



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105189106 B

(45)授权公告日 2017.10.27

(21)申请号 201480016310.0

(22)申请日 2014.04.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105189106 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据
2013-082392 2013.04.10 JP
2013-090766 2013.04.23 JP
2014-022550 2014.02.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/060340 2014.04.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/168188 JA 2014.10.16

(73)专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 谷本一洋 浅野阳介 吉田光伸
西川茂雄

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 金鲜英 涂琪顺

(51)Int.Cl.
B32B 7/02(2006.01)
B32B 27/36(2006.01)
H01L 41/193(2006.01)

(56)对比文件
JP 2012056239 A, 2012.03.22,
JP 2012056239 A, 2012.03.22,
CN 102484199 A, 2012.05.30,
JP 2006328284 A, 2006.12.07,
CN 101578717 A, 2009.11.11,
CN 101842915 A, 2010.09.22,

审查员 楚大顺

权利要求书2页 说明书45页 附图2页

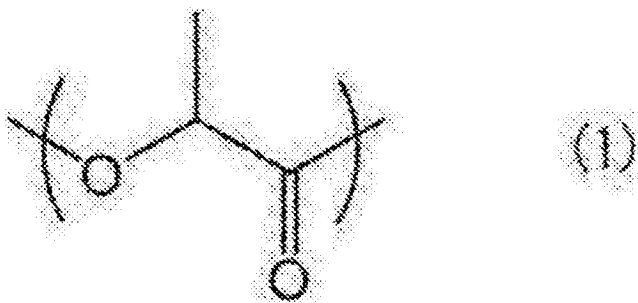
(54)发明名称

叠层体

(57)摘要

一种叠层体,其具有:具有分子取向的结晶性高分子压电体、拉伸弹性模量 E_c (GPa)和厚度 d (μm)的关系满足下述式(A)的表面层。 $0.6 \leq E_c/d$ 式(A)。

1. 一种叠层体,其具有:
具有分子取向的结晶性高分子压电体,和
拉伸弹性模量 E_c 和厚度 d 的关系满足下述式(A)的表面层,所述拉伸弹性模量 E_c 的单位是GPa,所述厚度 d 的单位是 μm ,
 $0.6 \leq E_c/d \cdots \text{式(A)}$
所述表面层的厚度 d 为 $0.3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1所述的叠层体,所述式(A)中的 E_c/d 为36以下。
3. 根据权利要求1所述的叠层体,所述表面层的拉伸弹性模量 E_c 为 $0.18\text{GPa} \sim 1000\text{GPa}$ 。
4. 根据权利要求1或2所述的叠层体,所述表面层包含选自由丙烯酸系化合物、甲基丙烯酸系化合物、乙烯基系化合物、烯丙基系化合物、氨基甲酸酯系化合物、环氧系化合物、环氧化物系化合物、缩水甘油基系化合物、氧杂环丁烷系化合物、三聚氰胺系化合物、纤维素系化合物、酯系化合物、硅烷系化合物、有机硅系化合物、硅氧烷系化合物、二氧化硅-丙烯酸系混杂化合物、二氧化硅-环氧混杂化合物、金属和金属氧化物所组成的组中的至少1种材料。
5. 根据权利要求1所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体的由微波透射型分子取向计测定的将基准厚度设为 $50\mu\text{m}$ 时的标准化分子取向 MORc 为 $2.0 \sim 10.0$,
所述表面层以至少一部分与所述结晶性高分子压电体接触的方式配置,包含羰基且包含聚合物。
6. 根据权利要求1或2所述的叠层体,所述表面层包含具有三维交联结构的材料。
7. 根据权利要求1或2所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体的对可见光线的内部雾度为50%以下,且在 25°C 通过应力-电荷法测定得到的压电常数 d_{14} 为 1pC/N 以上。
8. 根据权利要求1或2所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体的对可见光线的内部雾度为13%以下。
9. 根据权利要求1或2所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体的由微波透射型分子取向计测定的将基准厚度设为 $50\mu\text{m}$ 时的标准化分子取向 MORc 、与所述结晶性高分子压电体的通过DSC法得到的结晶度之积为 $40 \sim 700$ 。
10. 根据权利要求1或2所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体包含具有下述重复单元结构的高分子,所述重复单元结构具有羰基和氧基中的至少一者的官能团。
11. 根据权利要求1所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体包含重均分子量为5万 $\sim$ 100万的具有光学活性的螺旋手性高分子,且通过DSC法得到的结晶度为 $20\% \sim 80\%$ 。
12. 根据权利要求11所述的叠层体,所述螺旋手性高分子为具有包含下述式(1)所示的重复单元的主链的聚乳酸系高分子,



13. 根据权利要求11或12所述的叠层体,所述螺旋手性高分子的光学纯度为95.00%ee以上。

14. 根据权利要求11或12所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体中所述螺旋手性高分子的含量为80质量%以上。

15. 根据权利要求11或12所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体包含具有选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的至少1种官能团的重均分子量为200~60000的稳定剂,相对于所述螺旋手性高分子100重量份,包含所述稳定剂0.01重量份~10重量份。

16. 根据权利要求15所述的叠层体,所述稳定剂在1分子内具有1个选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团。

17. 根据权利要求5所述的叠层体,所述聚合物为具有(甲基)丙烯酰基的化合物的聚合物。

18. 根据权利要求5或17所述的叠层体,所述聚合物为通过活性能量射线照射而被固化了的活性能量射线固化树脂。

19. 根据权利要求5或17所述的叠层体,对使20mg的所述结晶性高分子压电体溶解于0.6mL的氘代氯仿而得的溶液测定¹H-NMR光谱,基于测定得到的¹H-NMR光谱,通过下述式(X),求出所述结晶性高分子压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端的比率,此时,

所述高分子的丙烯酰基末端的比率为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$,

所述高分子的丙烯酰基末端的比率=来源于所述高分子的丙烯酰基末端的峰的积分值/来源于所述高分子的主链中的次甲基的峰的积分值...式(X)。

叠层体

技术领域

[0001] 本发明涉及叠层体。

背景技术

[0002] 近年来,报告了使用了具有光学活性的螺旋手性高分子(例如聚乳酸系高分子)的高分子压电材料。

[0003] 例如公开了,通过对聚乳酸的成型物进行拉伸处理,从而在常温显示10pC/N左右的压电率的高分子压电材料(例如,参照日本特开平5-152638号公报)。

[0004] 此外也报告了,为了使聚乳酸结晶高取向,通过被称为锻造法的特殊取向方法产生18pC/N左右的高压电性(例如,参照日本特开2005-213376号公报)。

[0005] 另一方面,还已知使用了分子取向的聚乳酸膜的触摸面板、使用了该触摸面板的触摸式输入装置(例如,参照国际公开第2010/143528号小册子)。

[0006] 此外,液晶显示装置、有机电致发光显示装置等显示装置中,有时使用直线起偏器(例如,参照日本特开2006-268018号公报、日本特开2009-192611号公报和日本特开2009-21408号公报)。

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 这里,结晶性高分子压电体中,有时以与电极等其它构件粘接为目的而设置粘接用的表面层,或以保护为目的而设置保护用的表面层。

[0009] 然而,通过形成这样的表面层,结晶性高分子压电体与表面层的叠层体的压电常数有降低的倾向。

[0010] 此外,以与结晶性高分子压电体的至少一部分接触的方式形成的表面层中有时发生剥离,期望结晶性高分子压电体与表面层的进一步密合力的提高。

[0011] 因此,本发明的第1方式的课题是提供灵敏度的降低被抑制了的叠层体。

[0012] 此外,本发明的第2方式的课题是提供结晶性高分子压电体与表面层的密合力优异的叠层体。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明的第1方式是下述[1]所述的叠层体。

[0015] 本发明的第2方式是下述[6]所述的叠层体。

[0016] 第1方式的范围与第2方式的范围可以存在重复部分。

[0017] [1].一种叠层体,其具有:

[0018] 具有分子取向的结晶性高分子压电体,和

[0019] 拉伸弹性模量 E_c (GPa) 和厚度 d (μm) 的关系满足下述式(A)的表面层,

[0020] $0.6 \leq E_c/d \cdots \text{式(A)}$ 。

[0021] [2].根据[1]所述的叠层体,所述式(A)中的 E_c/d 为36以下。

[0022] [3].根据[1]或[2]所述的叠层体,所述表面层的厚度d为 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0023] [4].根据[1]~[3]的任一项所述的叠层体,所述表面层的拉伸弹性模量 E_c 为 $0.1\text{GPa}\sim 1000\text{GPa}$ 。

