01～5质量份、进一步优选为0.05～1质量份。若该含量为上述下限值以上,则存在耐久性提高的倾向,若为上述上限值以下,则存在耐久性提高的倾向。

[0099] [其他成分]

粘合剂组合物可以不损及本发明效果的限度视需要适当含有例如塑化剂、紫外线吸收剂、防锈剂、粘合赋予树脂、或抗氧化剂、光稳定剂、金属钝化剂、防老化剂、吸湿剂、无机粒子等各种添加剂作为“其他成分”。

此外,视需要亦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。

[0100] (塑化剂)

塑化剂是藉由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,例如可列举: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。

[0101] (紫外线吸收剂)

作为紫外线吸收剂,例如可列举: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、苯并恶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。

[0102] 作为紫外线吸收剂的含量,相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为0.01~20质量份,特别优选为0.1~15质量份、进一步优选为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。

[0103] (防锈剂)

作为防锈剂,例如优选为三唑类、苯并三唑类等,可防止光学部件腐蚀。

防锈剂的含量相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为0.01~5质量份,其中优选为0.1~3质量份。

[0104] 上述其他成分的含量相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为5质量份以下,特别优选为1质量份以下、进一步优选为0.5质量份以下,下限值通常为0质量份。若该含量过多,则存在与(甲基)丙烯酸系共聚物(A)的相容性降低,透明性或耐久性降低的倾向。

[0105] 粘合剂组合物可藉由分别混合规定量的(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、光固化性化合物(B)及光聚合引发剂(C),优选为进一步混合规定量的硅烷偶联剂(D),视需要进一步混合规定量的其他成分而制备。

如此获得的粘合剂组合物可供于粘合片材、尤其是可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材。

[0106] <粘合片材>

本发明的一实施方式的粘合片材及可挠性图像显示设备构成部件用粘合片材(以下,有时总称为"本粘合片材")例如可以如下方式制造。其中,不限定于该方法。

[0107] 本粘合片材的制造中,只要藉由以下方式制造本粘合片材即可:制备含有(甲基)丙烯酸系共聚物(A)、光固化性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、优选的硅烷偶联剂(D)及视需要的其他成分等的粘合剂组合物,将该粘合剂组合物成形为片状,使其进行交联即聚合反应而固化,视需要适当实施加工。

[0108] 制备本粘合片材形成用的粘合剂组合物时,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(D)、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,亦可预先将全部的材料熔融混合后供给至混练机,亦可制作仅将添加剂预先浓缩至树脂中而成的母料而供给至混练机。

[0109] 接着,使所得的粘合剂组合物溶解于适当的溶剂,使用各种涂布手法将粘合剂组

合物成形为片状。

[0110] 作为该溶剂,只要为使粘合剂组合物溶解者则并无特别限定,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,更优选为乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、甲苯,尤其可较佳地使用乙酸乙酯。

[0111] 作为溶剂的含量,就干燥性而言,相对于(甲基)丙烯酸系共聚物(A)100质量份,优选为600质量份以下,更优选为500质量份以下,进一步优选为400质量份以下,特别优选为350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,进一步优选为100质量份以上,特别优选为150质量份以上。

[0112] 使粘合剂组合物溶解于溶剂后,将其涂布于离型膜(脱模膜)上使其干燥,藉由活性能量线照射进行固化,可形成本粘合片材。即,本粘合片材优选为具备本粘合片材与离型膜层叠而成的结构的附离型膜粘合片材。

[0113] 作为该离型膜,可适当使用公知的离型膜。

作为离型膜的材质,例如可适当选择于聚酯膜、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、氟树脂膜等膜涂布聚硅氧树脂进行离型处理而成者、或离型纸等而使用。

[0114] 离型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10~250μm,其中进一步优选25~200μm、尤其是35~190μm。

[0115] 此外,视需要亦可对离型膜进行压纹加工或各种凹凸(圆锥或棱锥形状或半球形状等)加工。

此外,亦可以提高对各种部件片材的粘接性的目的对离型膜的表面进行电晕处理、电浆处理及底涂处理等各种表面处理。

[0116] 作为上述涂布方法,例如可藉由辊式涂布、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而进行。

