



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113025216 B

(45) 授权公告日 2024.11.22

(21) 申请号 202011358692.9
(22) 申请日 2020.11.27
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113025216 A
(43) 申请公布日 2021.06.25
(30) 优先权数据
 2019-234352 2019.12.25 JP
(73) 专利权人 琳得科株式会社
 地址 日本东京都
(72) 发明人 小鯖翔 高桥洋一 七岛祐
(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
 专利代理师 张晶 敖莲

(51) Int.Cl.
 G09J 7/10 (2018.01)
 G09J 7/30 (2018.01)
 G09J 133/08 (2006.01)
 G09J 11/06 (2006.01)
 G09F 9/30 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 109796916 A, 2019.05.24
 CN 109971398 A, 2019.07.05
 审查员 白红军

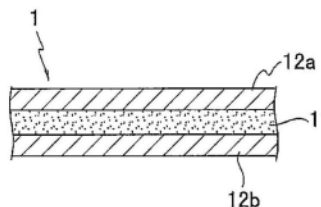
权利要求书1页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

粘着片、反复弯曲层叠构件及反复弯曲器件

(57) 摘要

本发明提供一种对弯曲的耐久性优异的粘着片、反复弯曲层叠构件及反复弯曲器件。所述粘着片(1)具有用于将构成反复弯曲器件的一个弯曲性构件(21)与另一个弯曲性构件(22)贴合的粘着剂层(11),对于粘着剂层(11),通过纳米压痕法并以0.014mN/秒的加荷速度、0.2mN的最大载荷而测定的压痕弹性模量为4.5MPa以上,压痕深度为9 μ m以上。



1. 一种粘着片,其具有用于将构成反复弯曲器件的一个弯曲性构件与另一个弯曲性构件贴合的粘着剂层,其特征在于,

对于厚度为25 μm 的所述粘着剂层,通过纳米压痕法并以0.014mN/秒的加荷速度、0.2mN的最大载荷而测定的压痕弹性模量为4.5MPa以上,压痕深度为9 μm 以上,

构成所述粘着剂层的粘着剂由含有(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)、交联剂(B)及硅烷偶联剂的粘着性组合物交联而成,

所述(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)含有50~98质量%的烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯、0.1~30质量%的含芳香环单体、0.1~30质量%的含氮原子单体及0.1~18质量%的含反应性官能团单体,作为构成该聚合物的单体单元,

所述粘着剂层的厚度为1 μm 以上且300 μm 以下。

2. 根据权利要求1所述的粘着片,其特征在于,构成所述粘着剂层的粘着剂在23 $^{\circ}\text{C}$ 、测定波长为400nm时的光弹性系数的绝对值为 $10.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以下。

3. 根据权利要求1所述的粘着片,其特征在于,构成所述粘着剂层的粘着剂在85 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量 G' (85)为0.0001MPa以上且1MPa以下。

4. 根据权利要求1所述的粘着片,其特征在于,构成所述粘着剂层的粘着剂在23 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量 G' (23)为0.001MPa以上且5MPa以下。

5. 根据权利要求1所述的粘着片,其特征在于,构成所述粘着剂层的粘着剂的凝胶分率为30%以上且99%以下。

6. 根据权利要求1所述的粘着片,其特征在于,所述粘着片具备2片剥离片,所述粘着剂层以与所述2片剥离片的剥离面接触的方式被所述剥离片夹持。

7. 一种反复弯曲层叠构件,其具备:构成反复弯曲器件的一个弯曲性构件及另一个弯曲性构件、以及将所述一个弯曲性构件与所述另一个弯曲性构件相互贴合的粘着剂层,其特征在于,所述粘着剂层由权利要求1所述的粘着片的粘着剂层构成。

8. 一种反复弯曲器件,其特征在于,具备权利要求7所述的反复弯曲层叠构件。

粘着片、反复弯曲层叠构件及反复弯曲器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种反复弯曲器件用的粘着片、及反复弯曲层叠构件及反复弯曲器件。

背景技术

[0002] 近年来,作为器件的一种的电子设备的显示体(显示器),提出了一种可弯曲的弯曲性显示器。作为弯曲性显示器,除了仅进行一次曲面成型的显示器以外,还提出了一种反复弯曲(弯折)用途的反复弯曲显示器。

[0003] 在如上所述的反复弯曲显示器中,考虑利用粘着片的粘着剂层将构成该弯曲性显示器的一个可弯曲构件(弯曲性构件)与另一个弯曲性构件贴合。然而,若在反复弯曲显示器中使用以往的粘着片,则会存在由于反复弯曲而在弯曲部的粘着剂层与被粘物之间的界面发生剥落等耐久性的问题。

[0004] 专利文献1及2公开了一种粘着剂,其目的是抑制反复弯曲时发生剥落等。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2019-89975号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2019-108498号公报

发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题

[0010] 本发明是鉴于上述状况而完成的,目的在于提供一种对弯曲的耐久性优异的粘着片、反复弯曲层叠构件及反复弯曲器件。

[0011] 解决技术问题的技术手段

[0012] 为了实现上述目的,第一,本发明提供一种粘着片,其具有用于将构成反复弯曲器件的一个弯曲性构件与另一个弯曲性构件贴合的粘着剂层,其特征在于,对于所述粘着剂层,通过纳米压痕法并以0.014mN/秒的加荷速度、0.2mN的最大载荷而测定的压痕弹性模量为4.5MPa以上,压痕深度为9 μ m以上(发明1)。

[0013] 在上述发明(发明1)中,使通过利用上述粘着剂层贴合一个弯曲性构件与另一个弯曲性构件而成的层叠体弯曲时、或使该层叠体长期处于弯曲状态的情况下,不易在弯曲部的粘着剂层与被粘物之间的界面发生剥落,并且还可抑制光泄露。并且,上述粘着剂层对被粘物的凹凸的追随性优异。此外,上述粘着片可抑制在裁切加工时等粘着成分附着在刀片上、可抑制在储存时等粘着成分渗出,具有良好的加工性。

[0014] 在上述发明(发明1)中,优选构成所述粘着剂层的粘着剂在23 $^{\circ}$ C、测定波长400nm时的光弹性系数的绝对值为 $10.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下(发明2)。

[0015] 在上述发明(发明1、发明2)中,优选构成所述粘着剂层的粘着剂在85 $^{\circ}$ C下的储能模量 G' (85)为0.0001MPa以上、1MPa以下(发明3)。

[0016] 在上述发明(发明1~发明3)中,优选构成所述粘着剂层的粘着剂在23°C下的储能模量 G' (23)为0.001MPa以上、5MPa以下(发明4)。

[0017] 在上述发明(发明1~发明4)中,优选构成所述粘着剂层的粘着剂的凝胶分率为30%以上、99%以下(发明5)。

[0018] 在上述发明(发明1~发明5)中,优选构成所述粘着剂层的粘着剂为丙烯酸类粘着剂(发明6)。

[0019] 在上述发明(发明1~发明6)中,优选所述粘着片具备2片剥离片,所述粘着剂层以与所述2片剥离片的剥离面接触的方式被所述剥离片夹持(发明7)。

[0020] 第二,本发明提供一种反复弯曲层叠构件,其具备:构成反复弯曲器件的一个弯曲性构件及另一个弯曲性构件、以及粘着剂层,所述粘着剂层将所述一个弯曲性构件和所述另一个弯曲性构件相互贴合,其特征在于,所述粘着剂层由所述粘着片(发明1~发明7)的粘着剂层构成(发明8)。

[0021] 第三,本发明提供一种反复弯曲器件,其特征在于,具备所述反复弯曲层叠构件(发明8)(发明9)。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的粘着片、反复弯曲层叠构件及反复弯曲器件对弯曲的耐久性优异。

附图说明

[0024] 图1为本发明的一个实施方式的粘着片的剖面图。

[0025] 图2为本发明的一个实施方式的反复弯曲层叠构件的剖面图。

[0026] 图3为本发明的一个实施方式的反复弯曲器件的剖面图。

[0027] 图4为对静态弯曲试验进行说明的说明图(侧面图)。

[0028] 图5为对动态弯曲试验进行说明的说明图(侧面图)。

[0029] 附图标记说明

[0030] 1:粘着片;11:粘着剂层;12a、12b:剥离片;2:反复弯曲层叠构件;21:第一弯曲性构件;22:第二弯曲性构件;3:反复弯曲器件;31:覆膜;32:第一粘着剂层;33:偏振膜;34:第二粘着剂层;35:触摸感应膜;36:第三粘着剂层;37:有机EL元件;38:第四粘着剂层;39:TFT基板;S:试验片;P:保持板。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0032] [粘着片]

[0033] 本发明的一个实施方式的粘着片具有用于将构成反复弯曲器件的一个弯曲性构件与另一个弯曲性构件贴合的粘着剂层,优选在该粘着剂层的单面或双面层叠剥离片。后续会对反复弯曲器件及弯曲性构件进行说明。