[0024] [5].根据[1]~[4]的任一项所述的叠层体,所述表面层包含选自由丙烯酸系化合物、甲基丙烯酸系化合物、乙烯基系化合物、烯丙基系化合物、氨基甲酸酯系化合物、环氧系化合物、环氧化物系化合物、缩水甘油基系化合物、氧杂环丁烷系化合物、三聚氰胺系化合物、纤维素系化合物、酯系化合物、硅烷系化合物、有机硅系化合物、硅氧烷系化合物、二氧化硅-丙烯酸系混杂化合物、二氧化硅-环氧混杂化合物、金属和金属氧化物所组成的组中的至少1种材料。

[0025] [6].一种叠层体,其具有结晶性高分子压电体和表面层,所述结晶性高分子压电体的由微波透射型分子取向计测定的将基准厚度设为 $50\mu\text{m}$ 时的标准化分子取向MORc为 $2.0\sim 10.0$,所述表面层以至少一部分与所述结晶性高分子压电体接触的方式配置,包含羰基且包含聚合物。

[0026] [6]所述的叠层体优选为[1]~[5]的任一项所述的叠层体。即,在[1]~[5]的任一项所述的叠层体中,优选所述结晶性高分子压电体的由微波透射型分子取向计测定的将基准厚度设为 $50\mu\text{m}$ 时的标准化分子取向MORc为 $2.0\sim 10.0$,所述表面层以至少一部分与所述结晶性高分子压电体接触的方式配置,包含羰基且包含聚合物。

[0027] [7].根据[1]~[6]的任一项所述的叠层体,所述表面层包含具有三维交联结构的材料。

[0028] [8].根据[1]~[7]的任一项所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体的对可见光线的内部雾度为50%以下,且在 25°C 通过应力-电荷法测定得到的压电常数 d_{14} 为 1pC/N 以上。

[0029] [9].根据[1]~[8]的任一项所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体的对可见光线的内部雾度为13%以下。

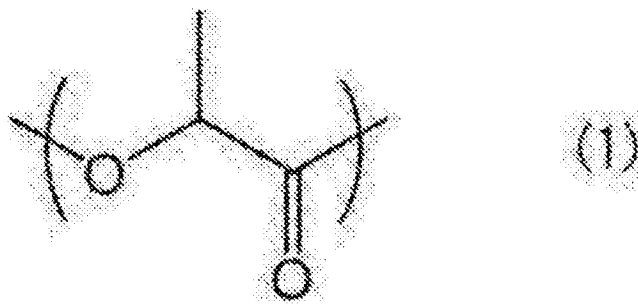
[0030] [10].根据[1]~[9]的任一项所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体的由微波透射型分子取向计测定的将基准厚度设为 $50\mu\text{m}$ 时的标准化分子取向MORc、与所述结晶性高分子压电体的通过DSC法得到的结晶度之积为 $40\sim 700$ 。

[0031] [11].根据[1]~[10]的任一项所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体包含具有下述重复单元结构的高分子,所述重复单元结构具有羰基和氧基的至少一者的官能团(优选为具有光学活性的螺旋手性高分子)。

[0032] [12].根据[1]~[11]的任一项所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体包含重均分子量为5万~100万的具有光学活性的螺旋手性高分子,且通过DSC法得到的结晶度为 $20\%\sim 80\%$ 。

[0033] [13].根据[12]所述的叠层体,所述螺旋手性高分子为具有包含下述式(1)所示的重复单元的主链的聚乳酸系高分子,

[0034]



[0035] [14].根据[12]或[13]所述的叠层体,所述螺旋手性高分子的光学纯度为95.00% ee以上。

[0036] [15].根据[12]~[14]的任一项所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体中所述螺旋手性高分子的含量为80质量%以上。

[0037] [16].根据[12]~[15]的任一项所述的叠层体,所述结晶性高分子压电体包含具有选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的至少1种官能团的重均分子量为200~60000的稳定剂,相对于所述螺旋手性高分子100重量份,包含所述稳定剂0.01重量份~10重量份。

[0038] [17].根据[16]所述的叠层体,所述稳定剂在1分子内具有1个选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团。

[0039] [18].根据[6]所述的叠层体,所述聚合物为具有(甲基)丙烯酰基的化合物的聚合物。

[0040] [19].根据[6]或[18]所述的叠层体,所述聚合物为通过活性能量射线照射而被固化了的活性能量射线固化树脂。

[0041] 在[6]、[18]或[19]所述的叠层体中,所述聚合物优选为通过紫外线照射而被固化了的紫外线固化树脂。

[0042] [20].根据[1]~[19]的任一项所述的叠层体,对使20mg的所述结晶性高分子压电体溶解于0.6mL的氘代氯仿而得的溶液测定¹H-NMR光谱,基于测定得到的¹H-NMR光谱,通过下述式(X),求出所述结晶性高分子压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端的比率,此时,

[0043] 所述高分子的丙烯酰基末端的比率为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$,

[0044] 所述高分子的丙烯酰基末端的比率=来源于所述高分子的丙烯酰基末端的峰的积分值/来源于所述高分子的主链中的次甲基的峰的积分值...式(X)。

[0045] 发明的效果

[0046] 根据本发明的第1方式,可以提供灵敏度的降低被抑制了的叠层体。

[0047] 根据本发明的第2方式,可以提供结晶性高分子压电体与表面层的密合力优异的叠层体。

附图说明

[0048] 图1是显示实施例1A~7A和比较例1A~2A中的Ec/d与灵敏度变化的关系的图。

[0049] 图2是显示在图1中Ec/d为0~1.5的范围的图。

[0050] 图3是在实施例15B~21B的撕裂强度的测定中,显示试验片的切出方向的示意图。

具体实施方式

[0051] 《第1方式》

[0052] 本发明的第1方式涉及的叠层体具有：具有分子取向的结晶性高分子压电体、和表面层。上述表面层中，拉伸弹性模量 E_c (GPa) 和厚度 d (μm) 的关系满足下述式 (A)。

[0053] $0.6 \leq E_c/d \cdots$ 式 (A)

[0054] 结晶性高分子压电体 (以下也简称为“压电体”) 中，有时以与电极等其它构件粘接为目的而设置粘接用的表面层，或以保护为目的而设置保护用的表面层。然而，通过形成这样的表面层，压电体与表面层的叠层体的压电常数有降低的倾向。

[0055] 与此相对，第1方式中，通过将表面层的厚度 d 与拉伸弹性模量 E_c 的关系调整为满足上述式 (A) 的范围，可以抑制压电体的灵敏度的降低。

[0056] {表面层}

[0057] 第1方式中的所谓表面层，是指在压电体的表面侧存在的层。因此，可以在该表面层上设置其它构件，表面层不一定是指成为最终成型品的最表面的层。另外，作为具有压电体和表面层的叠层体的该表面层上所设置的上述其它构件，可举出例如电极。上述电极可以为覆盖全部表面层的电极层，也可以为以覆盖表面层的一部分的方式形成的电极图案。

[0058] 此外，第1方式中的表面层可以仅包含1层，也可以为多个功能层叠层而成的多层膜。进一步，第1方式中的表面层不仅可以位于压电体的一面而且可以位于两面，各自的功能、材料可以不同。

[0059] $\cdots$ 式 (A)

[0060] 第1方式中的表面层满足上述式 (A)。通过拉伸弹性模量 E_c 与厚度 d 之比 (E_c/d) 满足上述式，从而可以抑制叠层体中的压电体的灵敏度的降低。

[0061] 另外，上述的比 (E_c/d) 更优选为1.0以上，进一步优选为1.4以上，进一步优选为3以上。

[0062] 上述的比 (E_c/d) 的上限，没有特别限制，但上述的比 (E_c/d) 优选为36以下。上述的比 (E_c/d) 进一步优选为30以下，进一步优选为25以下，进一步优选为17.72以下。

[0063] 作为上述的比 (E_c/d)，特别优选为1.4以上17.72以下。

[0064] $\cdots$ 表面层的拉伸弹性模量 E_c

[0065] 另外，表面层的拉伸弹性模量 E_c 没有特别限定，优选为0.1GPa~1000GPa的范围。

[0066] 通过使拉伸弹性模量 E_c 为上述下限值以上，可以抑制叠层体的拉伸弹性模量降低。另一方面，通过使拉伸弹性模量 E_c 为上述上限值以下，可以用普通人的力使叠层体变形，可以作为传感器利用。

[0067] 上述拉伸弹性模量 E_c 的上限值更优选为300GPa以下，进一步优选为100GPa以下。此外，下限值更优选为1GPa以上，进一步优选为2GPa以上。

[0068] 另外，第1方式中的表面层有时为非常薄的层，因此可以认为是难以直接测定仅表面层的拉伸弹性模量的情况。因此，本说明书中表面层的拉伸弹性模量 E_c 的算出通过下式来进行。

[0069] 表面层的拉伸弹性模量 $E_c = [\text{叠层体的拉伸弹性模量} - \{\text{仅压电体的拉伸弹性模量} \times (\text{压电体的厚度} / \text{叠层体的厚度})\}] / (\text{表面层的厚度} / \text{叠层体的厚度})$