[0117] 此外,关于涂布,就可有效地发挥本发明的效果的方面而言,优选为以干燥后的粘合剂组合物的厚度成为1~200μm的方式涂敷,更优选为以干燥后的粘合剂组合物的厚度成为5~100μm的方式涂布,进一步优选为以干燥后的粘合剂组合物的厚度成为10~50μm的方式涂布。

[0118] 作为干燥方法,例如可列举利用干燥机、加热辊进行干燥、对膜吹送热风进行干燥等。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。

[0119] 作为干燥温度,通常为40~150℃,更优选为45~140℃、进一步优选为50~130℃、特别优选为55~120℃。若为上述温度范围,则可抑制离型膜的热变形,并且有效率地且相对安全地去除溶剂。

[0120] 作为干燥时间,通常为1~30分钟,更优选为3~25分钟、进一步优选为5~20分钟。若为上述时间范围,则可有效率地且充分地去除溶剂。

[0121] 上述干燥优选为使干燥后的溶剂含量成为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下、特别优选为0.1质量%以下,最优选为0质量%。

[0122] 关于上述活性能量线照射的照射能量、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)时,可亦由(甲基)丙烯酸系共聚物(A)引起夺氢反应,将(甲基)丙烯酸系共聚物(A)纳入交联结构,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者。

[0123] 作为上述活性能量线照射中的活性能量线,例如可列举: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、中子射线等电离放射线。其中,就对光学装置构成部件的损害抑制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进行固化。

[0124] 作为紫外线照射的光源,可列举使用发出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。

[0125] 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/cm^2,更优选为于100~2000mJ/cm^2的条件下进行,进一步优选为于300~1500mJ/cm^2的条件下进行。

活性能量线照射后,视需要亦可进行加热而提高固化度。

[0126] 藉由活性能量线的照射使粘合剂组合物固化而形成本粘合片材。所形成的本粘合片材的厚度优选为1~200μm,特别优选为5~100μm、进一步优选为10~50μm。若为上述下限值以上,则存在粘合物性容易稳定的倾向,若为上述上限值以下,则容易有效率地干燥,可降低制成卷状时的糊剂溢出等担忧。本粘合片材的厚度可藉由涂敷厚度与涂敷液的固形物成分浓度而调整。

[0127] 所得的本粘合片材亦可以具有潜在的活性能量线反应性的方式,换言之,亦可以残留活性能量线反应性的方式进行活性能量线交联而预固化。在预固化时,只要经由上述离型膜照射活性能量线使各层进行活性能量线交联即可。此时,可藉由控制活性能量线的照射量而调整活性能量线交联的程度(凝胶分率),亦可藉由如上所述般经由离型膜照射紫外线,遮断一部分活性能量线而调整活性能量线交联的程度(凝胶分率)。

[0128] 本粘合片材视需要亦可进一步层叠离型膜。在该情形时,可于离型膜上涂布粘合剂组合物且进行干燥后,藉由活性能量线照射使其固化,于其上层叠离型膜,此外,亦可于离型膜上涂布粘合剂组合物且进行干燥,层叠离型膜后,藉由活性能量线照射进行固化而形成本粘合片材。

[0129] 在使用上述涂布手法制造本粘合片材时,除了上述利用活性能量线照射的固化以外,亦可藉由进行热固化而获得本粘合片材。

[0130] 此外,作为将粘合剂组合物成形为片状而制造本粘合片材的另一实施方式,亦可采用公知的方法,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、注射成型、注液固化法等。其中,制造片材时,优选为湿式层压法、挤出流延法、挤出层压法。

[0131] 进一步,亦可制备上述粘合剂组合物,将其涂布于下述的表面保护膜或图像显示设备构成部件上,使该粘合剂组合物固化,藉此形成本粘合片材。

[0132] 本粘合片材的凝胶分率优选为30～95质量%,更优选为35～90质量%、进一步优选为40～85质量%。若为上述下限值以上,则存在可降低经时的糊剂溢出的风险的倾向,故而较佳。