[0034] 关于上述粘着剂层,通过纳米压痕法并以0.014mN/秒的加荷速度、0.2mN的最大载荷而测定的压痕弹性模量为4.5MPa以上,压痕深度为9 μ m以上。另外,本发明书中的压痕弹性模量及压痕深度的测定方法的细节如后续的试验例所示。

[0035] 通过使本实施方式的粘着剂层具有上述物理性质,对弯曲的耐久性(以下,有时仅

称为“耐久性”)优异。具体而言,使通过利用该粘着剂层贴合一个弯曲性构件与另一个弯曲性构件而成的层叠体反复弯曲时(以下有时称为“动态的耐久性”或“动态耐久性”)、或使该层叠体长期处于弯曲状态时(以下有时称为“静态的耐久性”或“静态耐久性”),不易在弯曲部的粘着剂层与被粘物之间的界面发生剥落,并且可抑制光泄露。并且,本实施方式的粘着剂层对被粘物的凹凸的追随性优异。此外,本实施方式的粘着片可以抑制在裁切加工时等粘着成分附着在刀片上、或者可抑制在储存时等粘着成分渗出,具有良好的加工性。

[0036] 从上述耐久性的角度出发,上述压痕弹性模量需为4.5MPa以上,优选为5.0MPa以上、更优选为5.4MPa以上,从使静态的耐久性更优异的角度出发,特别优选为5.6MPa以上,进一步优选为5.9MPa以上。由此,加工性也优异。另一方面,从上述耐久性的角度出发,上述压痕弹性模量优选50MPa以下,更优选为30MPa以下,特别优选为10MPa以下,进一步优选为8MPa以下。

[0037] 此外,从上述耐久性的角度出发,所述压痕深度需为9 μm 以上,优选为10 μm 以上,进一步从易于得到更优异的抗漏光性的角度出发,更优选为11 μm 以上。由此,凹凸追随性也优异。另一方面,从不过分降低压痕弹性模量、获得优异的加工性的角度出发,上述压痕深度优选为30 μm 以下,更优选为20 μm 以下,特别优选为15 μm 以下,进一步优选为12 μm 以下。

[0038] 构成本实施方式的粘着片的粘着剂层的粘着剂在23 $^{\circ}\text{C}$ 、测定波长400nm时的光弹性系数的绝对值优选为 $10.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以下,更优选为 $8.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以下,特别优选为 $6.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以下,进一步优选为 $4.7 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以下。由此,能够抑制弯曲带来的残余应力所导致的双折射的发生,可更有效地抑制弯曲所导致的光泄露。另外,本说明书中的光弹性系数的测定方法如后续的试验例所示。

[0039] 上述光弹性系数的绝对值的下限值无特别限定,可以为0 m^2/N 。但是,从易于获得上述压痕弹性模量满足上述数值的粘着剂的角度出发,上述光弹性系数的绝对值优选为 $0.01 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以上,更优选为 $0.1 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以上,特别优选为 $1.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以上,进一步优选为 $2.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ 以上。

[0040] 优选构成本实施方式的粘着片的粘着剂层的粘着剂在85 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量 G' (85)为0.0001MPa以上,更优选为0.001MPa以上,特别优选为0.01MPa以上,进一步优选为0.02MPa以上。由此,易于满足作为粘着片的加工性。此外,该储能模量 G' (85)优选为1MPa以下,更优选为0.1MPa以下,特别优选为0.08MPa以下,进一步优选为0.03MPa以下。由此,易于获得凹凸追随性优异的粘着剂层。另外,本说明书中的储能模量的测定方法如后续的试验例所示。

[0041] 此外,构成本实施方式的粘着片的粘着剂层的粘着剂在23 $^{\circ}\text{C}$ 下的储能模量 G' (23)优选为0.001MPa以上,更优选为0.01MPa以上,特别优选为0.02MPa以上,进一步优选为0.06MPa以上。由此,易于满足作为粘着片的加工性。此外,该储能模量 G' (23)优选为5MPa以下,更优选为1MPa以下,特别优选为0.12MPa以下,进一步优选为0.07MPa以下。由此,易于获得凹凸追随性优异的粘着剂层。

[0042] 构成所述粘着剂层的粘着剂的凝胶分率优选为30%以上,更优选为40%以上,特别优选为50%以上,进一步优选为60%以上。由此,粘着剂发挥能够耐受反复弯曲的适宜的内聚力。结果耐久性更优异。另一方面,本实施方式的粘着剂的粘胶分率优选为99%以下,更优选为90%以下,特别优选为80%以下,进一步优选为70%以下,最优选为68%以下。推

定由此能够降低弯曲所导致的粘着剂中的残余应力,耐久性更优异。另外,本说明书中的凝胶分率的测定方法如后续的试验例所示。

[0043] 将作为本实施方式的粘着片的一个例子的具体的结构示于图1。

[0044] 如图1所示,一个实施方式的粘着片1由两片剥离片12a、12b、以及以与这两片剥离片12a、12b的剥离面相接触的方式被该两片剥离片12a、12b夹持的粘着剂层11构成。另外,本说明书中的剥离片的剥离面是指剥离片中具有剥离性的面,包括实施了剥离处理的面以及即使未实施剥离处理也表现出剥离性的面。

[0045] 1. 构成要素

[0046] 1-1. 粘着剂层

[0047] 粘着剂层11由具有上述物理性质的粘着剂构成。只要满足上述物理性质(特别是压痕弹性模量及压痕深度),则构成粘着剂层11的粘着剂的种类无特别限定,例如可以为丙烯酸类粘着剂、聚酯类粘着剂、聚氨酯类粘着剂、橡胶类粘着剂、有机硅类粘着剂等中的任一种。此外,该粘着剂可以为乳液型、溶剂型或无溶剂型中的任一种,且可以为交联型或非交联型中的任一种。其中,优选易于满足上述物理性质、且粘着物性、光学特性等优异的丙烯酸类粘着剂,特别优选溶剂型丙烯酸类粘着剂。

[0048] 对于本实施方式的粘着剂,具体而言,优选由含有(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)和交联剂(B)的粘着性组合物(以下,有时称为“粘着性组合物P”)交联而成。若为该粘着剂,则能够满足上述物理性质,并且易于获得良好的粘着力。另外,在本说明书中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸及甲基丙烯酸这两者。其他类似用语也相同。此外,“聚合物”还包含“共聚物”的概念。

[0049] (1) 粘着性组合物P的成分

[0050] (1-1) (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)

[0051] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A),优选含有用于表现出良好粘着性的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有成为交联点的反应性官能团的单体(含反应性官能团单体)作为构成该聚合物的单体单元。此外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有含芳香环单体,特别优选含有含芳香环单体及含氮原子单体作为构成该聚合物的单体单元。通过将该单体作为结构单体单元,易于满足上述压痕弹性模量、压痕深度及光弹性系数。因此,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)更优选含有(甲基)丙烯酸烷基酯、含芳香环单体及含反应性官能团单体作为构成该聚合物的单体单元,特别优选含有(甲基)丙烯酸烷基酯、含芳香环单体、含氮原子单体及含反应性官能团单体作为构成该聚合物的单体单元。

[0052] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,优选含有烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯。烷基优选为直链状或支链状。

[0053] 作为烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸硬脂酸酯等。其中,从上述压痕弹性模量及压痕深度的角度出发,优选烷基的碳原子数为3~10的(甲基)丙烯酸酯,更优选烷基的碳原子数为4~8的(甲基)丙烯酸酯。另外,这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0054] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有50质量%以上、更优选含有60质量%以上、特别优选含有70质量%以上、进一步优选含有80质量%以上的烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯作为构成该聚合物的单体单元。此外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有98质量%以下、更优选含有96质量%以下、特别优选含有94质量%以下、进一步优选含有90质量%以下的该(甲基)丙烯酸烷基酯。若以上述量含有烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸烷基酯,则能够赋予(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)适宜的粘着性,且易于满足上述压痕弹性模量及压痕深度。

[0055] 作为含芳香环单体,例如可列举出(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸2-苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基丁酯、乙氧基邻苯基苯酚丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基聚乙二醇酯、联苯二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸五氟苄基酯等。这些含芳香环单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0056] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有0.1质量%以上、更优选含有1质量%以上、特别优选含有2质量%以上、进一步优选含有4质量%以上的含芳香环单体作为构成该聚合物的单体单元。此外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有30质量%以下、更优选含有20质量%以下、特别优选含有10质量%以下、进一步优选含有8质量%以下的含芳香环单体。通过使含芳香环单体的含量在上述范围内,易于满足上述压痕弹性模量、压痕深度、及光弹性系数。并且可良好地保持粘着性。

[0057] 作为含氮原子单体,可列举出具有氨基的单体、具有酰胺基的单体、具有含氮杂环的单体等,其中,优选具有氨基的单体及具有含氮杂环的单体。此外,从提高所构成的粘着剂的高次结构中来自上述含氮原子单体的部分的自由度的角度出发,优选该含氮原子单体除了含有用于用以形成(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的聚合的一个聚合性基团之外,不含有其他反应性不饱和双键。含氮原子单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0058] 作为具有氨基的单体,例如可列举出(甲基)丙烯酸单甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸单乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸单甲氨基丙酯、(甲基)丙烯酸单乙氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯等。