[0070] 但是,在表面层为包含多个功能层的多层膜的情况下,上述拉伸弹性模量 E_c 表示多层膜整体的平均拉伸弹性模量。此外在表面层位于压电体的两面的情况下,上述拉伸弹性模量 E_c 表示两面的表面层整体的平均拉伸弹性模量。

[0071] 上述式中的“叠层体的拉伸弹性模量”通过以下的方法来测定。

[0072] 将叠层体在相对于结晶性高分子压电体的拉伸方向(例如MD方向)成 45° 的方向切割成120mm,在与成 45° 的方向正交的方向切割成10mm,制作矩形的样品。

[0073] 将所得的样品以不松弛的方式放置于夹盘间距离设为70mm的拉伸试验机(AND公司制,TENSILON RTG-1250)。以十字头速度5mm/min,以施加力在4N与9N之间往复的方式周期性地施加力,由所得的应力-应变的关系计算拉伸弹性模量 E 。

[0074] $\sigma = F/A$

[0075] $E = \Delta \sigma / \Delta \epsilon$

[0076] [σ :应力(Pa), F :施加力(N), A :叠层体的截面积(m^2), $\Delta \sigma$:应力的变化量(Pa), $\Delta \epsilon$:应变的变化量]

[0077] 此外,关于“仅压电体的拉伸弹性模量”,从叠层体除去表面层或形成与叠层体中的压电体相同压电体来准备样品后,与叠层体的拉伸弹性模量同样地测定。

[0078] 另外,表面层的拉伸弹性模量 E_c 的控制通过例如选择构成表面层的材料来进行。例如,在构成表面层的材料包含固化性化合物的固化物的情况下,通过减小固化性化合物的聚合性官能团的当量(即,通过增加上述固化性化合物的每单位分子量包含的聚合性官能团数)来提高交联密度,可以增大拉伸弹性模量 E_c 。

[0079] • 厚度 d

[0080] 表面层的厚度(平均厚度) d 没有特别限定,但优选为 $0.01\mu m \sim 10\mu m$ 的范围。

[0081] 通过使厚度 d 为上述下限值以上,例如表面层表现后述的硬涂层等的功能。

[0082] 另一方面,通过使厚度 d 为上述上限值以下,在叠层体中的表面层上进一步设置电极时通过电极而产生大的电荷。

[0083] 上述厚度 d 的上限值更优选为 $6\mu m$ 以下,进一步优选为 $3\mu m$ 以下。此外,下限值更优选为 $0.2\mu m$ 以上,进一步优选为 $0.3\mu m$ 以上。

[0084] 但是,在表面层为包含多个功能层的多层膜的情况下,上述厚度 d 表示多层膜整体的厚度。此外,表面层可以位于压电体的两面,在该情况下上述厚度 d 是两面的厚度相加而得的厚度。

[0085] 表面层的厚度 d 使用nikon公司制数字测长机DIGIMICRO STAND MS-11C,通过下式来确定。

[0086] 式 $d = d_t - d_p$

[0087] d_t :叠层体10处的平均厚度

[0088] d_p :表面层形成前或除去表面层后的压电体10处的平均厚度

[0089] • 表面层的种类(用途)

[0090] 作为压电体的表面所形成的表面层,可举出各种功能层。作为功能层,可举出例如,易粘接层、硬涂层、折射率调整层、抗反射层、抗闪光层、易滑层、抗粘连层、保护层、粘接层、粘着层、抗静电层、放热层、紫外线吸收层、抗牛顿环层、光散射层、偏光层、阻气层、色相调整层等。

[0091] 在叠层有压电体和表面层的叠层体的该表面层上,可以形成其它构件,作为上述其它构件,可举出例如电极。作为设置电极的方式中的上述表面层,特别是一般设置易粘接层、硬涂层、折射率调整层等功能层。

[0092] 此外通过形成表面层,也有压电体表面的模痕、擦痕等缺陷被覆盖,外观改善这样的效果。在该情况下压电体与表面层的折射率差越小则压电体与表面层界面的反射越低,外观进一步改善。

[0093] • 材质

[0094] 作为上述表面层的材质没有特别限定,但优选例如包含选自由丙烯酸系化合物、甲基丙烯酸系化合物、乙烯基系化合物、烯丙基系化合物、氨基甲酸酯系化合物、环氧系化合物、环氧化物系化合物、缩水甘油基系化合物、氧杂环丁烷系化合物、三聚氰胺系化合物、纤维素系化合物、酯系化合物、硅烷系化合物、有机硅系化合物、硅氧烷系化合物、二氧化硅-丙烯酸系混杂化合物、二氧化硅-环氧混杂化合物、金属和金属氧化物所组成的组中的至少1种材料。

[0095] 其中,更优选为丙烯酸系化合物、环氧系化合物、硅烷系化合物、金属氧化物。

[0096] • 形成方法(湿涂法)

[0097] 作为形成表面层的方法,可以适当使用以往一般使用的公知的方法,但例如首先可举出湿涂法。例如,通过涂布由丙烯酸系化合物、甲基丙烯酸系化合物、乙烯基系化合物、烯丙基系化合物、氨基甲酸酯系化合物、环氧系化合物、环氧化物系化合物、缩水甘油基系化合物、氧杂环丁烷系化合物、三聚氰胺系化合物、纤维素系化合物、酯系化合物、硅烷系化合物、有机硅系化合物、硅氧烷系化合物、二氧化硅-丙烯酸系混杂化合物、二氧化硅-环氧混杂化合物等材料分散或溶解而得的涂覆液,来形成表面层。

[0098] 进一步根据需要,通过对如上所述涂布的上述材料(固化性化合物)进行热、活性能量射线(紫外线、电子射线、放射线等)照射来使表面层固化。另外,在表面层如上述那样包含固化性化合物的固化物的情况下,通过减小固化性化合物的聚合性官能团的当量(即,通过增加上述固化性化合物的每单位分子量包含的聚合性官能团数)而使交联密度提高,可以增大拉伸弹性模量 E_c 。

[0099] 另外,作为表面层所包含的材料,在上述固化物中,优选为通过活性能量射线(紫外线、电子射线、放射线等)照射而被固化了的活性能量射线固化树脂。通过包含活性能量射线固化树脂,制造效率提高,而且可以进一步抑制通过表面层形成而产生的压电体的性能降低。

[0100] 此外,作为表面层所包含的材料,在上述固化物中,优选为具有三维交联结构的固化物。通过包含具有三维交联结构的固化物,可以提高交联密度,增大拉伸弹性模量 E_c 。

[0101] 作为制作具有三维交联结构的固化物的方法,可举出作为固化性化合物使用具有3个以上聚合性官能团的单体(3官能以上的单体)的方法、使用具有3个以上聚合性官能团的交联剂(3官能以上的交联剂)的方法等,此外也可举出作为交联剂使用有机过氧化物等交联剂的方法。另外,也可以将这些方法组合多种而使用。

[0102] 作为3官能以上的单体,可举出例如,1分子中具有3个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸化合物、1分子中具有3个以上环氧基的环氧化合物等。

[0103] 在本说明书中,所谓“(甲基)丙烯酰基”,表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少

一者。

[0104] 此外,“1分子中具有3个以上(甲基)丙烯酰基”,是指1分子中具有丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一者,并且,1分子中的丙烯酰基和甲基丙烯酰基的总数为3个以上。

[0105] 这里,作为确认表面层所包含的材料是否为具有三维交联结构的固化物的方法,可举出测定凝胶分率的方法。

[0106] 具体而言,可以由将表面层浸渍在溶剂中24小时后的不溶物质导出凝胶分率。特别是可以推定溶剂无论是水等亲水性的溶剂,还是甲苯那样的亲油性的溶剂,凝胶分率为一定以上的物质具有三维交联结构。

[0107] 作为由湿涂法得到的表面层的用途,能够适用于上述列举出的任一层。在湿涂法的情况下,可以将涂覆液涂覆在压电体的拉伸前坯料之后拉伸压电体,也可以将压电体坯料拉伸后涂布涂覆液。

[0108] 作为由湿涂法得到的表面层的(1层的)厚度,优选为数十nm~10μm的范围。

[0109] 此外,表面层中也可以根据其目的而添加折射率调节剂、紫外线吸收剂、流平剂、抗静电剂、抗粘连剂等各种有机物、无机物。

[0110] • 形成方法(干涂法)

[0111] 此外,作为形成表面层的方法,也可举出干涂法。例如,可举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、CVD法等,在形成金属膜、金属氧化物膜等时适合使用。作为由干涂法得到的表面层的用途,可举出易粘接层、折射率调整层、抗反射层等。作为由干涂法得到的表面层的(1层的)厚度,优选为数十nm~数百nm的范围。