上述凝胶分率是用于评价交联度(固化程度)的基准,可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0133] 本粘合片材的对聚酰亚胺膜表面的粘合力(A)[23℃、50%RH、剥离角度:180°、剥离速度300mm/min]优选为4～30N/cm,更优选为4.5～20N/cm、进一步优选为5～15N/cm。若为该范围,则存在具有充分的粘合性,可较佳地用作可挠性图像显示设备表面保护膜用的粘合片材的倾向。

上述粘合力(A)可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0134] 此外,在本粘合片材上滴加油酸:角鲨烯=1:1的混合液(人工皮脂液)且于23℃、50%RH下保管5日后的对聚酰亚胺膜表面的粘合力(B)[23℃、50%RH、剥离角度:180°、剥离速度300mm/min]优选为3～20N/cm,更优选为4～15N/cm、进一步优选为4.5～10N/cm。若为该范围,则存在具有对油的充分的耐性,可较佳地用作可挠性图像显示设备构成部件用的粘合片材的倾向。

上述粘合力(B)可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0135] 本粘合片材的耐油粘合率(X)优选为84%以上,更优选为85%以上。上述耐油粘合率(X)是根据下述式求出。

耐油粘合率(X)=[粘合力(B)/粘合力(A)]×100

[0136] 就抑制低温下的剪切储能模量(G')增加的方面而言,本粘合片材的玻璃化转变温度(Tg)优选为-20℃以下,更优选为-23℃以下、进一步优选为-25℃以下、特别优选为-30℃以下。再者,玻璃化转变温度(Tg)的下限值通常为-50℃。

藉由包含含有规定量的来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物(A),粘合片材的耐油性优异,但另一方面,存在可挠性容易变得不充分的倾向。然而,本发明中,藉由将粘合片材的玻璃化转变温度设为上述范围,可具有耐油性,且获得优异的可挠性。

上述玻璃化转变温度(Tg)可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0137] 本粘合片材的-20℃下的剪切储能模量(G')为800kPa以下。藉由使-20℃下的剪切储能模量(G')为800kPa以下,可获得低温(例如-20℃)下的耐弯曲性。就该观点而言,优选为700kPa,更优选为600kPa以下。

此外,尤其就防止高速或低温时弯折时的脱层的方面而言,本粘合片材的-20℃下的剪切储能模量(G')优选为500kPa以下,更优选为400kPa以下。再者,就防止糊剂溢出、维持粘合片材形状的观点而言,下限值优选为50kPa以上。

上述-20℃下的剪切储能模量(G')可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

藉由包含含有规定量的来自上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物(A),粘合片材的耐油性优异,但另一方面,存在可挠性容易变得不充分的倾向。然而,本发明中,藉由将粘合片材的-20℃下的剪切储能模量(G')设为上述范围,可具

有耐油性,且获得优异的可挠性。

[0138] 就维持较高的密接性的方面而言,本粘合片材的25℃下的剪切储能模量(G')优选为200kPa以下,更优选为100kPa以下、进一步优选为50kPa以下。就防止糊剂溢出、维持粘合片材形状的观点而言,下限值优选为1kPa以上。

上述60℃下的剪切储能模量(G')可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0139] 本粘合片材的复原性优选为30%以上,更优选为35%以上、进一步优选为40%以上。复原性较高为宜,故而上限为100%。

上述复原性可于下述的实施例中记载的测定条件下测定。

[0140] 本粘合片材优选为透明。藉由使本粘合片材为透明,可不损害图像显示面的可视性而获得优异的外观。所谓本粘合片材为透明,意指本粘合片材的依据JIS K7361-1(ISO-13468-1)测定的全光线透过率为50%以上,且依据JIS K7136(ISO-14782)测定的雾值为10%以下。

[0141] 就对图像显示设备等要求透明性的用途有用的方面而言,本粘合片材的依据JIS K7361-1(ISO-13468-1)测定的全光线透过率优选为80%以上,更优选为85%以上,进一步优选为90%以上。再者,上限越高越佳,并无特别限定。