[0059] 作为具有酰胺基的单体,例如可列举出(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-苯基(甲基)丙烯酰胺、N-(正丁氧基甲基)(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙炔基己内酰胺。

[0060] 作为具有含氮杂环的单体,例如可列举出N-(甲基)丙烯酰吗啉、N-乙炔基-2-吡咯烷酮、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷酮、N-(甲基)丙烯酰基哌啶、N-(甲基)丙烯酰基吡咯烷、N-(甲基)丙烯酰基氮丙啶、氮丙啶基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙炔基吡啶、4-乙炔基吡啶、2-乙炔基吡嗪、1-乙炔基咪唑、N-乙炔基咪唑、N-乙炔基邻苯二甲酰亚胺等。

[0061] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有0.1质量%以上、更优选含有1质量%以上、特别优选含有2质量%以上、进一步优选含有4质量%以上的含氮原子单体作为构成该聚合物的单体单元。此外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有30质量%以下、更优选含有20质量%以下、特别优选含有10质量%以下、进一步优选8质量%以下的含氮原子单体。通过使

含氮原子单体的含量在上述范围内,易于满足上述压痕弹性模量及压痕深度。并且粘着性更良好。

[0062] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)由于含有含反应性官能团单体作为构成该聚合物的单体单元,因此可以经由来自该含反应性官能团单体的反应性官能团与后述的交联剂(B)进行反应,形成交联结构(三维网状结构)。由此,具有所需的内聚力,可得到易于满足上述物理性质的粘着剂。

[0063] 作为(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)所含有的作为构成该聚合物的单体单元的含反应性官能团单体,可优选列举出分子内具有羟基的单体(含羟基单体)、分子内具有羧基的单体(含羧基单体)、分子内具有氨基的单体(含氨基单体)等。这些含反应性官能团单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0064] 上述含反应性官能团单体中,优选含羟基单体或含羧基单体,特别优选含羟基单体。含羟基单体易于满足上述物理性质。

[0065] 作为含羟基单体,例如可列举出(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3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。其中,从易于满足上述物理性质的角度出发,优选具有碳原子数1~4的羟基烷基的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯。这些含羟基单体可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0066] 作为含羧基单体,例如可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸、柠康酸等烯属不饱和羧酸。其中,从得到的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的粘着力点出发,优选丙烯酸。这些含羧基单体可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0067] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有0.1质量%以上、特别优选含有0.4质量%以上、进一步含有0.8质量%以上的含反应性官能团单体作为构成该聚合物的单体单元。此外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)优选含有18质量%以下、特别优选含有9质量%以下、进一步优选含3质量%以下的含反应性官能团单体作为构成该聚合物的单体单元。若(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)以上述量含有含反应性官能团单体作为单体单元,则通过与交联剂(B)的交联反应,所得到的粘着剂的内聚力适度,易于满足上述物理性质。

[0068] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)还优选不含有含羧基单体作为构成该聚合物的单体单元。由于羧基为酸性成分,因此,通过不含有含羧基单体,当粘着剂的贴附对象中存在会因酸而发生不良状况的化合物、例如锡掺杂氧化铟(ITO)等透明导电膜、或金属膜、金属网等时,能够抑制因酸导致的不良状况(腐蚀、电阻值变化等)。

[0069] 此处,“不含有含羧基单体”是指基本不含有含羧基单体,除了完全不含有含羧基单体以外,允许以不会发生因羧基导致的透明导电膜或金属布线等的腐蚀的程度含有含羧基单体。具体而言,在(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)中,作为单体单元,允许以0.1质量%以下的量、优选以0.01质量%以下的量、进一步优选以0.001质量%以下的量含有含羧基单体。

[0070] 根据需要,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)也可以含有其他单体作为构成该聚合物的单体单元。作为其他单体,为了不阻碍含反应性官能团单体的上述作用,优选不含反应性官能团的单体。作为该单体,例如可列举出(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯、乙酸乙酯、苯乙烯等。这些其他单体可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0071] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的聚合形态可以是无规共聚物,也可以是嵌段共聚物。

[0072] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的重均分子量优选为10万以上,更优选为30万以上,特别优选为50万以上,进一步优选为70万以上。此外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的重均分子量优选为300万以下,更优选为200万以下,特别优选为140万以下,进一步优选为90万以下。若(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的重均分子量在上述范围内,则易于满足上述物理性质。另外,本说明书中的重均分子量是以凝胶渗透色谱(GPC)法测定的标准聚苯乙烯换算值。

[0073] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-90°C以上,更优选为-80°C以上,特别优选为-60°C以上,进一步优选为-48°C以上。此外,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-10°C以下,更优选为0°C以下,特别优选为-30°C以下,进一步优选为-40°C以下。若(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的玻璃化转变温度(Tg)在上述范围内,则易于满足上述压痕弹性模量及压痕深度。另外,本说明书中的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的玻璃化转变温度(Tg)是基于构成该(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的各单体的作为均聚物时的玻璃化转变温度(Tg)并由FOX式而计算出的值。

[0074] 在粘着性组合物P中,(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0075] (1-2)交联剂(B)

[0076] 交联剂(B)以含有该交联剂(B)的粘着性组合物P的加热等为诱因(trigger)将(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)交联,形成三维网状结构。由此,所得到的粘着剂的内聚力得以提高,易于满足上述的物理性能。

[0077] 作为上述交联剂(B),只要与(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)所具有的反应性基团进行反应即可,例如可列举出异氰酸酯类交联剂、环氧类交联剂、胺类交联剂、三聚氰胺类交联剂、氮丙啶类交联剂、胍类交联剂、醛类交联剂、噁唑啉类交联剂、金属醇盐类交联剂、金属螯合物类交联剂、金属盐类交联剂、铵盐类交联剂等。其中,优选使用与含反应性官能团单体的反应性优异的异氰酸酯类交联剂。另外,交联剂(B)可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0078] 异氰酸酯类交联剂至少含有多异氰酸酯化合物。作为多异氰酸酯化合物,例如可列举出甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯等、及它们的缩二脲体、异氰脲酸酯体、以及作为与乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、蓖麻油等低分子含活性氢化合物的反应物的加成物等。

[0079] 相对于100质量份的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A),粘着性组合物P中的交联剂(B)的含量优选0.001质量份以上,特别优选0.01质量份以上,进一步优选0.10质量份以上。此外,该含量优选10质量份以下,更优选5质量份以下,特别优选1质量份以下,进一步优选0.5质量份以下。若交联剂(B)的含量在上述范围内,则易于满足上述的物理性质。

[0080] (1-3)各种添加剂

[0081] 根据所需,粘着性组合物P中可添加丙烯酸类粘着剂中通常使用的各种添加剂,例如可添加硅烷偶联剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、增粘剂、抗氧化剂、光稳定剂、软化剂、填充剂、折射率调节剂等。另外,后述的聚合溶剂或稀释溶剂不包含在构成粘着性组合物P的添加剂中。

[0082] 粘着性组合P优选含有上述的硅烷偶联剂。由此,所得到的粘着剂层与作为被粘物的弯曲性构件之间的密合性得以提高,粘着力更佳。

[0083] 作为硅烷偶联剂,优选分子内至少具有一个烷氧基甲硅烷基的有机硅化合物、且其与(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的相容性良好、具有透光性。

[0084] 作为该硅烷偶联剂,例如可列举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等含聚合性不饱和基团的硅化合物;3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧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具有环氧结构的硅化合物;3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷等含巯基的硅化合物;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等含氨基的硅化合物;3-氯丙基三甲氧基硅烷;3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷;或这些硅烷偶联剂中的至少一种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的硅化合物的缩合物等。这些硅烷偶联剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0085] 相对于100质量份的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A),粘着性组合P中的硅烷偶联剂的含量优选为0.01质量份以上,特别优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上。此外,该含量优选为1质量份以下,特别优选为0.5质量份以下,进一步优选为0.3质量份以下。通过使硅烷偶联剂的含量在上述范围内,所得到的粘着剂层与作为被粘物的弯曲性构件之间的密合性得以提高,粘着力更大。

[0086] (2)粘着性组合P的制备

[0087] 粘着性组合P可以通过下述方式制备:制备(甲基)丙烯酸酯聚合物(A),将所得到的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)与交联剂(B)混合,并同时根据需要加入添加剂。

[0088] (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)可以通过利用通常的自由基聚合法使构成聚合物的单体的混合物进行聚合而制备。(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的聚合优选根据需要使用聚合引发剂并通过溶液聚合法来进行聚合。通过利用溶液聚合法使(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)聚合,所得到的聚合物容易高分子量化并容易调节分子量分布,可进一步减少低分子量体的生成。因此,即使在减小凝胶分率缓解交联程度的情况下,也不易发生因反复弯曲导致粘着剂的偏移,易于得到耐久性优异的粘着剂。