[0112] • 表面处理

[0113] 从使压电体表面与表面层的密合性、对压电体表面的表面层涂覆性提高的观点考虑,也可以通过电晕处理、itro处理、臭氧处理、等离子体处理等对压电体表面进行处理。

[0114] • 相对介电常数

[0115] 此外,表面层的相对介电常数优选为1.5以上,进一步更优选为2.0以上20000以下,进一步优选为2.5以上10000以下。

[0116] 通过使相对介电常数为上述范围,在叠层体中的表面层上进一步设置电极时通过电极而产生大的电荷。

[0117] 另外,表面层的相对介电常数通过以下的方法来测定。

[0118] 在压电体的一面形成表面层后,使用昭和真空SIP-600在叠层体的两面蒸镀约50nm的Al。从该叠层体切出50mm×50mm的膜。将该试验片与HEWLETT PACKARD公司制LCR METER 4284A连接来测定静电容量C,用下式计算表面层的相对介电常数 ϵ_c 。

[0119] $\epsilon_c = (C \times d \times 2.7) / (\epsilon_0 \times 2.7 \times S - C \times d_p)$

[0120] d:表面层厚度, ϵ_0 :真空介电常数,S:试验片面积, d_p :压电体厚度

[0121] • 表面层的内部雾度

[0122] 此外,表面层的内部雾度优选为10%以下,进一步更优选为0.0%以上5%以下,进一步优选为0.01%以上2%以下。

[0123] 通过使内部雾度为上述范围,能够发挥优异的透明性,例如能够作为触摸面板等有效地利用。

[0124] 另外,表面层的内部雾度Hc通过下式来计算。

[0125] $H_c = H - H_p$

[0126] H:叠层体的内部雾度

[0127] H_p :表面层形成前或除去表面层后的压电体的内部雾度

[0128] 这里,压电体的内部雾度是,对厚度0.03mm~0.05mm的结晶性高分子压电体,依照JIS-K7105,使用雾度测定机((有)东京电色制,TC-HIII DPK)在25℃测定时的值,测定方法的详细内容在实施例中详述。

[0129] 此外,叠层体的内部雾度也按照上述压电体的内部雾度的测定方法来测定。

[0130] 以上说明的第1方式中的表面层有时可以与后述的第2方式中的表面层相当。

[0131] 例如,第1方式中的表面层有时可以包含羰基($-C(=O)-$)且包含聚合物。

[0132] 此外,上述聚合物有时可以具有三维交联结构。

[0133] 此外,上述聚合物可以为具有(甲基)丙烯酰基的化合物的聚合物。

[0134] 此外,上述聚合物可以为通过活性能量射线照射而被固化了的活性能量射线固化树脂(例如,通过紫外线照射而被固化了的紫外线固化树脂)。

[0135] 下面对第2方式中的表面层的详细描述。

[0136] (结晶性高分子压电体)

[0137] 作为第1方式中的结晶性高分子压电体(压电体),以往公知的结晶性高分子压电体可以没有特别限制地使用。

[0138] 以下,将特别是在第1方式中适合使用的、包含具有光学活性的螺旋手性高分子的结晶性高分子压电体为例进行说明。

[0139] (具有光学活性的螺旋手性高分子)

[0140] 所谓具有光学活性的螺旋手性高分子,是指分子结构为螺旋结构的具有分子光学活性的高分子。

[0141] 以下,将上述的“具有光学活性的螺旋手性高分子”也称为“光学活性高分子”。

[0142] 作为光学活性高分子,可以举出例如,多肽、纤维素、纤维素衍生物、聚乳酸系高分子、聚氧化丙烯、聚(β -羟基丁酸)等。作为上述多肽,可举出例如,聚(戊二酸 γ -苄酯)、聚(戊二酸 γ -甲酯)等。作为上述纤维素衍生物,可举出例如,乙酸纤维素、氰基乙基纤维素等。

[0143] 关于光学活性高分子,从提高结晶性高分子压电体的压电性的观点考虑,光学纯度优选为95.00%ee以上,更优选为99.00%ee以上,进一步优选为99.99%ee以上。优选为100.00%ee。通过使光学活性高分子的光学纯度为上述范围,表现压电性的高分子结晶的填充性变高,其结果是,可以认为压电性变高。

[0144] 在第1方式中,光学活性高分子的光学纯度为由下述式子算出的值。

[0145] 光学纯度(%ee) = $100 \times |L\text{体量} - D\text{体量}| / (L\text{体量} + D\text{体量})$

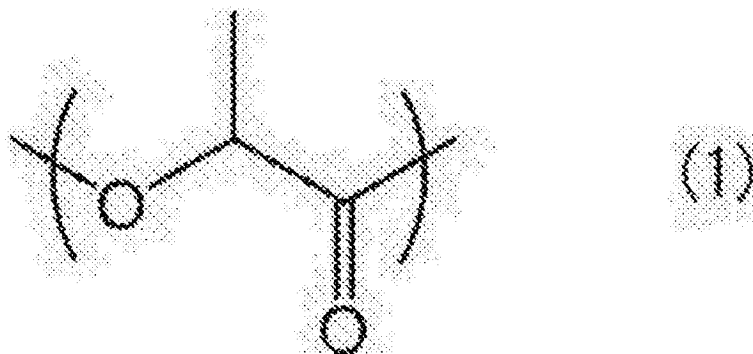
[0146] 即,将““光学活性高分子的L体的量(质量%)与光学活性高分子的D体的量(质量%)的量差(绝对值)”除以(除以)“光学活性高分子的L体的量(质量%)与光学活性高分子的D体的量(质量%)的合计量”而得的数值”,再乘以(乘以)“100”而得的值,设为光学纯度。

[0147] 另外,光学活性高分子的L体的量(质量%)与光学活性高分子的D体的量(质量%)使用通过使用了高效液相色谱(HPLC)的方法而得到的值。下面对具体的测定的详细内容进

行说明。

[0148] 在以上的光学活性高分子中,从提升光学纯度,使压电性提高的观点考虑,优选为具有包含下述式(1)所示的重复单元的主链的高分子。

[0149]



[0150] 作为以上述式(1)所示的重复单元作为主链的高分子,可举出聚乳酸系高分子。其中,优选为聚乳酸,最优选为L-乳酸的均聚物(PLLA)或D-乳酸的均聚物(PDLA)。

[0151] 所谓上述聚乳酸系高分子,是指“聚乳酸”、“L-乳酸或D-乳酸与能够共聚的多官能性化合物的共聚物”、或两者的混合物。已知上述“聚乳酸”是乳酸通过酯键而聚合,长长连接而得的高分子,可以通过经由丙交酯的丙交酯法、在溶剂中将乳酸在减压下加热一边除去水一边使其聚合的直接聚合法等来制造。作为上述“聚乳酸”,可举出L-乳酸的均聚物、D-乳酸的均聚物、包含L-乳酸和D-乳酸的至少一者的聚合物的嵌段共聚物、和包含L-乳酸和D-乳酸的至少一者的聚合物的接枝共聚物。

[0152] 作为上述“能够共聚的多官能性化合物”,可以举出乙醇酸、二甲基乙醇酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、2-羟基丙酸、3-羟基丙酸、2-羟基戊酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸、5-羟基戊酸、2-羟基己酸、3-羟基己酸、4-羟基己酸、5-羟基己酸、6-羟基己酸、6-羟基甲基己酸、扁桃酸等羟基羧酸、乙交酯、β-甲基-δ-戊内酯、γ-戊内酯、ε-己内酯等环状酯、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸等多元羧酸、和它们的酸酐、乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,4-己烷二甲醇等多元醇、纤维素等多糖类、和α-氨基酸等氨基羧酸等。

[0153] 作为上述“L-乳酸或D-乳酸与能够共聚的多官能性化合物的共聚物”,可举出具有能够生成螺旋结晶的聚乳酸序列的嵌段共聚物或接枝共聚物。

[0154] 此外,光学活性高分子中的来源于共聚物成分的结构浓度优选为20mol%以下。例如,在光学活性高分子为聚乳酸系高分子的情况下,相对于聚乳酸系高分子中的来源于乳酸的结构、与来源于能够与乳酸共聚的化合物(共聚物成分)的结构摩尔数的合计,上述共聚物成分优选为20mol%以下。

[0155] 上述光学活性高分子(例如聚乳酸系高分子),例如,可以通过日本特开昭59-096123号公报和日本特开平7-033861号公报所记载的将乳酸直接脱水缩合而获得的方法、美国专利2,668,182号和4,057,357号等所记载的使用作为乳酸的环状二聚体的丙交酯进行开环聚合的方法等来制造。

[0156] 进一步,通过上述的各制造方法而获得的光学活性高分子(例如聚乳酸系高分子),为了使光学纯度为95.00%ee以上,例如,在通过丙交酯法制造聚乳酸的情况下,优选

将通过晶析操作而使光学纯度提高到95.00%ee以上的光学纯度的丙交酯进行聚合。

[0157] (光学活性高分子的重均分子量)

