



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114316831 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 12

(21) 申请号 202111141262.6

(22) 申请日 2021.09.28

(30) 优先权数据

2020-164866 2020.09.30 JP

(71) 申请人 郡是株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 城下知辉 塚本修亮

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 吕秀平

(51) Int. Cl.

C09J 7/30 (2018.01)

C09J 7/40 (2018.01)

C09J 133/00 (2006.01)

G06F 3/041 (2006.01)

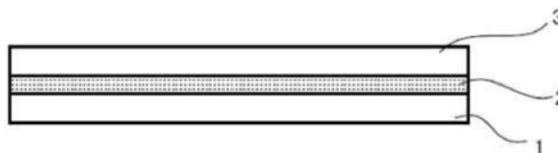
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

图像显示装置用粘合片

(57) 摘要

本发明提供一种相对介电常数及其温度依赖性低的图像显示装置用的粘合片、粘合片叠层体和静电电容式触摸面板。本发明涉及一种粘合片,其为图像显示装置用的粘合片,具有包含粘合性组合物的粘合层,上述粘合性组合物含有作为主成分的(甲基)丙烯酸酯共聚物和异氰酸酯系交联剂,上述(甲基)丙烯酸酯共聚物的羟值为1~30mgKOH/g、分子量分布(Mw/Mn)为1.0~2.8,上述粘合层的-20~80℃之间的频率1MHz时的相对介电常数的最大值为3.7以下。



1. 一种粘合片,其为图像显示装置用的粘合片,该粘合片的特征在于:
具有包含粘合性组合物的粘合层,
所述粘合性组合物含有作为主成分的(甲基)丙烯酸酯共聚物和异氰酸酯系交联剂,
所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的羟值为1~30mgKOH/g,
所述(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量分布(Mw/Mn)为1.0~2.8,
所述粘合层的-20~80℃之间的频率1MHz时的相对介电常数的最大值为3.7以下。
2. 如权利要求1所述的粘合片,其特征在于:
所述粘合层还含有不含羟基和羧基的赋粘剂。
3. 如权利要求1或2所述的粘合片,其特征在于:
所述粘合层的频率1Hz时的 $\tan\delta$ 的极大值为-20℃以下。
4. 一种粘合片叠层体,其为图像显示装置用的粘合片叠层体,该粘合片叠层体的特征在于:
具有权利要求1~3中任一项所述的所述粘合片和安装于所述粘合片的至少一个表面的剥离片。
5. 一种静电电容式触摸面板,其为图像显示装置用的静电电容式的触摸面板,所述静电电容式触摸面板的特征在于:
具有透明的电极膜和叠层于电极膜的至少一个表面的权利要求1~3中任一项所述的粘合片。

图像显示装置用粘合片

技术领域

[0001] 本发明涉及图像显示装置用的粘合片、粘合片叠层体和静电电容式触摸面板。

背景技术

[0002] 近年来,为了将构成智能手机等所使用的触摸显示屏的覆膜、电极膜、筐体等贴合并叠层,例如使用了专利文献1所记载的粘合片。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2012-025808号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的技术问题

[0007] 但是,近年来,触摸显示屏等图像显示装置主要使用静电电容式的触摸显示屏。在这样的静电电容式触摸显示屏中,为了提高检测灵敏度,需要上述的粘合片也使用相对介电常数低的部件。但是,触摸显示屏在各种各样的环境中使用,不仅需要相对介电常数低,还需要其温度依赖性也低。即,需要相对介电常数不因温度变化而发生大幅变化。

[0008] 本发明是为了解决上述技术问题而完成的发明,其目的在于提供一种相对介电常数及其温度依赖性低的图像显示装置用的粘合片、粘合片叠层体和静电电容式触摸面板。

[0009] 用于解决技术问题的技术手段

[0010] 项1.一种粘合片,其为图像显示装置用的粘合片,该粘合片的特征在于:具有包含粘合性组合物的粘合层,上述粘合性组合物含有作为主成分的(甲基)丙烯酸酯共聚物和异氰酸酯系交联剂,上述(甲基)丙烯酸酯共聚物的羟值为1~30mgKOH/g,上述(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量分布(Mw/Mn)为1.0~2.8,上述粘合层的-20~80℃之间的频率1MHz时的相对介电常数的最大值为3.7以下。