[0089] 作为在溶液聚合法中使用的聚合溶剂,例如可列举出乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲苯、丙酮、己烷、甲基乙基酮等,也可以同时使用两种以上。

[0090] 作为聚合引发剂,可列举出偶氮类化合物、有机过氧化物等,也可以同时使用两种以上。作为偶氮类化合物,例如可列举出2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2-羟基甲基丙腈)、2,2'-偶氮双2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]等。

[0091] 作为有机过氧化物,例如可列举出过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化氢异丙苯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、二(2-乙氧基乙基)过氧二碳酸酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化(3,5,5-三甲基己酰)、二丙酰过氧化物、二乙酰过氧化物等。

[0092] 另外,在上述聚合工序中,通过添加2-巯基乙醇等链转移剂,可以调节所得到的聚合物的重均分子量。

[0093] 得到(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)后,向(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的溶液中添加交联剂(B)、并根据所需添加添加剂及稀释溶剂,并充分混合,由此得到经溶剂稀释的粘着性组合物P(涂布液)。

[0094] 另外,对于上述各成分中的任意一种,在使用固体状成分时、或者在以未经稀释的状态与其他成分混合时发生析出的情况下,也可预先将该成分单独溶解或稀释在稀释溶剂中后,再与其他成分混合。

[0095] 作为上述稀释剂,可以使用例如己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃;甲苯、二甲苯等芳香族烃;二氯甲烷、二氯乙烷等卤代烃;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等醇;丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、异佛尔酮、环己酮等酮;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯;乙基溶纤剂等溶纤剂类溶剂等。

[0096] 作为以上述方式制备的涂布液的浓度及粘度,只要是可进行涂布的范围即可,并没有特别限制,可根据情况适当选择。例如,可以使粘着性组合物P的浓度成为10~60质量%的方式进行稀释。另外,在得到涂布液时,稀释溶剂等的添加并非必要条件,只要粘着性组合物P是可进行涂布的粘度等,则也可以不添加稀释溶剂。此时,粘着性组合物P是将(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的聚合溶剂直接作为稀释溶剂的涂布液。

[0097] (3) 粘着剂的制备

[0098] 本实施方式的构成粘着剂层11的粘着剂优选由粘着性组合物P交联而成。粘着性组合物P的交联通常可以通过加热处理来进行。另外,也可以将使稀释溶剂等从涂布在所需对象物上的粘着性组合物P的涂膜中挥发时的干燥处理兼作为该加热处理。

[0099] 加热处理的加热温度优选50~150℃,特别优选70~120℃。此外,加热时间优选10秒~10分钟,特别优选50秒~2分钟。

[0100] 加热处理后,也可根据需要在常温(例如,23℃、50%RH)下设置1~2周左右的熟化期。需要该熟化期时,经过该熟化期后形成粘着剂,不需要该熟化期时,在加热处理结束后形成粘着剂。

[0101] 通过上述加热处理(及熟化),(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)经由交联剂(B)而充分地交联形成交联结构,得到粘着剂。

[0102] (4) 粘着剂层的厚度

[0103] 本实施方式的粘着片1中的粘着剂层11的厚度(依据JIS K7130测定的值)的下限值优选为1μm以上,更优选为5μm以上,特别优选为10μm以上,进一步优选为15μm以上。若粘着剂层11的厚度的下限值为上述值,则易于发挥所需的粘着力,耐久性更加优异。

[0104] 此外,粘着剂层11的厚度的上限值优选为300μm以下,更优选为150μm以下,特别优选为90μm以下,从可以获得更薄的反复弯曲器件的角度出发,进一步优选为40μm以下。若粘着剂层11的厚度的上限值为上述值,则可以抑制因反复弯曲而在粘着剂层产生的应力过大的问题,耐久性更优异。另外,粘着剂层11可以形成为单层,也可以将层叠多层而形成。

[0105] 1-2. 剥离片

[0106] 剥离片12a、12b保护粘着剂层11直至使用粘着片1时,其在使用粘着片1(粘着剂层11)时被剥离。在本实施方式的粘着片1中,并非一定需要剥离片12a、12b中的一片或两片。

[0107] 作为剥离片12a、12b,例如可以使用聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、聚氨酯膜、乙烯-乙酸乙烯酯膜、离聚物树脂膜、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物膜、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、聚酰亚胺膜、氟树脂膜等。此外,还可以使用这些膜的交联膜。进一步,也可以为这些膜的层叠膜。

[0108] 优选对上述剥离片12a、12b的剥离面(特别是与粘着剂层11接触的面)实施剥离处理。作为用于剥离处理的剥离剂,例如可列举出醇酸类、硅酮类、氟类、不饱和聚酯类、聚烯烃类、蜡类的剥离剂。另外,在剥离片12a、12b中,优选将一个剥离片设置为剥离力大的重剥离型剥离片,将另一个剥离片设置为剥离力小的轻剥离型剥离片。

[0109] 对剥离片12a、12b的厚度无特殊限定,但通常为20~150 μm 左右。

[0110] 2.物理性质

[0111] (1)粘着力

[0112] 本实施方式的粘着片1对钠钙玻璃的粘着力的下限值优选为1N/25mm以上,更优选为10N/25mm以上,特别优选为12N/25mm以上,进一步优选为15N/25mm以上。若粘着片1对钠钙玻璃的粘着力的下限值为上述值,则耐久性更优异。另一方面,对上述粘着力的上限值没有特别限定,但有时需要再操作性。从该角度出发,上述粘着力优选为50N/25mm以下,更优选为40N/25mm以下,特别优选为30N/25mm以下。另外,本发明说明书中的粘着力是指基本上通过依据JISZ0237:2009的180度剥离法而测定的粘着力,具体的试验方法如后述的试验例所示。

[0113] (2)雾度值

[0114] 本实施方式的粘着片1的粘着剂层11的雾度值优选为90%以下,更优选为50%以下,特别优选为10%以下,进一步优选为1%以下。通过使粘着剂层11的雾度值为上述值,透光性优异,适合用于反复弯曲显示器。上述雾度值的下限值没有特别限定,优选为0%以上,更优选为0.1%以上。

[0115] 另外,上述雾度值是包括粘着剂层的厚度的特性值,无论粘着剂层的厚度如何,都优选满足上述雾度值。其中,本说明书中的雾度值是依据JIS K7136:2000而测定的值。

[0116] (3)总透光率

[0117] 从图像或视频的可视性的角度出发,本实施方式的粘着片1的粘着剂层11的总透光率优选为70%以上,更优选为80%以上,特别优选为90%以上,进一步优选为95%以上。总透光率的上限值通常为100%。另外,本说明书中的总透光率是依据JIS K7361-1:1997而测定的值。

[0118] (4)CIE1976L*a*b*表色系

[0119] 本实施方式的粘着片1的粘着剂层11的CIE1976L*a*b*表色系中规定的明度L*优选为60以上,更优选为70以上,特别优选为80以上,进一步优选为90以上。此外,该明度L*优选为100以下,更优选为99以下,特别优选为98以下。粘着剂层11的色度a*的绝对值优选为0以上,特别优选为0.1以上,进一步优选为0.2以上。此外,该色度a*的绝对值优选为0.8以下,特别优选为0.6以下,进一步优选为0.4以下。粘着剂层11的色度b*的绝对值优选为0以上,特别优选为0.1以上,进一步优选为0.2以上。此外,该色度b*的绝对值优选为0.8以下,特别优选为0.6以下,进一步优选为0.4以下。通过上述,粘着剂层11可具有适宜用作反复弯

曲显示器的色调。另外,本说明书中明度L*、色度a*及色度b*的测定方法如后述的试验例所示。

[0120] 3. 粘着片的制造

[0121] 作为粘着片1的一个制造例,对使用上述粘着性组合物P的情况进行说明。在一个剥离片12a(或12b)的剥离面上涂布粘着性组合物P的涂布液,进行加热处理,从而使粘着性组合物P热交联并形成涂布层后,在该涂布层上重叠另一个剥离片12b(或12a)的剥离面。需要熟化期时,通过设置熟化期,上述涂布层形成粘着剂层11,不需要熟化期时,上述涂布层直接形成粘着剂层11。由此,得到上述粘着片1。加热处理及熟化的条件如上所述。

[0122] 作为粘着片1的另一个制造例,在一个剥离片12a的剥离面上涂布粘着性组合物P的涂布液,进行加热处理,从而使粘着性组合物P热交联并形成涂布层,得到带涂布层的剥离片12a。此外,在另一个剥离片12b的剥离面上涂布上述粘着性组合物P的涂布液,进行加热处理,使粘着性组合物P热交联并形成涂布层,得到带涂布层的剥离片12b。然后,以使两涂布层相互接触的方式贴合带涂布层的剥离片12a与带涂布层的剥离片12b。需要熟化期时,通过设置熟化期,上述所层叠的涂布层形成粘着剂层11,不需要熟化期时,上述所层叠的涂布层直接形成粘着剂层11。由此,得到上述粘着片1。通过该制造例,即使在粘着剂层11较厚时,也能够稳定地进行制造。