[0158] 第1方式中的光学活性高分子的重均分子量(Mw)优选为5万~100万。如果光学活性高分子的重均分子量的下限为5万以上,则将光学活性高分子制成成型体时的机械强度可充分地获得。光学活性高分子的重均分子量的下限优选为10万以上,进一步优选为15万以上。另一方面,如果光学活性高分子的重均分子量的上限为100万以下,则成型光学活性高分子(例如,通过挤出成型等而成型为膜形状等)容易进行。重均分子量的上限优选为80万以下,进一步优选为30万以下。

[0159] 此外,关于上述光学活性高分子的分子量分布(Mw/Mn),从结晶性高分子压电体的强度的观点考虑,优选为1.1~5,更优选为1.2~4。进一步优选为1.4~3。另外,关于聚乳酸系高分子的重均分子量Mw和分子量分布(Mw/Mn),使用凝胶渗透色谱(GPC),通过下述GPC测定方法来测定。

[0160] -GPC测定装置-

[0161] Waters公司制GPC-100

[0162] -柱-

[0163] 昭和电工公司制,Shodex LF-804

[0164] -样品的调制-

[0165] 使聚乳酸系高分子在40℃溶解于溶剂(例如,氯仿),准备浓度1mg/mL的样品溶液。

[0166] -测定条件-

[0167] 将样品溶液0.1mL在溶剂(氯仿)、温度40℃、1mL/分钟的流速的条件下导入到柱中。

[0168] 用差示折射计测定用柱进行了分离的样品溶液中的样品浓度。由聚苯乙烯标准试样制成通用标准曲线,基于制成的通用标准曲线,算出聚乳酸系高分子的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。

[0169] 聚乳酸系高分子可以使用市售的聚乳酸。作为市售的聚乳酸,可举出例如,PURAC公司制的PURASORB(PD、PL)、三井化学公司制的LACEA(H-100、H-400)、NatureWorks公司制Ingeo4032D、4043D等。

[0170] 当作为光学活性高分子使用聚乳酸系高分子时,为了使聚乳酸系高分子的重均分子量(Mw)为5万以上,优选通过丙交酯法或直接聚合法来制造光学活性高分子。

[0171] 第1方式中的结晶性高分子压电体可以仅包含1种已述的光学活性高分子,也可以包含2种以上。

[0172] 在第1方式中的结晶性高分子压电体中,光学活性高分子的含量(在为2种以上的情况下为总含量。以下相同。)没有特别限制,但优选在结晶性高分子压电体总质量中为80质量%以上。

[0173] 通过上述含量为80质量%以上,有压电常数进一步变大的倾向。

[0174] (其它成分)

[0175] 第1方式中的结晶性高分子压电体可以含有已述的光学活性高分子以外的其它成分(例如,以聚偏氟乙烯、聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂为代表的公知的树脂、二氧化硅、羟基磷灰石、蒙脱石等无机填料、酞菁等公知的结晶成核剂等)。

[0176] 此外,第1方式中的结晶性高分子压电体,从进一步抑制由水解等导致的结构变化的观点考虑,优选包含以Carbodilite(注册商标)为代表的碳二亚胺化合物等稳定剂。

[0177] -无机填料-

[0178] 第1方式中的结晶性高分子压电体可以含有至少1种无机填料。

[0179] 例如,为了将结晶性高分子压电体形成抑制了气泡等空隙的发生的透明的膜,可以在结晶性高分子压电体中纳米分散羟基磷灰石等无机填料,但为了使无机填料纳米分散,凝集块的粉碎需要大的能量,此外,在无机填料不纳米分散的情况下,有时膜的透明度降低。因此,在第1方式中的结晶性高分子压电体含有无机填料时,相对于结晶性高分子压电体总质量的无机填料的含量优选小于1质量%。

[0180] 另外,在结晶性高分子压电体包含光学活性高分子以外的成分的情况下,光学活性高分子以外的成分的含量,在结晶性高分子压电体总质量中优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0181] -结晶促进剂(结晶成核剂)-

[0182] 第1方式中的结晶性高分子压电体可以含有至少1种结晶促进剂(结晶成核剂)。

[0183] 作为结晶促进剂(结晶成核剂),只要是确认到结晶化促进的效果的物质,就没有特别限定,但期望选择具有保持与光学活性高分子的晶格的面间隔接近的面间隔的晶体结构的物质。因为面间隔越接近的物质,作为成核剂的效果越高。例如,在作为光学活性高分子使用了聚乳酸系高分子的情况下,可举出作为有机系物质的苯基磷酸锌、多磷酸三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸盐、苯基膦酸锌、苯基膦酸钙、苯基膦酸镁、无机系物质的滑石、粘土等。其中,优选为面间隔与聚乳酸的面间隔最类似,可获得良好的结晶形成促进效果的苯基膦酸锌。另外,使用的结晶促进剂可以使用市售品。具体而言,可举出例如,苯基膦酸锌;Ecopromote(日产化学工业(株)制)等。

[0184] 结晶成核剂的含量相对于光学活性高分子100重量份通常为0.01~1.0重量份,优选为0.01~0.5重量份,从更良好的结晶促进效果和生物物质度维持的观点考虑,特别优选为0.02~0.2重量份。

[0185] 如果结晶成核剂的上述含量为0.01重量份以上,则可更有效地获得结晶促进的效果。如果结晶成核剂的上述含量小于1.0重量份,则易于进一步控制结晶速度。

[0186] 另外,关于结晶性高分子压电体,从透明性的观点考虑,优选不含具有光学活性的螺旋手性高分子(光学活性高分子)以外的成分。

[0187] -稳定剂-

[0188] 第1方式中的结晶性高分子压电体可以包含稳定剂。

[0189] 第1方式所使用的稳定剂为具有选自碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的1种以上官能团的重均分子量为200~60000的化合物。该稳定剂是为了抑制上述光学活性高分子的水解性,改良所得的压电体的耐湿热性而使用的。

[0190] 为了抑制上述光学活性高分子那样的脂肪族聚酯的水解性,已知使聚酯等聚合物中的未反应单体、杂质、链状/环状的低聚物等低分子量化合物减少的方法(例如,日本特开平9-12688号公报)、添加芳香族碳二亚胺的方法(例如,日本特表2001-525473号公报)、添加噁唑啉化合物的方法(例如,日本特开2007-77193号公报)等多种方法。

[0191] 然而,通过不会大幅损害包含光学活性高分子的压电体的压电特性、透明性而抑

制上述压电体所包含的光学活性高分子的水解性,来使包含光学活性高分子的压电体的可靠性提高的方法还未知。

[0192] 本发明人的研究的结果发现,通过在光学活性高分子中添加特定量的具有特定官能团的稳定剂,不会使压电性、透明性大幅降低,可以抑制光学活性高分子的水解性,使压电体的耐湿热性、可靠性提高。

[0193] 特别是,作为能够与羟基和羧基两者相互作用的特定官能团,可举出选自具有以下结构的碳二亚胺基、异氰酸酯基和环氧基所组成的组中的至少1种官能团,其中,从效果的观点考虑优选为碳二亚胺基。



[0195] 本实施方式所使用的稳定剂的重均分子量优选为200~60000,更优选为200~30000,进一步优选为300~18000。可推测如果分子量为上述范围内,则如具有上述作用那样,稳定剂的移动变得容易,可以充分地获得耐湿热性改良效果。

[0196] 上述稳定剂的重均分子量特别优选为200~900。另外,重均分子量200~900与数均分子量200~900大体一致。特别是,在重均分子量200~900的情况下,有时分子量分布为1.0,在该情况下,也可以将“重均分子量200~900”仅表达成“分子量200~900”。

[0197] (碳二亚胺化合物)

[0198] 在第1方式中作为稳定剂而使用的具有碳二亚胺基的碳二亚胺化合物在分子中具有1个以上碳二亚胺基。作为碳二亚胺化合物(包含聚碳二亚胺化合物),一般而言可以使用通过众所周知的方法而合成的化合物。例如,可以举出可以通过作为催化剂使用有机磷系化合物或有机金属化合物,将各种异氰酸酯在约70℃以上的温度,在无溶剂或非活性溶剂中进行脱羧缩合反应而合成的化合物。

[0199] 作为上述碳二亚胺化合物所包含的单碳二亚胺化合物,可以例示二环己基碳二亚胺、二甲基碳二亚胺、二异丁基碳二亚胺、二辛基碳二亚胺、叔丁基异丙基碳二亚胺、二苯基碳二亚胺、二-叔丁基碳二亚胺、二-β-萘基碳二亚胺等,其中,特别是从工业上获得容易这样的方面考虑,二环己基碳二亚胺或双-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺是适合的。