[0011] 项2.如项1所述的粘合片,其中,上述粘合层还含有不含羟基和羧基的赋粘剂。

[0012] 项3.如项1或2所述的粘合片,其中,上述粘合层的频率1Hz时的tanδ的极大值为-20℃以下。

[0013] 项4.一种粘合片叠层体,其为图像显示装置用的粘合片叠层体,该粘合片叠层体的特征在于:具有项1~3中任一项所述的上述粘合片和安装于上述粘合片的至少一个表面的剥离片。

[0014] 项5.一种静电电容式触摸面板,其为图像显示装置用的静电电容式的触摸面板,该静电电容式触摸面板的特征在于:具有透明的电极膜和叠层于电极膜的至少一个表面的项1~3中任一项所述的粘合片。

[0015] 发明效果

[0016] 根据本发明的粘合片,能够降低相对介电常数及其温度依赖性。

附图说明

[0017] 图1是本发明的一个实施方式所涉及的粘合片叠层体的截面图。

[0018] 附图标记说明

[0019] 1:第一剥离片;2:粘合片(粘合层);3:第二剥离片。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明所涉及的粘合片的一个实施方式进行说明。该粘合片是用于安装构成触摸显示屏等各种图像显示装置的覆膜、电极膜、筐体等的粘合片,例如可以用于静电电容式的触摸显示屏,可以在构成触摸面板的透明的电极膜的一个表面粘贴该粘合片,通过粘合片将电极膜粘贴在液晶等的显示屏上。该粘合片是使含有作为主成分的(甲基)丙烯酸酯共聚物和异氰酸酯系交联剂的粘合性组合物交联而得到的。另外,该粘合片可以根据需要含有不含羟基和羧基的赋粘剂、添加剂。以下,进行详细说明。

[0021] <1.(甲基)丙烯酸酯共聚物>

[0022] (甲基)丙烯酸酯共聚物优选含有烷基的碳原子数为2~20的(甲基)丙烯酸烷基酯和分子内具有反应性官能团的单体(含反应性官能团的单体)作为单体单元。由此,能够表现优异的粘合性。

[0023] 作为烷基的碳原子数为2~20的(甲基)丙烯酸烷基酯,优选作为均聚物的玻璃化转变温度(Tg)为-40℃以下的化合物(以下,有时称为“特定丙烯酸酯”)。通过含有这样的特定丙烯酸酯作为构成单体单元,容易将本实施方式所涉及的粘合片的tanδ的极大值设定为后述的范围。

[0024] 作为特定丙烯酸酯,例如优选使用丙烯酸正丁酯(Tg-55℃)、丙烯酸正辛酯(Tg-65℃)、丙烯酸异辛酯(Tg-58℃)、丙烯酸-2-乙基己酯(Tg-70℃)、丙烯酸异壬酯(Tg-58℃)、丙烯酸异癸酯(Tg-60℃)、甲基丙烯酸异癸酯(Tg-41℃)、甲基丙烯酸正月桂酯(Tg-65℃)、丙烯酸十三烷酯(Tg-55℃)、甲基丙烯酸十三烷酯(-40℃)等。其中,从更有效地减少储存弹性模量的观点考虑,作为特定丙烯酸酯,均聚物的Tg更优选为-45℃以下,特别优选为-50℃以下。具体而言,特别优选丙烯酸正丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯。这些丙烯酸酯可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。其中,烷基的碳原子数为2~20的(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基是指直链状、支链状或环状的烷基。

[0025] (甲基)丙烯酸酯共聚物优选含有60质量%以上、更优选含有80质量%以上、特别优选含有90质量%以上的特定丙烯酸酯作为单体单元。通过含有60质量%以上的上述特定丙烯酸酯,更容易将本实施方式所涉及的粘合片的tanδ的极大值设定为后述的范围。

[0026] 另外,(甲基)丙烯酸酯共聚物优选含有99.9质量%以下、更优选含有99质量%以下、特别优选含有98质量%以下的特定丙烯酸酯作为单体单元。通过含有99.9质量%以下的上述特定丙烯酸酯,能够向(甲基)丙烯酸酯共聚物中导入合适量的其他单体成分(特别是含反应性官能团的单体)。

[0027] (甲基)丙烯酸酯共聚物通过具有含反应性官能团的单体作为单体单元,经由来自该含反应性官能团的单体的反应性官能团与后述的交联剂发生反应,从而形成交联结构(三维网状结构),能够得到具有所希望的凝集力的粘合片。