[0123] 作为涂布上述粘着性组合物P的涂布液的方法,例如可利用棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。

[0124] [反复弯曲层叠构件]

[0125] 如图2所示,本实施方式的反复弯曲层叠构件2具备第一弯曲性构件21(一个弯曲性构件)、第二弯曲性构件22(另一个弯曲性构件)及粘着剂层11而构成,该粘着剂层11位于第一弯曲性构件21与第二弯曲性构件22之间并将第一弯曲性构件21与第二弯曲性构件22相互贴合。

[0126] 上述反复弯曲层叠构件2中的粘着剂层11为上述的粘着片1的粘着剂层11。

[0127] 反复弯曲层叠构件2为反复弯曲器件自身,或者为构成反复弯曲器件的一部分的构件。反复弯曲器件优选为能够反复弯曲(包括弯折)的显示器(反复弯曲显示器),但并不仅限于此。作为该反复弯曲器件,例如可列举出有机电致发光(有机EL)显示器、电泳式显示器(电子纸)、使用塑料基板(膜)作为基板的液晶显示器、可折叠显示器等,也可以为触摸面板。

[0128] 第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22为可反复弯曲(包括弯折)的构件,例如可列举出覆膜、阻气膜、硬涂膜、偏振膜(偏振片)、起偏镜、相位差膜(相位差板)、视野角补偿膜、亮度提高膜、对比度提高膜、扩散膜、半透射反射膜、电极膜、透明导电性膜、金属网膜、柔性玻璃、膜传感器(触控感应膜)、液晶聚合物膜、发光聚合物膜、膜状液晶模组、有机EL模组(有机EL膜、有机EL元件)、电子纸模组(膜状电子纸)、TFT(Thin Film Transistor(薄膜晶体管))基板等。

[0129] 第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22中的至少一个可以为聚酰亚胺膜、或为在粘着剂层11侧具备聚酰亚胺膜的层叠体。聚酰亚胺膜通常与粘着剂层的密合性较低,但根据本实施方式的粘着剂层11,即使聚酰亚胺膜为被粘物,也能获得优异的耐久性。

[0130] 第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22的杨氏模量分别优选为0.1~10GPa,特别

优选为0.5~7GPa,进一步优选为1.0~5GPa。通过使第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22的杨氏模量为该范围,容易使各弯曲性构件反复弯曲。

[0131] 此外,将第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22分别沿着其中心线弯折时,以无裂纹或无不可逆变形的形式而弯折的角度(以弯曲性构件的面形成的锐角侧的弯折角度)优选为150°以下,更优选为90°以下,特别优选为60°以下,进一步优选为30°以下,最优选为10°以下。由此,可易于获得后述的反复弯曲器件。

[0132] 第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22的厚度分别优选为10~3000 μm ,特别优选为25~1000 μm ,进一步优选为50~500 μm 。通过使第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22的厚度在该范围内,易于使各弯曲性构件反复弯曲。

[0133] 制造上述反复弯曲层叠构件2时,作为一个例子,剥离掉粘着片1的一个剥离片12a,将粘着片1的露出的粘着剂层11贴合于第一弯曲性构件21的一个面上。

[0134] 然后,从粘着片1的粘着剂层11上剥离掉另一剥离片12b,将粘着片1露出的粘着剂层11与第二弯曲性构件22贴合,得到反复弯曲层叠构件2。此外,作为另一个例子,也可以变更第一弯曲性构件21及第二弯曲性构件22的贴合顺序。

[0135] [反复弯曲器件]

[0136] 本实施方式的反复弯曲器件具备上述反复弯曲层叠构件2,该器件可以仅由反复弯曲层叠构件2构成,也可以具备一个或多个反复弯曲层叠构件2及其他弯曲性构件而构成。将一个反复弯曲层叠构件2与另一个反复弯曲层叠构件2层叠时、或将反复弯曲层叠构件2与其他弯曲性构件层叠时,优选经由上述粘着片1的粘着剂层11而层叠。

[0137] 本实施方式的反复弯曲器件的粘着剂层由上述粘着剂构成,因此在使其反复弯曲时,或使其长期处于弯曲状态时,也不易在弯曲部的粘着剂层与被粘物之间的界面上发生剥落,且可抑制因弯曲导致的光泄露及可视性下降。

[0138] 将作为本实施方式的一个例子的反复弯曲器件示于图3。另外,本发明的反复弯曲器件并不仅限于该反复弯曲器件。

[0139] 如图3所示,本实施方式的反复弯曲器件3由上方开始依次层叠覆膜31、第一粘着剂层32、偏振膜33、第二粘着剂层34、触摸感应膜35、第三粘着剂层36、有机EL元件37、第四粘着剂层38、TFT基板39而构成。上述覆膜31、偏振膜33、触摸感应膜35、有机EL元件37及TFT基板39相当于弯曲性构件。

[0140] 第一粘着剂层32、第二粘着剂层34、第三粘着剂层36及第四粘着剂层38中的至少一层为上述粘着片1的粘着剂层11。优选第一粘着剂层32、第二粘着剂层34、第三粘着剂层36及第四粘着剂层38中的任意两层以上为上述粘着片1的粘着剂层11,最优选粘着剂层32、34、36、38均为粘着片1的粘着剂层11。

[0141] 此处,例如当TFT基板39包含聚酰亚胺膜时,特别是当第四粘着剂层38侧具备聚酰亚胺膜时,优选至少第四粘着剂层38为上述粘着片1的粘着剂层11。

[0142] 以上所说明的实施方式是为了易于理解本发明而记载的,并非是为了限定本发明而记载。因此,上述实施方式所公开的各要素也涵盖属于本发明的技术范围内的所有设计变更或均等物。

[0143] 例如,可以省略粘着片1中的剥离片12a、12b中的任意一片或两片,此外,也可以层叠所需的弯曲性构件来代替剥离片12a和/或12b。

[0144] 实施例

[0145] 以下,通过实施例等进一步对本发明进行具体的说明,但本发明的范围不受这些实施例等的限定。

[0146] [实施例1]

[0147] 1. (甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的制备

[0148] 通过溶液聚合法使89质量份丙烯酸正丁酯、5质量份丙烯酸2-苯氧基乙酯、及5质量份N-丙烯酰吗啉及1质量份丙烯酸4-羟基丁酯共聚,从而制备(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)。利用后述的方法测定该(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的分子量,结果其重均分子量(Mw)为80万。此外,由FOX式计算出的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的玻璃化转变温度(Tg)为-46℃。

[0149] 2. 粘着性组合物的制备

[0150] 将100质量份(固体成分换算值,下述相同)上述工序1中得到的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)、与0.15质量份作为交联剂(B)的三羟甲基丙烷改性苯二甲基二异氰酸酯(SokenChemical&Engineering Co.,Ltd.制造,产品名称“TD-75”)、0.2质量份作为硅烷偶联剂的3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷混合,并充分搅拌,用甲基乙基酮进行稀释,由此得到粘着性组合物的涂布液。

[0151] 3. 粘着片的制造

[0152] 用刮刀涂布机,将所得到的粘着性组合物的涂布液涂布在以硅酮类剥离剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的单面进行了剥离处理的重剥离型剥离片(Lintec Corporation制造,产品名称“SP-PET752150”)的剥离处理面上。然后,在90℃下对涂布层进行1分钟加热处理,形成涂布层。

[0153] 接着,将上述得到的重剥离型剥离片上的涂布层、与使用硅酮类剥离剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的单面进行了剥离处理的轻剥离型剥离片(Lintec Corporation制造,产品名称“SP-PET381130”),以使该轻剥离型剥离片的剥离处理面与涂布层接触的方式进行贴合,并在23℃、50%RH的条件下熟化7天,由此制得具有厚度为25μm的粘着剂层的粘着片、即由重剥离型剥离片/粘着剂层(厚度:25μm)/轻剥离型剥离片的结构构成的粘着片。另外,粘着剂层的厚度是依据JIS K7130、并使用恒压测厚仪(TECLOCK Co.,Ltd.制造,产品名称“PG-02”)而测定的值。

[0154] 此处,将使(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)为100质量份(固体成分换算值)时的粘着性组合物的各配比(固体成分换算值)示于表1。另外,表1中所记载的简写符号等的详情如下。

[0155] [(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)]

[0156] BA:丙烯酸正丁酯

[0157] PhEA:丙烯酸2-苯氧基乙酯

[0158] ACMO:N-丙烯酰吗啉

[0159] BMAA:N-(正丁氧基甲基)丙烯酰胺

[0160] 4HBA:丙烯酸4-羟基丁酯

[0161] [实施例2~6、比较例1~5]

[0162] 除了将构成(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的各单体的种类及比例、(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的重均分子量(Mw)及交联剂(B)的掺含量变更为表1所示之外,以与实施例1相同