[0200] 此外,作为上述碳二亚胺化合物所包含的聚碳二亚胺化合物,可以使用通过各种方法制造的化合物。可以使用通过以往的聚碳二亚胺的制造方法(例如,美国专利第2941956号说明书、日本特公昭47-33279号公报、J.Org.Chem.28,2069-2075(1963), Chemical Review 1981,Vol.81No.4,p619-621)而制造的化合物。具体而言,也可以使用日本特许4084953号公报所记载的碳二亚胺化合物。

[0201] 作为聚碳二亚胺化合物,有聚(4,4'-二环己基甲烷碳二亚胺)、聚(四甲基苯二亚甲基碳二亚胺)、聚(N,N-二甲基苯基碳二亚胺)、聚(N,N'-二-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺)等,只要是具有那样的功能的在分子中具有1个以上碳二亚胺基的碳二亚胺化合物,就没有特别限定。

[0202] 作为碳二亚胺化合物,可以使用市售品,可举出例如,东京化成制B2756(商品名)、日清纺chemical公司制Carbodilite LA-1、Rhein Chemie公司制Stabaxol P、Stabaxol P400、Stabaxol I(都是商品名)等。

[0203] (异氰酸酯化合物)

[0204] 作为在第1方式中作为稳定剂而使用的具有异氰酸酯基的化合物(异氰酸酯化合物),可举出异氰酸己酯、异氰酸环己酯、异氰酸苄酯、异氰酸苯乙酯、异氰酸酯基乙酸丁酯、异氰酸十二烷基酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、间苯撑二异氰酸酯、对苯撑二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯撑二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯撑二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-联苯撑二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,5-四氢萘二异氰酸酯、丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、二异氰酸十二烷基酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,3-环亚己基二异氰酸酯、1,4-环亚己基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、或3,3'-二甲基-4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯系多异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯系多异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯系多异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯系多异氰酸酯等。

[0205] (环氧化合物)

[0206] 作为在第1方式中作为稳定剂而使用的具有环氧基的化合物(环氧化合物),可举出N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺、邻苯基苯基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、对叔丁基苯基缩水甘油基醚、氢醌二缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、二甘醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚、双酚A-二缩水甘油基醚、氢化双酚A-二缩水甘油基醚、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、环氧化聚丁二烯等。

[0207] 本实施方式涉及的稳定剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。作为稳定剂的优选方式,可举出并用具有选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的1种以上官能团并且数均分子量为200~900的稳定剂(B1),与1分子内具有2以上选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的1种以上官能团并且重均分子量为1000~60000的稳定剂(B2)这样的方式。另外,数均分子量为200~900的稳定剂(B1)的重均分子量为大约200~900,稳定剂(B1)的数均分子量与重均分子量成为几乎相同值。

[0208] 这里,作为稳定剂(B1),具体而言,可举出二环己基碳二亚胺、双-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺、异氰酸己酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺、邻苯基苯基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、对叔丁基苯基缩水甘油基醚等。

[0209] 此外,作为稳定剂(B2),具体而言,可举出聚(4,4'-二环己基甲烷碳二亚胺)、聚(四甲基苯二亚甲基碳二亚胺)、聚(N,N-二甲基苯基碳二亚胺)、聚(N,N'-二-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺)、二苯基甲烷二异氰酸酯系多异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯系多异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯系多异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯系多异氰酸酯、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、环氧化聚丁二烯等。

[0210] 通过包含分子量较小的稳定剂(B1)、和多官能且分子量较大的稳定剂(B2),耐湿热性特别提高。如果考虑两者的添加量的平衡,则从透明性提高的观点考虑优选大量包含单官能且分子量较小的稳定剂(B1),从兼具透明性和耐湿热性这样的观点考虑,优选相对于稳定剂(B1)100重量份,稳定剂(B2)为10重量份~150重量份的范围,更优选为50重量份

~100重量份的范围。

[0211] 此外稳定剂包含1分子内具有1个选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团的稳定剂(B3)的方式从使尺寸稳定性提高这样的观点考虑也是优选的方式。稳定剂(B3)由于在1分子内仅具有1个选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团,因此通过水解而产生的具有羟基、羧基的光学活性高分子的部位将稳定剂(B3)夹在中间而变得不易交联。因此推测,光学活性高分子的分子链适度地柔软地变位,压电体的内部应力被分散,压电体的尺寸稳定性提高。

[0212] 作为在1分子内具有1个选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团的化合物的重均分子量,优选为200~2000,更优选为200~1500,进一步优选为300~900。

[0213] 作为1分子内具有1个选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团的化合物的具体例,可举出二环己基碳二亚胺、双-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺、异氰酸己酯、异氰酸十八烷基酯、异氰酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺、邻苯基苯基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、对叔丁基苯基缩水甘油基醚。其中,优选为二环己基碳二亚胺、双-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺,进一步优选为双-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺。

[0214] 此外可以并用稳定剂(B3)与1分子内具有2个以上选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团的稳定剂(B4)(例如包含上述的稳定剂(B2))。从透明性、耐湿热性和尺寸稳定性平衡这样的观点考虑,优选相对于稳定剂(B3)100重量份,在1分子内具有2个以上选自由碳二亚胺基、环氧基和异氰酸酯基所组成的组中的官能团的稳定剂(B4)为5重量份~200重量份的范围,更优选为10重量份~100重量份的范围。

[0215] (稳定剂的重均分子量和数均分子量)

[0216] 上述稳定剂的数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)都是通过光学活性高分子的项中记载的使用了凝胶渗透色谱(GPC)的测定方法同样地测定。另外除了GPC以外也可以通过GC-MS、FAB-MS、ESI-MS、TOF-MS等测定方法来测定。

[0217] 稳定剂的添加量相对于光学活性高分子100重量份优选为0.01重量份~10重量份。此外,为了获得更高的可靠性(具体而言,可靠性试验500小时的可靠性),添加量更优选为0.7重量份以上。特别是,在作为稳定剂使用脂肪族碳二亚胺的情况下,从透明性这样的观点考虑进一步优选包含0.01重量份~2.8重量份。通过使添加量为上述范围,可以不显著损害第1方式的压电体的内部雾度,而提高压电体的可靠性。

[0218] 另外,关于上述添加量,在并用2种以上稳定剂的情况下,表示它们的总量。

[0219] 另一方面,从降低内部雾度,并且提高或维持压电常数这样的观点考虑,稳定剂的添加量相对于光学活性高分子100重量份优选为0.01重量份~1.2重量份,进一步优选为0.01重量份~0.7重量份,进一步更优选为0.01重量份~0.6重量份。

[0220] (结构)

[0221] 在第1方式中的结晶性高分子压电体中,高分子(优选为光学活性高分子)进行了取向。

[0222] 作为表示该取向的指标,有“分子取向度MOR”。分子取向度MOR(Molecular Orientation Ratio)为表示分子的取向程度的值,通过以下那样的微波测定法来测定。即,

将试样(膜)以上述试样面(膜面)与微波的行进方向成为垂直的方式配置在众所周知的微波分子取向度测定装置(也称为微波透射型分子取向计)的微波共振波导管中。而且,在对试样连续照射了振动方向偏向一个方向的微波的状态下,使试样在与微波的行进方向垂直的面内进行 $0\sim 360^\circ$ 旋转,测定透过了试样的微波强度,从而求出分子取向度MOR。

[0223] 所谓第1方式中的标准化分子取向MORc,为将基准厚度 t_c 设为 $50\mu\text{m}$ 时的MOR值,可以通过下述式子来求出。

$$[0224] \quad \text{MORc} = (t_c/t) \times (\text{MOR}-1) + 1$$

[0225] (t_c :想要校正的基准厚度, t :试样厚度)

[0226] 标准化分子取向MORc可以通过公知的分子取向计,例如王子计测机器株式会社制微波方式分子取向计MOA-2012A、MOA-6000等,以4GHz或12GHz附近的共振频率测定。

[0227] 此外,标准化分子取向MORc能够通过制造结晶性高分子压电体时的结晶化的条件(例如,加热温度和加热时间)和拉伸的条件(例如,拉伸温度和拉伸速度)来控制。

[0228] 另外,标准化分子取向MORc也可以转换成将相位差量(滞后)除以压电体的厚度而得的双折射率 Δn 。

[0229] 具体而言,滞后可以使用大塚电子株式会社制RETS100来测定。此外MORc与 Δn 大致处于直线性的比例关系,并且在 Δn 为0的情况下,MORc成为1。

[0230] <结晶性高分子压电体的物性>

[0231] 第1方式中的结晶性高分子压电体,优选压电常数大(优选地,在 25°C 通过应力-电荷法测定得到的压电常数 d_{14} 为 1pC/N 以上)。进一步,第1方式中的结晶性高分子压电体优选透明性、纵裂强度(即,特定方向的撕裂强度。以下相同。)优异。

[0232] (压电常数(应力-电荷法))