[0142] 就对图像显示设备等要求透明性的用途有用的方面而言,本粘合片材的依据JIS K7136(ISO-14782)测定的雾度优选为5%以下,更优选为3%以下,进一步优选为2%以下,特别优选为1%以下。再者,下限越低越佳,并无特别限定。

[0143] 作为调整全光线透过率或雾度的方法,例如只要调整(甲基)丙烯酸系共聚物(A)或光固化性化合物(B)的组成,或使用无着色的光聚合引发剂(C),或使其不含着色剂或粒子等即可。此外,亦可使用抗氧化剂抑制随着加热或经时劣化产生的着色。其中,不限定于这些方法。

[0144] 如此获得的本粘合片材可与图像显示设备构成部件层叠而构成可挠性图像显示设备用层叠体(以下,亦记载为“本层叠体”)。

此时,所谓“图像显示设备构成部件”,例如可列举:反射片材、导光板与光源、扩散膜、棱镜片(prism sheet)、液晶面板、相位差板、玻璃基板、偏光板、有机EL面板、电极、抗反射膜、彩色滤光片、触控传感器、覆盖玻璃、覆盖塑料、或将这些中的2种以上的部件复合一体化而成者、或表面保护膜。

再者,除了上述部件以外,视需要亦可介存抗静电层或硬涂层、锚定层、离型层、易粘接层、保护层、防渗出层及平坦化层等其他层。

[0145] 上述表面保护膜优选为藉由纳米压痕仪测定的接触深度200~400nm下的表面硬度为400MPa以上,更优选为450MPa以上、特别优选为500MPa以上。上限值通常为9GPa。若为该范围内,则可获得制成可挠性图像显示设备构成部件用层叠体时的充分的耐刮痕性或耐冲击性。

此外,上述表面保护膜优选为于曲率半径(R)=1.5mm的条件下进行-20℃下的20万次的弯折试验时未发生外观变化的部件,于该情形时,制成可挠性图像显示设备构成部件用层叠体时,难以于弯曲部产生折痕或脱层,故而较佳。

[0146] 再者,本发明中,表面保护膜的表面硬度藉由纳米压痕法进行评价。

通常,纳米压痕法是以下的手法:将压头以一定载荷向试样压入至规定的深度(接

触深度)(负载),其后提拉压头直至压头自试样离开(卸除),根据此时的位移与载荷的关系(载荷-位移曲线)分析试样表面的机械特性。

本发明中的表面硬度是在以下的测定条件下根据以下的式算出。

$H_{IT}=F_{MAX}/A_p$

(H_{IT}:表面硬度,F_{MAX}:最大试验载荷,A_p:接触投影面积)

(测定条件)

- 测定装置:Bruker公司製造,TI980
- 最大载荷:1000μN
- 压头材质:金刚石
- 压头形状:三角锥
- 施加载荷:1mN
- 接触深度:300nm

[0147] 作为上述表面保护膜,例如可列举聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚酰亚胺膜、芳香族聚酰胺膜、玻璃板等部件。其中,就通用性的方面而言,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,就可减小弯折角度的方面而言,优选为聚酰亚胺膜,就可获得较高的表面强度的方面而言,优选为玻璃板,尤其就表面硬度较高的方面而言,有效的是聚酰亚胺膜及玻璃板。

[0148] 上述部件亦可于表面设置涂布层。

作为涂布层,并无特别限定,例如可列举:易粘接涂层、离型层、硬涂层、抗静电涂层、耐指纹层等。

[0149] 作为上述表面保护膜与本粘合片材的层叠体的层构成,例如可列举下述的构成。其中,不限定于这些。

- (观察侧)硬涂层/聚酰亚胺膜/粘合片材(有机EL侧)(表面硬度:906MPa)
- (观察侧)硬涂层/PET膜/粘合片材(有机EL侧)(表面硬度:418MPa)
- (观察侧)硬涂层/PET膜/粘合片材/玻璃(有机EL侧)(表面硬度:376MPa)
- (观察侧)硬涂层/PET膜/粘合片材(有机EL侧)(表面硬度:484MPa)