的方式制造粘着片。将各例中的(甲基)丙烯酸酯聚合物(A)的由FOX式计算出的玻璃化转变温度(Tg)记于表1。

[0163] 上述重均分子量(Mw)是使用凝胶渗透色谱(GPC)并按照以下条件而测定(GPC测定的聚苯乙烯换算的重均分子量)。

[0164] <测定条件>

[0165] • GPC测定装置:TOSOH CORPORATION制造,HLC-8020

[0166] • GPC色谱柱(按照以下次序通过):TOSOH CORPORATION制造

[0167] TSK guard column HXL-H

[0168] TSK gel GMHXL(×2)

[0169] TSK gel G2000HXL

[0170] • 测定溶剂:四氢呋喃

[0171] • 测定温度:40°C

[0172] [试验例1](纳米压痕法测定)

[0173] 使用超微小硬度计(SHIMADZU CORPORATION制造,产品名“SHIMADZU Dynamic Ultra Micro Hardness Tester DUH-W201S”),通过纳米压痕法,在以下条件下测定实施例及比较例中制得的粘着片的粘着剂层的压痕弹性模量(MPa)及压痕深度(μm)。将结果示于表2。

[0174] 压头:Berkovich型,尖端曲率半径:100nm,棱间角:115°

[0175] 测定方式:加载卸载试验

[0176] 最大载荷:0.2mN

[0177] 达到最大载荷时的保持时间:5秒

[0178] 加荷速度:0.014mN/sec

[0179] [试验例2](凝胶分率测定)

[0180] 将实施例及比较例中制得的粘着片裁切为80mm×80mm的大小,将该粘着剂层包裹于聚酯制网(品名:Tetoron mesh#200)中,使用精密天平称量其质量,减去上述网单独的质量,由此算出粘着剂自身的质量。将此时的质量记作M1。

[0181] 接着,将包裹于上述聚酯制网中的粘着剂在室温(23°C)下浸渍在乙酸乙酯中24小时。然后,取出粘着剂,在温度为23°C、相对湿度为50%的环境下风干24小时,进一步在80°C的烘箱中干燥12小时。干燥后,用精密天平称量其质量,减去上述网单独的质量,由此算出粘着剂自身的质量。将此时的质量记作M2。以 $(M2/M1) \times 100$ 表示凝胶分率(%)。将结果示于表2。

[0182] [试验例3](储能模量G'的测定)

[0183] 将实施例及比较例中制得的粘着片的粘着剂层进行多层层叠,制作厚度为3mm的层叠体。由所得到的粘着剂层的层叠体冲切出直径为8mm的圆柱体(高度为3mm),并将其作为样品。

[0184] 对于上述样品,依据JIS K7244-1,使用粘弹性测定装置(Anton paar公司制造,产品名“MCR302”)并利用扭转剪切法(ねじりせん断法),在以下条件下测定储能模量G',得到23°C下的储能模量G'(23)及85°C下的储能模量G'(85)(MPa)。将结果示于表2。

[0185] 测定频率:1Hz

[0186] 测定温度: $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$

[0187] [试验例4] (光弹性系数的测定)

[0188] 将实施例及比较例中制得的粘着片的粘着剂层进行多层层叠,制作厚度为0.2mm的层叠体。将所得到的粘着剂层的层叠体裁切为 $2\text{cm} \times 4.5\text{cm}$,组装在光弹性系数测定装置(JASCO公司制造,产品名“M-220”)上。并且,在以下条件下,一边逐步增大拉伸载荷,一边测定各拉伸载荷下的相位差。基于该测定结果,提取出400nm处的相位差的值并进行制图,由其斜率计算出各波长下的光弹性系数(m^2/N)。将结果示于表2。

[0189] • 光源灯: Xe

[0190] • 测定波长: $300\text{nm} \sim 800\text{nm}$

[0191] • 狭缝宽度: 1nm

[0192] [试验例5] (雾度值的测定)

[0193] 将实施例及比较例中制得的粘着片的粘着剂层贴合在玻璃上,将其作为测定用样品。在以玻璃进行本底测定(background measurement)的基础上,依据JIS K7136:2000并使用雾度计(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,LTD制造,产品名称“NDH-5000”)对上述测定用样品测定雾度值(总光线雾度值;%)。将结果示于表2。

[0194] [试验例6] (总透光率的测定)

[0195] 将实施例及比较例中制得的粘着片的粘着剂层贴合在玻璃上,将其作为测定用样品。在使用玻璃进行本底测定(background measurement)的基础上,依据JIS K7361-1:1997并使用雾度计(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,LTD制造,产品名称“SH-7000”),对上述测定用样品测定总透光率(%)。将结果示于表2。

[0196] [试验例7] ($L^*a^*b^*$ 的测定)

[0197] 使用同时测光分光色度仪(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,LTD制造,产品名称“SQ2000”),对实施例及比较例中制得的粘着片的粘着剂层测定CIE1976 $L^*a^*b^*$ 表色系中规定的明度 L^* 、色度 a^* 及色度 b^* 。将结果示于表2。

[0198] [试验例8] (粘着力测定)

[0199] 从实施例及比较例中制得的粘着片上剥离掉轻剥离型剥离片,将露出的粘着剂层贴合在具有易粘合层的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(TOYOB0 CO.,LTD.制造,产品名称“PET A4300”,厚度: $100\mu\text{m}$)的易粘合层上,得到重剥离型剥离片/粘着剂层/PET膜的层叠体。将所得到的层叠体裁切为宽25mm、长110mm。

[0200] 在 23°C 、50%RH的环境下,从上述层叠体上剥离掉重剥离型剥离片,将露出的粘着剂层贴附在钠钙玻璃板(Nippon Sheet Glass Co.,Ltd.制造,产品名“soda-lime glass”厚度: 1.1mm)上,使用栗原制作所公司制造的高压釜(Autoclave),以 0.5MPa 、在 50°C 下加压20分钟。然后,在 23°C 、50%RH的条件下放置24小时后,使用拉伸试验机(ORIENTEC Co.,LTD.制造,TENSILON),以 $300\text{mm}/\text{分钟}$ 的剥离速度、 180° 的剥离角度的条件,测定从被粘物上剥离PET膜与粘着剂层的层叠体时的粘着力($\text{N}/25\text{mm}$)。除了此处所记载的条件以外的条件依据JIS Z0237:2009,从而进行测定。将结果示于表2。

[0201] [试验例9] (静态耐久性评价)

[0202] 在 23°C 、50%RH的环境下,从实施例及比较例中制得的粘着片上剥离掉轻剥离型剥离片,将露出的粘着剂层贴合在聚酰亚胺(PI)膜(DU PONT-TORAY CO.,LTD.制造,产品名

称“KAPTON 100PI”,厚度:25 μm ,杨氏模量:3.4GPa)的一个面上。然后,剥离掉重剥离型剥离片,将露出的粘着剂层贴合在相同的PI膜上。接着,使用栗原制作所公司制造的高压釜,以0.5MPa、50 $^{\circ}\text{C}$ 加压20分钟,然后在23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH的条件下放置24小时。将由此得到的由PI膜/粘着剂层/PI膜构成的层叠体裁切成宽50mm、长200mm,并将其作为样品。

[0203] 在85 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,如图4所示,将所得到的样品以弯曲的状态在由垂直设置的两片玻璃板组成的保持板(相互之间的距离:3mm)之间保持24小时。进行该静态弯曲试验后,肉眼确认试验片的弯曲部的粘着剂层与被粘物之间是否发生剥离。另外,各例中对10个样品进行评价。结果示于表3。

[0204] ◎:10个样品均未发生剥离

[0205] ○:9~5个样品未发生剥离

[0206] △:4~2个样品未发生剥离

[0207] ×:9个以上的样品发生剥离

[0208] [试验例10](动态耐久性评价)

[0209] 将以与实施例9相同的方式得到的由PI膜/粘着剂层/PI膜构成的层叠体裁切成150mm \times 50mm,并将其作为试验片。如图5所示,将所得到的试验片的两端部固定在平面体空载U形伸缩试验机(YUASA SYSTEM Co.,Ltd.制造,产品名称“DLMLH-FS”)的两个保持板上。然后,在85 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH的环境下,以3mm ϕ 的弯曲直径、80mm的冲程、30rpm的弯曲速度,使试验片弯曲3万次。

[0210] 进行上述动态弯曲试验后,肉眼确认是否在试验片的弯曲部的粘着剂层与被粘物之间的界面发生剥离。另外,各例中对10个样品进行评价。

[0211] 结果示于表3。

[0212] ○:10~8个样品未发生剥离

[0213] △:7~4个样品未发生剥离

[0214] ×:7个以上的样品发生剥离

[0215] [试验例11](抗漏光性的评价)

[0216] 准备多片由三乙酰纤维素(TAC)膜(厚度25 μm)、聚乙烯醇(PVA)膜起偏镜(厚度12 μm)、及环烯烃聚合物(COP)膜(厚度23 μm)依次层叠而成的COP偏振片(厚度60 μm)。