[0028] (甲基)丙烯酸酯共聚物中,作为单体单元含有的含反应性官能团的单体,优选分

子内具有羟基的单体(含羟基单体)、分子内具有氨基的单体(含氨基单体)等。这些之中,特别优选含羟基单体。含羟基单体的玻璃化转变温度(T_g)大多在 0°C 以下,容易将本实施方式所涉及的粘合片的 $\tan\delta$ 的极大值设定为后述的范围。

[0029] 作为含羟基单体,例如可以列举(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,从玻璃化转变温度(T_g)、所得到的(甲基)丙烯酸酯共聚物中的羟基与交联剂的反应性和与其他单体的共聚性的观点考虑,优选为丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-3-羟基丙酯和丙烯酸-4-羟基丁酯中的至少一种。这些含羟基单体可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0030] (甲基)丙烯酸酯共聚物的羟值为 $1\sim 30\text{mgKOH/g}$,优选为 $3\sim 25\text{mgKOH/g}$,更优选为 $5\sim 23\text{mgKOH/g}$ 。羟值低于 1mgKOH/g 时,湿热耐久性变差,超过 30mgKOH/g 时,相对介电常数的控制变得困难。

[0031] (甲基)丙烯酸酯共聚物优选含有0.1质量%以上、更优选含有0.5质量%以上、特别优选含有1质量%以上的含反应性官能团的单体作为单体单元。另外,(甲基)丙烯酸酯共聚物优选含有30质量%以下、更优选含有20质量%以下、特别优选含有8质量%以下的含反应性官能团的单体作为单体单元。

[0032] 其中,本实施方式所涉及的(甲基)丙烯酸酯共聚物中作为单体单元不含含羧基单体、特别是不含丙烯酸。由于羧基为酸成分,所以通过不含含羧基单体,能够抑制粘合片的粘贴对象因酸而发生不良状况,例如在存在掺锡氧化铟(ITO)等透明导电膜或金属膜、金属网等的情况下,也能够抑制因酸而导致的它们的不良状况(腐蚀、电阻值变化等)。

[0033] (甲基)丙烯酸酯共聚物的聚合方式可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。

[0034] (甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量(M_w)的下限值优选为20万以上,更优选为30万以上,特别优选为40万以上。(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量的下限值为上述以上时,在对粘合片进行加工时能够抑制粘合的渗出等不良状况。其中,本说明书中的重均分子量(M_w)是利用凝胶渗透色谱(GPC)法测得的标准聚苯乙烯换算的值。

[0035] 另外,(甲基)丙烯酸酯共聚物的重均分子量(M_w)的上限值优选为120万以下,更优选为100万以下,特别优选为90万以下。

[0036] (甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量分布(M_w/M_n)的下限值为1.0以上,可以选择1.2以上、1.5以上的(甲基)丙烯酸酯共聚物。另一方面,该分子量分布(M_w/M_n)上限值为2.5以下,优选为2.3以下。其中,本说明书中的分子量分布是根据利用凝胶渗透色谱(GPC)法测得的标准聚苯乙烯换算的数均分子量(M_n)与上述的重均分子量(M_w)算出的 M_w/M_n 。为了使(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子量分布为这样的低范围,有各种各样的方法,例如可以利用活性自由基聚合法等的聚合法。

[0037] 在本实施方式所涉及的粘合剂中,(甲基)丙烯酸酯共聚物可以单独使用上述之中的1种,也可以将2种以上组合使用。

[0038] <2.异氰酸酯系交联剂>

[0039] 将本实施方式所涉及的粘合性组合物加热时,异氰酸酯系交联剂使(甲基)丙烯酸酯共聚物交联,形成三维网状结构。由此,所得到的粘合片的凝集力提高。

[0040] 异氰酸酯系交联剂至少包含多异氰酸酯化合物。作为多异氰酸酯化合物,例如可以列举甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、苯二亚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、和它们的缩二脲体、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泼氢化合物的反应物的加合物等。其中,从与羟基的反应性的观点考虑,优选三羟甲基丙烷改性的芳香族多异氰酸酯,特别是三羟甲基丙烷改性甲苯二异氰酸酯和三羟甲基丙烷改性苯二亚甲基二异氰酸酯。