[0150] 上述可挠性图像显示设备构成部件用层叠体优选为作为动态弯折的可靠性试验,于曲率半径R=1.5mm、60rpm(1Hz)、20℃的设定下进行U字弯曲的循环评价时,不产生弯曲部的不良情形(脱层、断裂、压曲、流动)的弯折次数为4万次以上,更优选为弯折次数为10万次以上。

[0151] 此外,上述可挠性图像显示设备构成部件用层叠体优选为作为动态弯折的可靠性试验,于曲率半径R=1.5mm、60rpm(1Hz)、-20℃的设定下进行U字弯曲的循环评价时,不产生弯曲部的不良情形(脱层、断裂、压曲、流动)的弯折次数为4万次以上,更优选为弯折次数为10万次以上。

[0152] 此外,优选为作为可挠性图像显示设备构成部件用层叠体的静态弯折的可靠性试验,于曲率半径R=1.5mm、85℃、85%RH下保持弯曲状态,不产生弯曲部的不良情形(脱层、断裂、压曲、流动)的保管时间为24小时以上,更优选为保管时间为120小时以上。

[0153] <可挠性图像显示设备>

作为可挠性图像显示设备的一例,可列举具备将本层叠体组入可挠性图像显示设备的壳体内而成的构成、或于图像显示设备的观察侧表面层叠包含本粘合片材与上述表面

保护膜的层叠构成的本层叠体而成的构造的图像显示设备。

[0154] 作为此种可挠性图像显示设备,例如可列举图像显示面具有曲面形状的可弯曲设备、能够反复弯折的可折叠设备、能够卷绕的可卷曲设备、能够拉伸的可拉伸设备等,作为该图像显示设备,例如可列举:液晶显示器、有机EL显示器、无机EL显示器、电子纸、电浆显示器及微机电系统(MEMS)显示器等。

[实施例]

[0155] 以下,藉由实施例对本发明进行具体说明。其中,本发明不受以下的实施例任何限定。

[0156] <实施例1>

使作为(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的丙烯酸正丁酯(均聚物Tg:-55℃)40质量份、作为制成均聚物时的玻璃化转变温度低于上述(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的(甲基)丙烯酸酯(a2)的丙烯酸2-乙基己酯(均聚物Tg:-70℃)40质量份、作为含有极性基的单体(a3)的丙烯酸羟基乙酯(Tg:-15℃)17.5质量份,以及丙烯酸甲酯(Tg:10℃)2.5质量份进行无规共聚,获得(甲基)丙烯酸系共聚物(A-1)。

相对于所得的(甲基)丙烯酸酯系共聚物(A-1)100质量份,均匀地混合作为光固化性化合物(B)的以具有丙二醇骨架的单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯作为主成分的氨基甲酸酯丙烯酸酯系低聚物(AGC公司制造,LD301,重均分子量:约10000,Tg:-63℃)25质量份、作为光聚合引发剂(C)的4-甲基二苯甲酮与2,4,6-三甲基二苯甲酮的混合物(IGM公司制造,Esacure TZT)3质量份,以及硅烷偶联剂(D)(Shin-Etsu Silicone公司制造,KBM403)0.3质量份、作为溶剂的乙酸乙酯200质量份,制作粘合剂组合物的溶液。

[0157] 将上述粘合剂组合物的溶液以干燥后的厚度成为25μm的方式涂布于离型膜(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,放入加热至温度90℃的干燥机内且保持10分钟,使粘合剂组合物含有的溶剂挥发干燥。

进一步,于溶剂干燥后的该粘合剂组合物的表面层叠离型膜(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,以波长365nm的累计光量成为500mJ/cm^{2}的方式经由上述离型膜对上述层叠体进行紫外线照射,获得粘合片材(附离型膜粘合片材)。