[0233] 在第1方式中,结晶性高分子压电体的压电常数是指如下测定的值。

[0234] 首先,将结晶性高分子压电体在相对于结晶性高分子压电体的拉伸方向(例如MD方向)成 45° 的方向切割成 150mm 、在与成 45° 的方向正交的方向切割成 50mm ,制作矩形的试验片。接下来,在昭和真空SIP-600的试验台上放置所得的试验片,以Al的蒸镀厚度成为约 50nm 的方式,在试验片的一个面蒸镀Al。接着在试验片的另一个面也同样地操作而蒸镀Al。如以上那样操作,在试验片的两面形成Al的导电层。

[0235] 将在两面形成了Al的导电层的 $150\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的试验片(结晶性高分子压电体),在相对于结晶性高分子压电体的拉伸方向(例如MD方向)成 45° 的方向切割成 120mm ,在与成 45° 的方向正交的方向切割成 10mm ,切出 $120\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的矩形的膜。将其设为压电常数测定用样品。

[0236] 将所得的样品以不松弛的方式放置于夹盘间距离设为 70mm 的拉伸试验机(AND公司制,TENSILON RTG-1250)。以十字头速度 5mm/min ,以施加力在 4N 与 9N 之间往复的方式周期性地施加力。此时为了根据施加力而测定样品所产生的电荷量,将静电容量 $Q_m(\text{F})$ 的电容器与样品并联连接,经由缓冲放大器测定该电容器 $C_m(95\text{nF})$ 的端子间电压 V_m 。产生电荷量 $Q(\text{C})$ 作为电容器容量 C_m 与端子间电压 V_m 之积进行计算。压电常数 d_{14} 通过下式计算。

$$[0237] \quad d_{14} = (2 \times t) / L \times C_m \cdot \Delta V_m / \Delta F$$

[0238] t :样品厚度(m)

[0239] L :夹盘间距离(m)

[0240] C_m : 并联连接电容器容量 (F)

[0241] $\Delta V_m / \Delta F$: 相对于力的变化量的电容器端子间的电压变化量比

[0242] 压电常数如果高则越高, 相对于施加于结晶性高分子压电体的电压的上述材料的变位越大, 此外, 相反相对于施加于结晶性高分子压电体的力而产生的电压越大, 作为结晶性高分子压电体是有用的。

[0243] 具体而言, 通过25℃时的应力-电荷法测定得到的压电常数 d_{14} 优选为1pC/N以上, 更优选为3pC/N以上, 进一步优选为4pC/N以上。此外, 压电常数的上限没有特别限定, 但从后述的透明性等的平衡的观点考虑, 使用了具有光学活性的螺旋手性高分子(光学活性高分子)的结晶性高分子压电体中, 优选为50pC/N以下, 更优选为30pC/N以下。

[0244] 此外, 同样地, 从与透明性的平衡的观点考虑, 通过共振法测定得到的压电常数 d_{14} 优选为15pC/N以下。

[0245] 另外, 在本说明书中, 所谓“MD方向”, 是膜的流动方向 (Machine Direction), 所谓“TD方向”, 是与上述MD方向正交, 并与膜的主面平行的方向 (Transverse Direction)。

[0246] (结晶度)

[0247] 第1方式中的结晶性高分子压电体的结晶度优选为20%~80%, 更优选为30%~70%。

[0248] 这里, 结晶性高分子压电体的结晶度是指通过DSC法而得到的结晶度。

[0249] 如果结晶度在上述范围, 则结晶性高分子压电体的压电性、透明性、纵裂强度的平衡好, 此外, 当拉伸结晶性高分子压电体时, 不易发生泛白、断裂, 易于制造。

[0250] 具体而言, 如果结晶度为20%以上, 则可抑制压电性的降低。

[0251] 此外, 如果结晶度为80%以下, 则可抑制纵裂强度和透明性的降低。

[0252] 关于上述结晶度, 从使纵裂强度和透明性进一步提高的观点考虑, 更优选为70%以下, 进一步优选为40.8%以下, 特别优选为40.0%以下。

[0253] 在第1方式中, 例如, 通过调整制造结晶性高分子压电体时的结晶化和拉伸的条件, 可以将结晶性高分子压电体的结晶度调整到20%~80%的范围。

[0254] 第1方式中的结晶性高分子压电体特别优选包含重均分子量为5万~100万的具有光学活性的螺旋手性高分子, 并且通过DSC法而得到的结晶度为20%~80%。

[0255] (透明性(内部雾度))

[0256] 结晶性高分子压电体的透明性, 例如, 可以通过目视观察、雾度测定来评价。

[0257] 结晶性高分子压电体优选相对于可见光线的内部雾度为50%以下。这里内部雾度是, 相对于厚度0.03mm~0.05mm的结晶性高分子压电体, 依照JIS-K7105, 使用雾度测定机((有) 东京电色制, TC-HIII DPK)在25℃测定时的值, 测定方法的详细内容在实施例中详述。

[0258] 结晶性高分子压电体的上述内部雾度进一步优选为40%以下, 更优选为20%以下, 进一步优选为13%以下, 进一步优选为5%以下。进一步, 结晶性高分子压电体的上述内部雾度, 从使纵裂强度进一步提高的观点考虑, 优选为2.0%以下, 特别优选为1.0%以下。

[0259] 此外, 结晶性高分子压电体的上述内部雾度如果低则越低越好, 但从与压电常数等的平衡的观点考虑, 优选为0.0%~40%, 进一步优选为0.01%~20%, 进一步优选为0.01%~13%, 进一步优选为0.01%~5%, 进一步优选为0.01%~2.0%, 特别优选为

0.01%~1.0%。

[0260] 另外,本申请中所谓的结晶性高分子压电体的“内部雾度”,是在实施例如后述那样排除由上述结晶性高分子压电体的外表面的形状产生的雾度之后的雾度。

[0261] 第1方式中的结晶性高分子压电体,对可见光线的内部雾度为50%以下,并且在25℃通过应力-电荷法测定得到的压电常数 d_{14} 特别优选为1pC/N以上。

[0262] (标准化分子取向MORc)

[0263] 第1方式中的结晶性高分子压电体,标准化分子取向MORc优选为1.0~15.0,更优选为2.0~10.0,进一步优选为4.0~10.0。

[0264] 如果标准化分子取向MORc为1.0以上,则沿拉伸方向排列的光学活性高分子的分子链(例如聚乳酸分子链)多,其结果是,取向结晶的生成率变高,能够表现更高的压电性。

[0265] 如果标准化分子取向MORc为15.0以下,则纵裂强度进一步提高。

[0266] 此外,从使结晶性高分子压电体与表面层的密合性进一步提高的观点考虑,标准化分子取向MORc优选为7.0以下。

[0267] (标准化分子取向MORc与结晶度之积)

[0268] 在第1方式中,结晶性高分子压电体的结晶度与标准化分子取向MORc之积优选为25~700,更优选为40~700,进一步优选为40~250。通过调整到该范围,可维持高的压电性和高的透明性,并且,可抑制纵裂强度(即,特定方向的撕裂强度)的降低。

[0269] 如果结晶性高分子压电体的结晶度与标准化分子取向MORc之积为25以上,则可抑制压电性的降低。

[0270] 如果结晶性高分子压电体的结晶度与标准化分子取向MORc之积为700以下,则可抑制纵裂强度和透明性的降低。

[0271] 上述结晶度与MORc之积进一步优选为50~200,进一步优选为100~190。

[0272] 在第1方式中,例如,通过调整制造结晶性高分子压电体时的结晶化和拉伸的条件,可以将结晶性高分子压电体的结晶度与标准化分子取向MORc之积调整到上述范围。

[0273] (尺寸稳定性)

[0274] 结晶性高分子压电体优选在加热下,特别是装入到后述的扬声器、触摸面板等器件、设备等进行使用的环境下的温度时的尺寸变化率低的结晶性高分子压电体。这是因为,如果结晶性高分子压电体的尺寸在器件等的使用环境下变化,则可能会移动与结晶性高分子压电体连接的布线等的位置,引起器件等的误工作。结晶性高分子压电体的尺寸稳定性,如后述那样由在作为与器件等的使用环境相比稍微高的温度的150℃,处理10分钟前后的尺寸变化率来评价。尺寸变化率优选为10%以下,进一步优选为5%以下。

[0275] <结晶性高分子压电体的制造>

[0276] 作为制造第1方式中的结晶性高分子压电体的方法,可举出例如,对包含已述的光学活性高分子的非晶状态的片实施结晶化和拉伸(都可以在先)的方法。

[0277] 此外,所谓非晶状态的片,表示将单独光学活性高分子或包含光学活性高分子的混合物加热到光学活性高分子的熔点 T_m 以上的温度,然后,骤冷而得到的片。作为骤冷的温度,可举出例如,50℃。

[0278] 在第1方式中的制造结晶性高分子压电体的方法中,作为结晶性高分子压电体(或非晶状态的片)的原料,可以单独使用1种上述光学活性高分子(聚乳酸系高分子等),可以