[0041] 粘合性组合物中的异氰酸酯系交联剂的含量相对于(甲基)丙烯酸酯共聚物100重量份优选为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。并且,该含量优选为10质量份以下、特别优选为8质量份以下、更优选为5质量份以下。

[0042] <3. 赋粘性树脂>

[0043] 作为本实施方式所涉及的赋粘树脂,优选使用不含羟基和羧基的赋粘性树脂。例如可以列举将 α -甲基苯乙烯或 β -甲基苯乙烯等苯乙烯系单体与脂肪族系单体共聚而得到的苯乙烯系树脂、以及将这些苯乙烯系树脂氢化而得到的氢化苯乙烯系树脂等。

[0044] 粘合性组合物中的上述赋粘性树脂的含量相对于(甲基)丙烯酸酯共聚物100重量份优选为1~65重量份、更优选为2~60重量份、进一步优选为3~55重量份。在含有赋粘剂且含量多时,粘合片的粘合力提升。但是,在含量过多时,可能导致粘合片出现白浊或在将粘合片切断时附着在加工刀上。另一方面,在粘合剂组合物中的赋粘性树脂的含量过少时,粘合力不提升。

[0045] <4. 添加剂>

[0046] 根据需要可以在粘合性组合物中添加常用于丙烯酸系粘合剂的各种添加剂,例如硅烷偶联剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、赋粘剂、抗氧化剂、光稳定剂、软化剂、填充剂、折射率调整剂等。其中,后述的聚合溶剂和稀释溶剂不包括在构成粘合性组合物的添加剂中。

[0047] <5. 粘合片的物性>

[0048] <5-1. 粘合片的厚度>

[0049] 粘合片的厚度优选为5~300 μm 、更优选为10~250 μm 、特别优选为50~150 μm 。这是因为在厚度低于5 μm 时,可能导致覆膜等容易被剥离。另一方面,在厚度超过300 μm 时,可能导致生产率和粘合片的切断性下降。另外,通过本发明,能够确认粘合片的厚度不会对后述的相对介电常数造成影响,只要材料相同,相对介电常数就基本相同。

[0050] <5-2. $\tan\delta$ >

[0051] 另外,该粘合片优选1Hz时的 $\tan\delta$ 的极大值(玻璃化转变温度)低,例如优选为-15 $^{\circ}\text{C}$ 以下、更优选为-20 $^{\circ}\text{C}$ 以下、进一步优选为-30 $^{\circ}\text{C}$ 以下。这样一来,通过 $\tan\delta$ 的极大值下降,能够降低后述的相对介电常数及其温度依赖度。

[0052] 其中, $\tan\delta$ 的极大值例如可以使用TA Instruments公司制造的“Discovery HR-3”测定。

[0053] <5-3. 相对介电常数和温度依赖度>

[0054] 粘合片的-20 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ 之间的相对介电常数优选为3.7以下、更优选为3.5以下。并且,优选相对介电常数的-20 $^{\circ}\text{C}$ 与25 $^{\circ}\text{C}$ 之间的变化比、25 $^{\circ}\text{C}$ 与40 $^{\circ}\text{C}$ 之间的变化比、25 $^{\circ}\text{C}$ 与80 $^{\circ}\text{C}$ 之间的变化比分别优选为10%以下。这样一来,通过规定温度之间的相对介电常数的

变化比低,相对介电常数的温度依赖度降低。

[0055] <6. 粘合片的制造方法>

[0056] 本实施方式所涉及的粘合片的制造方法没有特别限定,例如可以如下所述地进行。

[0057] 首先,将(甲基)丙烯酸酯共聚物、异氰酸酯系交联剂和根据需要的赋粘性树脂混合,根据需要加入上述的添加剂。

[0058] (甲基)丙烯酸酯共聚物可以通过按照通常的自由基聚合法使构成聚合物的单体的混合物聚合来制造。(甲基)丙烯酸酯共聚物的聚合优选根据需要使用聚合引发剂、利用溶液聚合法进行。作为聚合溶剂,例如可以列举乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲苯、丙酮、己烷、甲乙酮等,也可以并用2种以上。

[0059] 作为聚合引发剂,可以列举偶氮系化合物、有机过氧化物等,也可以并用2种以上。作为偶氮系化合物,例如可以列举2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、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。

[0060] 作为有机过氧化物,例如可以列举过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、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)过氧化二碳酸酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、过氧化二丙酰、过氧化二乙酰等。