[0217] 从实施例及比较例中制得的粘着片上剥离掉轻剥离型剥离片,将露出的粘着剂层贴合在一个COP偏振片的TAC膜侧。接着,剥离掉重剥离型剥离片,并以成为交叉尼科尔(Crossed Nicol)状态的方式,将露出的粘着剂层贴合于另一COP偏振片的COP膜侧。接着,使用栗原制作所公司制造的高压釜,以0.5MPa、50 $^{\circ}\text{C}$ 加压20分钟后,在23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH的条件下放置24小时。将由此得到的由COP偏振片/粘着剂层/COP偏振片构成的层叠体裁切成宽50mm、长200mm,并将其作为样品。

[0218] 使用耐久试验机(YUASA SYSTEM Co.,Ltd.制造,产品名称“平面体空载U形伸缩试验机,型号CL09-typeD01-fsc90”)并按照以下条件,使所得到的样品反复弯曲。然后,在23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH的条件下释放弯曲状态并放置24小时。然后,在暗室中通过荧光灯的透射光,以肉眼确认光泄露,并按以下标准评价抗漏光性。结果示于表3。

[0219] <试验条件>

[0220] 弯曲方向:以使一个COP偏振片的TAC膜侧成为外侧、且另一个COP偏振片的COP膜

成为内侧的方式进行弯曲

[0221] 最小弯曲直径: $3\text{mm}\phi$

[0222] 弯曲次数: 100,000次

[0223] 试验温度: 23°C

[0224] <抗漏光性的评价标准>

[0225] ◎…弯曲部未确认到漏光

[0226] ○…虽然弯曲部稍有漏光,但为实际使用中不会产生问题的程度

[0227] ×…确认到弯曲部有明显的漏光

[0228] [试验例12] (加工性的评价)

[0229] 多层层叠实施例及比较例中制得的粘着片的粘着剂层(粘着剂层的厚度: $25\mu\text{m}$), 得到总厚度为 1mm 的层叠体。利用裁切装置(OGINO SEISAKUSHO制造, 产品名称“Super cutter PN1-600”)裁切该层叠体。肉眼确认裁切后的粘着剂层的裁切面(长度: 100mm), 并按以下标准评价加工性。结果示于表3。

[0230] ◎: 裁切面上无粘着剂层的缺口

[0231] ○: 裁切面上有若干的粘着剂层的缺口(小于裁切面的10%)

[0232] ×: 裁切面上有粘着剂层的缺口(为裁切面的10%以上)

[0233] [试验例13] (凹凸追随性的评价)

[0234] 以涂布厚度为 $5\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 的方式, 将紫外线固化型油墨(TEIKOKU PRINTING INKS MFG.CO.LTD制造, 产品名称“POS-911墨”), 以框架状(外形: 长 90mm × 宽 50mm 、框架条宽 5mm), 丝网印刷在玻璃板(NSG precision公司制造, 产品名称“Corning EAGLE XG”, 长 90mm × 宽 50mm × 厚 0.5mm) 的表面。接着, 照射紫外线 ($80\text{W}/\text{cm}^2$ 、2个金属卤化物灯、灯高 15cm 、传送速度 $10 \sim 15\text{m}/\text{分钟}$), 使所印刷的上述紫外线固化型油墨固化, 制作由印刷产生的段差(段差高度: $5\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$) 的带段差的玻璃板。

[0235] 从实施例及比较例中制得的粘着片上剥离掉轻剥离型剥离片, 将露出的粘着剂层贴合在具有易粘合层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(TOYOBO CO.,LTD.制造, 产品名称“PET A4300”, 厚度: $100\mu\text{m}$) 的易粘合层上。接着, 剥离掉重剥离型剥离片, 使粘着剂层露出, 并使用塑封机(laminator)(FUJIPLA Inc.制造, 产品名称“LPD3214”), 以粘着剂层覆盖框架状的整个印刷面的方式层压在各带段差的玻璃板上。然后, 在 50°C 、 0.5MPa 的条件下进行30分钟高压釜处理, 并在常压、 23°C 、 $50\% \text{RH}$ 下放置24小时。

[0236] 接着, 在 85°C 、 $85\% \text{RH}$ 的高温高湿条件下保存72小时(耐久试验), 然后按照下述标准评价凹凸追随性。以印刷段差是否被粘着剂层完全填埋来判断凹凸追随性, 当在印刷段差与粘着剂层之间的界面观察到气泡、浮起、剥离等时, 判定为未能追随印刷段差。结果示于表3。

[0237] ◎: 印刷段差为 $10\mu\text{m}$ 时良好

[0238] ○: 印刷段差为 $5\mu\text{m}$ 时良好

[0239] ×: 印刷段差为 $5\mu\text{m}$ 时有剥落

[0240] [表1]

[0241]

| | (甲基)丙烯酸酯聚合物(A) | | | | | | | 交联剂(B) | 硅烷偶联剂 | |
|-------|----------------|------|------|------|-----|------|-----|--------|-------|-----|
| | 组成 | | | | | | Tg | | | Mw |
| | BA | PhEA | ACMO | BMAA | NVP | 4HBA | °C | 万 | 质量份 | 质量份 |
| 实施例 1 | 89 | 5 | 5 | - | - | 1 | -46 | 80 | 0.15 | 0.2 |
| 实施例 2 | 89 | 5 | 5 | - | - | 1 | -46 | 80 | 0.18 | 0.2 |
| 实施例 3 | 89 | 5 | 5 | - | - | 1 | -46 | 120 | 0.22 | 0.2 |
| 实施例 4 | 89 | 5 | 5 | - | - | 1 | -46 | 80 | 0.18 | 0.2 |
| 实施例 5 | 89 | 5 | 5 | - | - | 1 | -46 | 80 | 0.22 | 0.2 |
| 实施例 6 | 89 | 5 | - | 5 | - | 1 | -47 | 80 | 0.20 | 0.2 |
| 比较例 1 | 99 | - | - | - | - | 1 | -55 | 80 | 0.22 | 0.2 |
| 比较例 2 | 94 | - | 5 | - | - | 1 | -49 | 80 | 1.20 | 0.2 |
| 比较例 3 | 98 | - | 1 | - | - | 1 | -54 | 80 | 1.00 | 0.2 |
| 比较例 4 | 94 | 5 | - | - | - | 1 | -51 | 80 | 0.25 | 0.2 |
| 比较例 5 | 83 | 15 | - | - | 1 | 1 | -43 | 130 | 0.30 | 0.2 |

[0242]

[表2]

| | 压痕弹性模量 | 压痕深度 | 凝胶分率 | 储能模量 (MPa) | | 光弹性系数 | 雾度值 | 总透光率 | 表色系 | | | 粘着力 |
|-------|--------|------|------|------------|--------|---------------------------------------|-----|------|------|------|-----|--------|
| | MPa | μm | % | G'(23) | G'(85) | $\times 10^{-10} \text{m}^2/\text{N}$ | % | % | L* | a* | b* | N/25mm |
| 实施例 1 | 5.49 | 13 | 52 | 0.06 | 0.02 | 4.4 | 0.2 | 100 | 96.9 | -0.3 | 0.3 | 18 |
| 实施例 2 | 5.51 | 12 | 62 | 0.06 | 0.02 | 4.3 | 0.4 | 100 | 96.9 | -0.3 | 0.2 | 17 |
| 实施例 3 | 6.21 | 10 | 65 | 0.06 | 0.02 | 5.1 | 0.1 | 100 | 96.9 | -0.3 | 0.2 | 17 |
| 实施例 4 | 5.99 | 12 | 60 | 0.07 | 0.02 | 4.2 | 0.2 | 100 | 97.0 | -0.3 | 0.3 | 25 |
| 实施例 5 | 6.32 | 11 | 63 | 0.07 | 0.02 | 4.2 | 0.2 | 100 | 96.9 | -0.3 | 0.2 | 21 |
| 实施例 6 | 6.12 | 11 | 64 | 0.07 | 0.03 | 4.3 | 0.2 | 100 | 97.0 | -0.3 | 0.3 | 20 |
| 比较例 1 | 4.72 | 8 | 72 | 0.05 | 0.01 | 14 | 0.5 | 100 | 96.9 | -0.3 | 0.3 | 3 |
| 比较例 2 | 5.74 | 4 | 77 | 0.08 | 0.04 | 12 | 0.7 | 100 | 97.0 | -0.3 | 0.3 | 8 |
| 比较例 3 | 4.88 | 7 | 75 | 0.06 | 0.04 | 13 | 0.6 | 100 | 96.8 | -0.3 | 0.3 | 7 |
| 比较例 4 | 5.50 | 8 | 72 | 0.07 | 0.02 | 5.4 | 0.2 | 100 | 97.0 | -0.3 | 0.3 | 10 |
| 比较例 5 | 5.69 | 6 | 70 | 0.08 | 0.03 | 4.0 | 0.3 | 100 | 96.5 | -0.2 | 0.4 | 6 |

[0244]

[表3]