[0158] <实施例2~4、比较例1~2>

使用具有如下述的表1所示的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物(A-2)~(A-6)代替(甲基)丙烯酸系共聚物(A-1),除此以外,以与实施例1同样的方式制作粘合片材。

[0159] <比较例3>

使用具有如下述的表1所示的结构单元的(甲基)丙烯酸系共聚物(A-7),且将光固化性化合物(B)设为10质量份,除此以外,以与实施例1同样的方式制作粘合片材。

[0160] [粘合片材的评价]

以如下方式进行实施例及比较例中获得的粘合片材的测定、评价。将结果与实施例1~4、比较例1~3中使用的粘合剂组合物的组成一并示于下述的表1。

[0161] [凝胶分率]

自实施例及比较例中制作的各粘合片材去除离型膜,层叠多层的粘合片材,制成厚度1mm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,于

调整为23℃的乙酸乙酯中浸渍72小时。其后,于75℃下干燥4.5小时,分别测定于乙酸乙酯中浸渍前后的粘合剂的质量,将两质量的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前的粘合剂的质量的百分率作为凝胶分率。

[0162] [玻璃化转变温度(Tg)、储能模量(G')]

自实施例及比较例中制作的各粘合片材去除离型膜,层叠多层的粘合片材,藉此制成厚度1.0mm的层叠体。

自所得的粘合片材的层叠体冲裁直径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,DHR 2),于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,读取损耗正切(tanδ)的峰值温度作为玻璃化转变温度(Tg)。

此外,读取-20℃及25℃下的剪切储能模量(G')。

(测定条件)

- 测定夹具:Φ8mm平行板
- 应变:0.1%
- 频率:1Hz
- 测定温度:-60~100℃
- 升温速度:5℃/min

[0163] [粘合力]

利用手压辊,在从实施例及比较例中制作的各粘合片上除去了一边的离型膜的粘合片的粘合面上辊贴合作为衬底膜的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(三菱化学公司制造,S100,厚度50μm)。将其裁断成10mm宽×150mm长的短条状,使用手压辊,将剥离剩余的离型膜所露出的粘合面辊贴合于预先贴合于玻璃板的透明聚酰亚胺膜(主成分:透明聚酰亚胺,KOLON公司制造,C50,以下称为"CPI膜"),制作包含CPI膜/粘合片材/衬底膜的层叠体。

[0164] 将上述层叠体于室温(23℃、50%RH)环境下静置5日进行固化后,将衬底膜一边以300mm/min的剥离速度以与CPI膜呈180°的角度的方式拉伸一边剥离,以测力计测定拉伸强度,测定粘合片材的相对于CPI膜的180°剥离强度(N/cm),作为粘合力(A)。

[0165] 利用与上述粘合力测定用样品的制作方法相同的顺序制作包含CPI膜/粘合片材/衬底膜的层叠体。

将油酸:角鲨烯=1:1的混合液(称为"人工皮脂液")以1μL/cm的量滴加于上述层叠体中的粘合片材的长度方向两端部,于室温(23℃、50%RH)环境下静置5日进行固化。其后,将衬底膜一边以300mm/min的剥离速度以与CPI膜呈180°的角度的方式拉伸一边剥离,以测力计测定拉伸强度,测定粘合片材的相对于CPI膜的180°剥离强度(N/cm),作为粘合力(B)。

[0166] [耐油粘合率]

使用上述粘合力试验中测定的粘合力(A)与粘合力(B)的值,根据以下的式求出耐油粘合率(X)。

耐油粘合率(X)[%]=(B/A)×100

[0167] [复原率(应力一定)]

从实施例及比较例中制作的各粘合片材上剥离离型膜,层叠多层的粘合片材,藉此制成厚度1.0mm的层叠体。

自所得的粘合片材的层叠体冲裁直径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,DHR 2),读取自25℃下施加10分钟的20kPa的应力后的最大应变值(ε_{max})去除应力10分钟后的残留应变值,藉此测定复原率。

复原率的计算是根据下述式求出。

复原率(%)=[(ε_{max}-残留应变值)/ε_{max}]×100

[0168] [弯曲耐久性]