[0061] 另外,在上述聚合工序中,通过配合2-巯基乙醇等链转移剂,能够调节所得到的聚合物的重均分子量。

[0062] 在得到(甲基)丙烯酸酯共聚物之后,向(甲基)丙烯酸酯共聚物的溶液中添加异氰酸酯系交联剂、(根据需要的)赋粘性树脂和根据希望的添加剂以及稀释溶剂并充分混合,从而得到被溶剂稀释后的粘合性组合物(涂布溶液)。

[0063] 此外,在上述各成分的任意成分中,在使用固态物质的情况、或者在以未稀释的状态与其他成分混合时发生析出的情况下,可以预先利用稀释溶剂将该成分单独溶解或稀释后再与其他成分混合。

[0064] 作为上述稀释溶剂,例如可以使用己烷、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、甲乙酮、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系溶剂等。

[0065] 作为这样操作而调制的涂布溶液的浓度和粘度,只要为可涂布的范围即可,可以根据状况适当选定。例如,可以将粘合性组合物的浓度稀释为10~60质量%。另外,在得到涂布溶液时添加稀释溶剂等并不是必须条件,只要粘合性组合物为可涂布的粘度等即可,也可以不添加稀释溶剂。此时,粘合性组合物成为将(甲基)丙烯酸酯共聚物的聚合溶剂直接作为稀释溶剂的涂布溶液。

[0066] 上述的粘合性组合物的交联通常可以利用加热处理进行。其中,该加热处理也可以兼作使稀释溶剂等从涂布于所希望的对象物的粘合性组合物的涂膜中挥发时的干燥处

理。

[0067] 加热处理的加热温度优选为50~150℃,更优选为70~120℃。另外,加热时间例如优选为10秒~10分钟,更优选为50秒~2分钟。

[0068] 加热处理后,也可以根据需要设置常温(例如23℃、50%RH)下1~2周左右的养护期间。当需要该养护期间时,在经过养护期间后形成粘合片。另一方面,当不需要养护期间时,加热处理结束后形成粘合片。

[0069] 利用上述的加热处理(和养护),经由异氰酸酯系交联剂,(甲基)丙烯酸酯共聚物充分交联而形成交联结构,从而得到粘合片。

[0070] <7.粘合片叠层体>

[0071] 接着,对本实施方式所涉及的粘合片叠层体进行说明。如图1所示,本实施方式所涉及的粘合片叠层体具有第一剥离片1、叠层于该第一剥离片1上的粘合层2和配置于该粘合层2上的第二剥离片3。第一和第二剥离片1、3是公知的剥离片,至少一方具有剥离面。

[0072] 该粘合片叠层体例如可以如下所述地制造。首先,从卷绕有第一剥离片1的导辊抽出第一剥离片1。然后,在第一剥离片1的剥离面上涂布上述的粘合剂组合物的涂布液,进行加热处理,使粘合剂组合物热交联,从而形成粘合层2。该粘合层2相当于本发明的粘合片。之后,以覆盖该粘合层2的方式粘贴第二剥离片3。此时,第二剥离片3的剥离面与粘合层2接触。这样就形成图1所示的粘合片叠层体。

[0073] <8.特征>

[0074] 本发明所涉及的粘合片由于(甲基)丙烯酸酯共聚物的羟值低、并且分子量分布低,因此,如后所述,相对介电常数降低,并且能够降低相对介电常数的温度依赖度。通过相对介电常数低,例如在将该粘合片粘贴于静电电容式的触摸面板的电极膜时,能够抑制检测灵敏度的下降。并且,在温度依赖度低时,即使触摸显示屏及其周围的温度发生变化,也能够抑制检测灵敏度发生大幅变化。

[0075] 【实施例】

[0076] 下面对本发明的实施例进行说明。但本发明不限于以下的实施例。

[0077] <1.实施例和比较例的制作>

[0078] 准备实施例1~5和比较例1~3所涉及的粘合片。并且,在各粘合片的两面分别粘贴第一剥离片和第二剥离片,制作图1所示的粘合片叠层体。各粘合片的厚度为100μm。