[0245]

| | 静态耐久性 | 动态耐久性 | 抗漏光性 | 加工性 | 凹凸追随性 |
|------|-------|-------|------|-----|-------|
| 实施例1 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| 实施例2 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| 实施例3 | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ |

| | | | | | |
|------|---|---|---|---|---|
| 实施例4 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例5 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 实施例6 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比较例1 | △ | △ | × | × | ○ |
| 比较例2 | △ | △ | × | ◎ | × |
| 比较例3 | ○ | △ | × | × | ○ |
| 比较例4 | △ | △ | ○ | ○ | × |
| 比较例5 | △ | △ | ◎ | ◎ | × |

[0246] 由表3可知,实施例的粘着片的粘着剂层在贴合两个弯曲性构件并被长期置于弯曲状态时,以及反复进行弯曲时,粘着剂层与弯曲部之间的界面未产生剥离,耐久性优异。此外,实施例的粘着片的粘着剂层的弯曲后的抗漏光性、加工性及凹凸追随性优异。

[0247] 工业实用性

[0248] 本发明适宜用于将构成反复弯曲器件的一个弯曲性构件与另一弯曲性构件贴合。

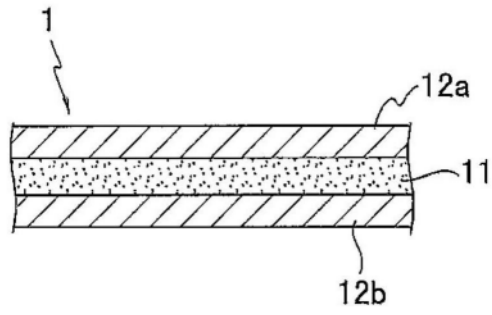


图1

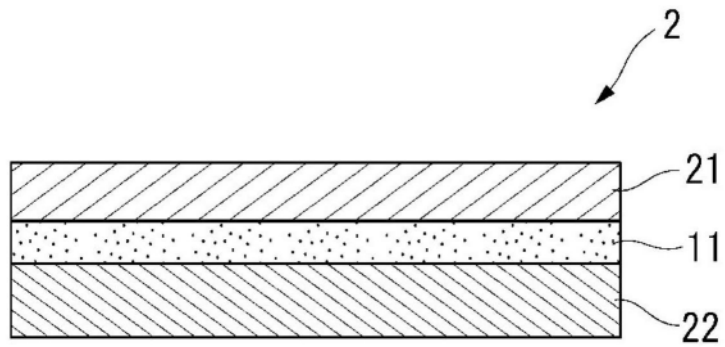


图2

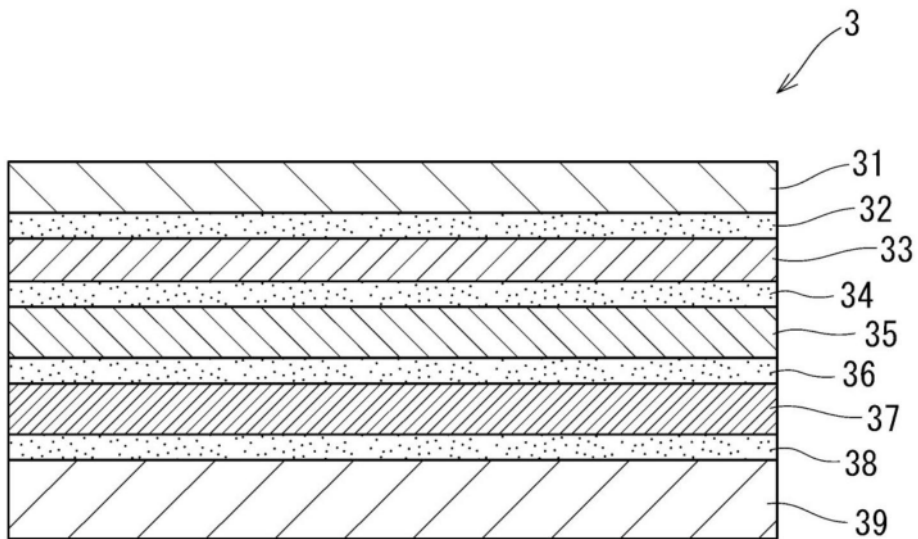


图3

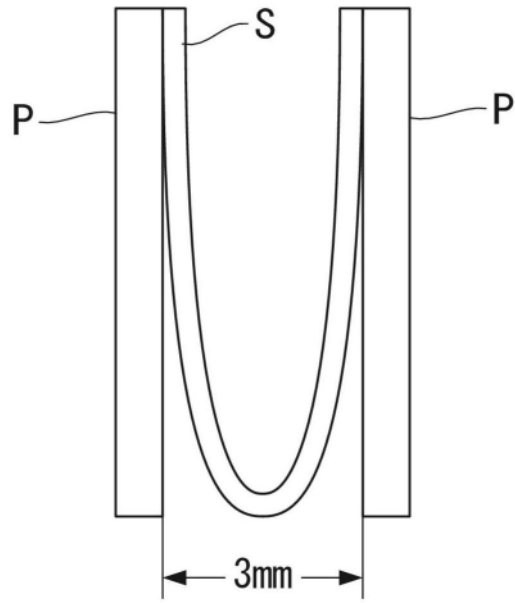


图4

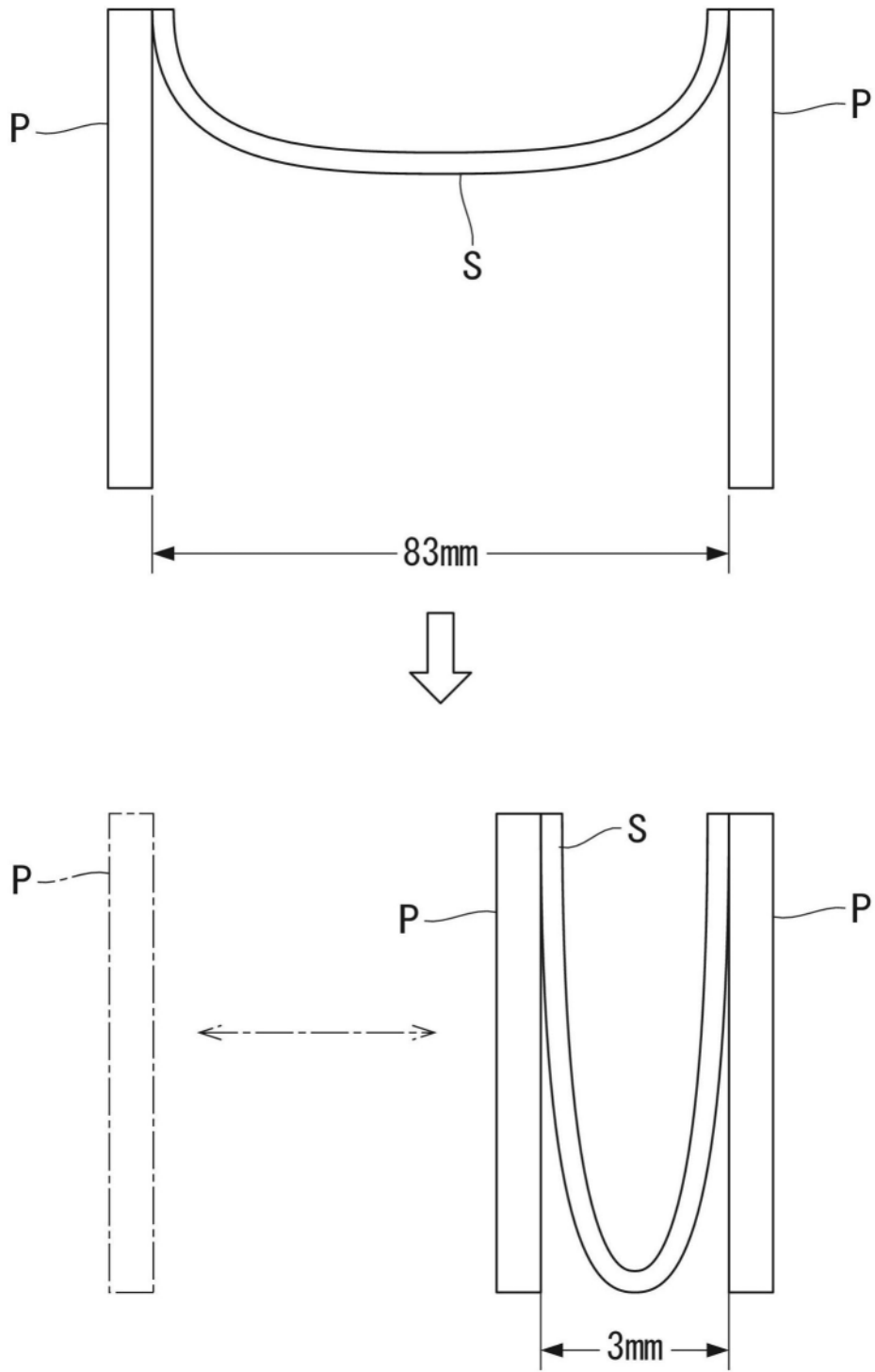


图5