从实施例及比较例中制作的各粘合片材上去除离型膜,藉由手压辊,于粘合片材的表面贴合聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(三菱化学公司制造,S100,厚度50μm)与CPI膜(主成分:透明聚酰亚胺,KOLON公司制造,C50,厚度50μm),获得弯曲耐久性用层叠片材(样品)。

[0169] 使用恒温恒湿器内耐久系统与片状体无负荷U字拉伸试验机(YUAS A SYSTEM公司制造),于曲率半径R=3mm、60rpm(1Hz)的设定下,在25℃或-20℃的条件下对层叠片材(样品)分别进行U字弯曲的循环评价。循环数分别设为4万次进行评价。再者,以下述的评价基准进行评价。

○(非常佳):未产生弯曲部的脱层、断裂、压曲、流动的任一者。

×(差):产生弯曲部的脱层、断裂、压曲、流动的任一者。

【0170】

[表 1]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
（甲基）丙烯酸系共聚物（A）	（甲基）丙烯酸烷基酯（a1）	BA	40	30.1	39.9	49.7	-	15.2	35
	（甲基）丙烯酸酯（a2）	2-EHA	40	39.9	30.1	20.3	67	64.8	35
	含有极性基的单体（a3）	HEA	17.5	30	30	30	14	17.5	20
		HBA	-	-	-	-	4	-	-
	其他单体	MA	2.5	-	-	-	5	2.5	5
		EA	-	-	-	-	10	-	-
		EMA	-	-	-	-	-	-	5
	W（a2）/W（a1）	-	1.00	1.33	0.75	0.41	-	4.26	1.00
	重均分子量	-	106 万	95 万	100 万	120 万	70 万	104 万	90 万
粘合片材	凝胶分率	%	72	66	67	71	67	74	74
	玻璃化转变温度（Tg）	℃	-40	-39	-37	-32	-37	-40	-27
	G'（-20℃）	kPa	214	232	257	328	256	192	833
	G'（25℃）	kPa	54	44	47	57	32	43	77
	粘合力 A	N/cm	6.3	7.0	6.6	6.4	12.8	8.0	7.5
	粘合力 B	N/cm	5.4	6.3	6.3	6.1	10.1	6.6	6.3
	耐油粘合率（X）	%	86	90	95	95	79	83	85
	最大应变值	%	224	329	294	203	393	278	176
	复原率	%	88	85	81	72	90	90	70
	弯曲耐久性（25℃）	-	○	○	○	○	○	○	○
	弯曲耐久性（-20℃）	-	○	○	○	○	○	○	×

BA：丙烯酸正丁酯、2-EHA：丙烯酸 2-乙基己酯、HEA：丙烯酸羟基乙酯

HBA：丙烯酸羟基丁酯、MA：丙烯酸甲酯、EA：丙烯酸乙酯、EMA：甲基丙烯酸乙酯

[0171] 根据上述表1,实施例1～4的粘合片材的可挠性与耐油性优异。另一方面,不含(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的比较例1的粘合片材、来自(甲基)丙烯酸烷基酯(a1)的结构单元的

比率过多的比较例2的粘合片材的可挠性优异,但耐油性较差。

比较例3的粘合片材的耐油性优异,但-20℃下的剪切储能模量(G')较高,低温下的弯曲耐久性较差。

[0172] 再者,上述实施例中,展示了本发明中的具体方式,但上述实施例仅为例示,不应作限定性解释。计划将业者所了解的各种变化均包含于本发明的范围内。

产业上的可利用性

[0173] 本发明的粘合片材、尤其是可挠性图像显示设备用粘合片材可获得贴合于图像显示设备使用期间具有表面保护功能与对弯折的可靠性(弯折耐久性)等可挠性,进一步耐油性亦优异的表面保护膜用层叠体。因此,所得的表面保护膜用层叠体可用作可弯曲、可折叠、可卷曲、可拉伸等的各种可挠性图像显示设备的表面保护膜用层叠体,尤其适合于产生反复弯折的可折叠图像显示设备的表面保护膜用层叠体。