[0079] 实施例1~5和比较例1~3所涉及的粘合片的组成如表1所述。构成异氰酸酯系交联剂的Coronate L-55E是东曹株式会社的产品,BHS8515是东洋油墨株式会社的产品,Duranate TPA-100是旭化成株式会社的产品。另外,作为赋粘性树脂。使用苯乙烯系树脂。该苯乙烯系树脂是三井化学株式会社生产的FTR6100。对于丙烯酸酯共聚物,表示重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)和羟值。

[0080] 其中,重均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)是通过GPC分析求出的聚苯乙烯换算的值。GPC的测定条件如下。

[0081] • 装置:HLC-8320GPC(东曹株式会社制)

[0082] • 检测器:差示折射率计

[0083] • 柱:将2根TSKgel Super HZM-H(东曹株式会社制)串联连接

[0084] • 溶剂:四氢呋喃(THF)

- [0085] • 流速:0.6mL/min
 [0086] • 溶剂温度:40℃
 [0087] • 试样浓度:1mg/mL
 [0088] • 试样注入量:20μL
 [0089] 【表1】

	丙烯酸酯共聚物	异氰酸酯系交联剂	赋粘性树脂
实施例1	重均分子量 (Mw):43.8万 分子量分布 (Mw/Mn): 1.69 羟值 11.7mgKOH/g 100重量份	Coronate L—55E 0.08重量份	—
实施例2	重均分子量 (Mw):43.8万 分子量分布 (Mw/Mn): 1.69 羟值 11.7mgKOH/g 100重量份	Coronate L—55E 0.08重量份	FTR6100 10重量份
实施例3	重均分子量 (Mw):76.6万 分子量分布 (Mw/Mn): 2.30 羟值 19.4mgKOH/g 100重量份	Coronate L—55E 0.13重量份	—
实施例4	重均分子量 (Mw):76.6万 分子量分布 (Mw/Mn): 2.30 羟值 19.4mgKOH/g 100重量份	Coronate L—55E 0.13重量份	FTR6100 30重量份
实施例5	重均分子量 (Mw):76.6万 分子量分布 (Mw/Mn): 2.30 羟值 19.4mgKOH/g 100重量份	Coronate L—55E 0.13重量份	FTR6100 50重量份
比较例1	重均分子量 :33.7万 分子量分布 (Mw/Mn): 6.23 羟值 1.3mgKOH/g 100重量份	BHS8515 0.1重量份	—
比较例2	重均分子量 (Mw):78.7万 分子量分布 (Mw/Mn): 5.42 羟值 27.3mgKOH/g 100重量份	BHS8515 0.2重量份	—
比较例3	重均分子量 (Mw):81.8万 分子量分布 (Mw/Mn): 4.76 羟值 46.7mgKOH/g 100重量份	Duranate TPA—100 0.2重量份	—

[0090]
 [0091] 对于实施例1~5和比较例1~3所涉及的粘合片,进行以下的测定。将结果示于表2。

[0092] A. 损耗角正切 $\tan\delta$ 的极大值

[0093] 关于粘合片的损耗角正切 $\tan\delta$ 的极大值的测定,使用TA Instruments公司制造的“Discovery HR—3”进行测定。测定条件如下。

[0094] (测定条件)

[0095] 测定模式:剪切模式

[0096] 形变:0.1%

[0097] 测定频率:1Hz

[0098] 测定温度:—60~80℃ (升温5℃/min)

[0099] 测定样品:使各粘合片的粘合层重叠,以总厚度约1mm进行测定。

[0100] B. 湿热试验后的雾度率

[0101] 将两剥离片从各粘合片叠层体剥离后,将各粘合片切成50mm×50mm。接着,将各粘

合片配置在厚度为0.7mm的一对玻璃板之间,作为测定用样品。接着,对各样品实施50℃、0.5MPa、30分钟的加压脱泡处理。接着,将各样品在85℃、相对湿度85%RH的环境槽中浸渍480小时。然后,从环境槽中取出,30分钟后,对各样品使用日本电色工业株式会社制NDH-5000基于JIS K7136测定雾度率。

[0102] C. 粘合试验

[0103] 将第一剥离片从各粘合片叠层体剥离,将露出的粘合层粘贴在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(厚度:25μm)上,得到层构成为第二剥离片/粘合层/PET膜的叠层体。将所得到的叠层体裁切成25mm宽度、120mm长度,将其作为样品。

[0104] 接着,在温度23℃、相对湿度50%RH的环境下,将第二剥离片从上述样品剥离,利用2kg的压辊往复将露出的粘合层粘贴在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(东洋纺株式会社制型号:A4300厚度:100μm)后,在温度23℃、相对湿度50%RH的条件下放置30分钟。接着,使用拉伸试验机,以剥离速度300mm/min、剥离角度180°的条件将PET膜与粘合层的界面剥离,测定粘合力(N/25mm),由此评价粘合片的粘合力。其中,其他的条件基于JIS Z0237:2009进行测定。

[0105] D. 相对介电常数

[0106] 首先,将第一剥离片从各粘合膜叠层体剥离,将露出的粘合层粘贴在纵向4mm×横向40mm、厚度0.5mm的Cu(铜)电极上。接着,将第二剥离片剥离,在露出的粘合层粘贴上述Cu电极,制成评价用的样品。接着,对各样品实施50℃、0.5MPa、30分钟的加压脱泡处理。

[0107] 接着,对于各样品利用阻抗分析仪(日置电机株式会社IM3570)进行1MHz时的阻抗测定,测定各样品的粘合层的相对介电常数。具体而言,将各样品以每20℃阶段性地从-20℃升温至80℃,在各温度下使用上述阻抗分析仪通过1MHz时的阻抗测定求出静电电容C。之后,利用所求出的静电电容C,由下式算出各温度时的相对介电常数。

[0108] 相对介电常数=(静电电容C×厚度t)/(面积S×真空的介电常数 ϵ_0)

[0109] 其中,厚度t是粘合层的厚度,面积S是Cu电极的面积(纵向40mm×横向40mm),真空的介电常数 ϵ_0 为物理常数(8.854×10^{-12} F/m)。另外,粘合层的厚度t如下所述算出。即,利用千分尺测定各样品的各5处厚度,由其平均值减去2片Cu电极的厚度,作为粘合层的厚度t。

[0110] 【表2】

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
$\tan \delta$ 的极大值 T_g (°C)	-55	-55	-55	-29	-18	-21	-7.2	-16
相对介电常数(-20℃)	2.95	2.57	3.06	2.83	2.59	3.90	4.88	4.87
相对介电常数(25℃)	3.19	2.76	3.33	3.09	2.70	4.58	5.50	5.54
相对介电常数(40℃)	3.21	2.78	3.35	3.09	2.72	4.69	5.61	5.73
相对介电常数(80℃)	3.22	2.80	3.38	3.11	2.73	5.03	6.23	6.46
相对介电常数(-20℃)与 相对介电常数(25℃)的变化比	-7.5%	-6.9%	-8.1%	-8.4%	-4.1%	-14.8%	-11.3%	-12.1%
相对介电常数(40℃)与 相对介电常数(25℃)的变化比	0.6%	0.7%	0.6%	0.0%	0.7%	2.4%	2.0%	3.4%
相对介电常数(80℃)与 相对介电常数(25℃)的变化比	0.9%	1.4%	1.5%	0.6%	1.1%	9.8%	13.3%	16.6%
相对介电常数的最大值与 最小值的变化比	9.2%	8.9%	10.5%	9.9%	5.4%	29.0%	27.7%	32.6%
粘合力(N/25mm)	4.3	8.0	6.0	9.6	16.8	8.8	13.5	18.5
湿热试验后的雾度率(%)	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	1.1	0.4	0.4

[0112] 根据表1和表2,可以获知以下见解。首先,对实施例1、3和比较例2、3进行对比可知,丙烯酸酯聚合物的羟值越小,相对介电常数越低。但是,如实施例4、5可知,尽管羟值大

于实施例1,但在含有赋粘性树脂时,相对介电常数下降。还可知赋粘性树脂的含量越多,粘合力越提升。

[0113] 另一方面,如比较例1可知,尽管丙烯酸酯聚合物的羟值小,在分子量分布大时,相对介电常数的变化比(绝对值)也会升高。因此可知,通过降低分子量分布,相对介电常数的温度依赖度降低。特别是在实施例1~5中,所有实施例的相对介电常数的变化比均在大约10%以下。

[0114] 另外,实施例1~4中 $\tan\delta$ 的极大值降低,可以认为这也是降低相对介电常数和温度依赖度的主要因素。另一方面,可以认为实施例5虽然 $\tan\delta$ 的极大值比实施例1~4高,但由于含有赋粘性树脂,相对介电常数及其温度依赖度下降。



图1