使用已述的光学活性高分子(聚乳酸系高分子等)的2种以上的混合物、或已述的光学活性高分子的至少1种与其它成分的至少1种的混合物。

[0279] 上述混合物优选为进行熔融混炼而得到的混合物。

[0280] 具体而言,例如,在将2种以上的光学活性高分子混合的情况下、在1种以上的光学活性高分子中混合其它成分(例如上述的无机填料、结晶成核剂)的情况下,将混合的光学活性高分子(根据需要与其它成分一起),使用熔融混炼机(东洋精机公司制,laboplast混合机),在混合机转速30rpm~70rpm、180℃~250℃的条件下,进行5分钟~20分钟熔融混炼,从而可以获得多种光学活性高分子的掺混体、光学活性高分子与无机填料等其它成分的掺混体。

[0281] 此外,第1方式中的结晶性高分子压电体也可以通过下述制造方法来制造,所述制造方法依次包含下述工序:以包含光学活性高分子的片(优选为非晶状态的片)为主在单轴方向进行拉伸的工序,和退火处理工序。

[0282] 以上说明的第1方式中的结晶性高分子压电体有时可以相当于后述的第2方式中的结晶性高分子压电体。

[0283] 例如,第1方式中的结晶性高分子压电体,如上所述,可以为上述标准化分子取向MORc为2.0~10.0的结晶性高分子压电体。

[0284] 此外,关于第1方式中的结晶性高分子压电体,从使结晶性高分子压电体与表面层密合力进一步提高,并且,使结晶性高分子压电体的耐湿热性和撕裂强度进一步提高的观点考虑,可以调整结晶性高分子压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端的比率。

[0285] 具体而言,关于第1方式中的结晶性高分子压电体,对使20mg的上述结晶性高分子压电体溶解于0.6mL的氘代氯仿的溶液测定¹H-NMR光谱,基于测定得到的¹H-NMR光谱,通过下述式(X),求出上述结晶性高分子压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端的比率,此时上述高分子的丙烯酰基末端的比率可以为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ 。

[0286] 上述高分子的丙烯酰基末端的比率=来源于上述高分子的丙烯酰基末端的峰的积分值/来源于上述高分子的主链中的次甲基的峰的积分值...式(X)

[0287] 此外,第1方式中的结晶性高分子压电体,为了调整色相,可以含有至少1种着色剂。作为着色剂,例如,可举出用于校正黄色感的上蓝剂。

[0288] <叠层体的用途>

[0289] 第1方式涉及的叠层体,可以在扬声器、头戴式耳机、触摸面板、遥控装置、麦克风、水下麦克风、超声波换能器、超声波应用计测器、压电振动件、机械过滤器、压电变压器、延迟装置、传感器、加速度传感器、冲击传感器、振动传感器、压敏传感器、触觉传感器、电场传感器、声压传感器、显示器、风扇、泵、可变焦透镜、隔音材料、防音材料、键盘、音响设备、信息处理机、计测设备、医用设备等各种领域中利用。

[0290] 另外,第1方式涉及的叠层体进一步具有电极部,并适合用作依次具有结晶性高分子压电体、表面层和电极部的压电器件。

[0291] 此时,第1方式中的结晶性高分子压电体,优选作为具有至少2个面,在一个面(至少具有表面层的面)与另一个面具备电极的压电元件而使用。电极只要是在结晶性高分子压电体的至少2个面具备即可。作为上述电极,没有特别限制,但可使用例如,ITO、ZnO、IZO(注册商标)、导电性聚合物等。

[0292] 另外,在第1方式中的结晶性高分子压电体上形成ITO电极的情况下,在压电体上形成硬涂层作为表面层,在该硬涂层上形成ITO电极,从而用硬涂层来缓和ITO结晶化时的压电体的热变形,可以形成缺陷少的ITO。此外,在硬涂层与ITO之间设置折射率调整层,从而能够实现反射率的降低、防止透视、着色降低等。

[0293] 此外,也可以将第1方式中的结晶性高分子压电体和电极反复重叠,使至少其一部分的压电体与电极之间存在上述表面层而作为叠层压电元件来使用。作为例子,可举出将在两面具备表面层的结晶性高分子压电体与电极的单元反复重叠,最后将未被电极覆盖的结晶性高分子压电体的主面用电极覆盖的例子。具体而言,单元的反复为2次是将电极、表面层、结晶性高分子压电体、表面层、电极、表面层、结晶性高分子压电体、表面层、电极依次重叠而得的叠层压电元件。只要叠层压电元件所用的结晶性高分子压电体其中的1层的结晶性高分子压电体与1层的表面层为第1方式中的叠层体即可,其它层可以不是第1方式的叠层体中的表面层和结晶性高分子压电体。

[0294] 此外,在叠层压电元件包含多个第1方式中的叠层体中的表面层和结晶性高分子压电体的情况下,如果某层的结晶性高分子压电体所包含的光学活性高分子的光学活性为L体,则其它层的结晶性高分子压电体所包含的光学活性高分子可以为L体也可以为D体。结晶性高分子压电体的配置可以根据压电元件的用途来适当调整。

[0295] 特别是在结晶性高分子压电体的主面具备电极的情况下,优选具备具有透明性的电极。这里,关于电极,所谓具有透明性,具体而言,是指内部雾度为40%以下(全光线透射率为60%以上)。

[0296] 使用了第1方式涉及的叠层体的上述压电元件可以应用于扬声器、触摸面板等上述各种压电器件。特别是,具备了具有透明性的电极的压电元件适合于在扬声器、触摸面板、致动材料等中的应用。

[0297] 以上说明的第1方式涉及的叠层体有时可以相当于后述的第2方式涉及的叠层体。

[0298] 例如,在第1方式涉及的叠层体中,上述结晶性高分子压电体的由微波透射型分子取向计测定的将基准厚度设为50 μm 时的标准化分子取向MORc为2.0~10.0,上述表面层有时可以以至少一部分与上述结晶性高分子压电体接触的方式配置,可以包含羰基并且包含聚合物。

[0299] 《第2方式》

[0300] 本发明的第2方式涉及的叠层体具有结晶性高分子压电体、和以至少一部分与上述结晶性高分子压电体接触的方式配置的表面层。

[0301] 上述结晶性高分子压电体(以下,简称为“压电体”)的由微波透射型分子取向计测定的将基准厚度设为50 μm 时的标准化分子取向MORc为2.0~10.0。此外,上述表面层包含羰基并且包含聚合物。

[0302] 结晶性高分子压电体中,有时以与电极等其它构件粘接为目的设置粘接用的表面层,或以保护为目的而设置保护用的表面层。然而,在以与压电体的至少一部分接触的方式形成的表面层中,有时发生剥离,期望压电体与表面层的进一步密合力的提高。

[0303] 与此相对,在第2方式中,通过形成压电体的标准化分子取向MORc为2.0~10.0并且表面层包含羰基并且包含聚合物的构成,该压电体与该表面层的密合力优异。

[0304] 虽然发挥该效果的理由还不明确,但是进行如下推测。如果压电体的标准化分子

取向MORc变为一定以上,则在上述压电体的表面的微小区域产生电极性。另外,该压电体的电极性特别是在该压电体中包含极性高的羰基、氧基的情况下,进一步变大。因此可以认为通过在表面层中包含极性高的羰基作为官能团,在压电体与表面层之间发生电相互作用,密合力提高。

[0305] (表面层)

[0306] 第2方式中的所谓表面层,是指在压电体的表面侧存在并且至少一部分与压电体接触的层。因此,可以在该表面层上设置其它构件,表面层不一定是指成为最终成型品的最表面的层。另外,作为具有压电体和表面层的叠层体的该表面层上设置的上述其它构件,可举出例如电极。上述电极可以为覆盖全部表面层的电极层,可以为以覆盖表面层的一部分的方式形成的电极图案。

[0307] 另外,在第2方式中的压电体上,可以形成多个功能层叠层而成的多层膜,该情况下的所谓表面层,是指以至少一部分与压电体接触的方式配置而成的层。此外,第2方式中的表面层不仅可以位于压电体的一面而且可以位于两面,各自的功能、材料可以不同。

[0308] • 表面层的种类(用途)

[0309] 作为形成于压电体的表面的表面层,可举出各种功能层。可举出例如,易粘接层、硬涂层、折射率调整层、色相调整层、抗反射层、抗闪光层、易滑层、抗粘连层、保护层、粘接层、粘着层、抗静电层、放热层、紫外线吸收层、抗牛顿环层、光散射层、偏光层、阻气层等。

[0310] 在叠层有压电体和表面层的叠层体的该表面层上,可以形成其它构件,作为上述其它构件,可举出例如电极。作为设置有电极的方式中的上述表面层,特别是一般设置易粘接层、硬涂层、折射率调整层等功能层。

[0311] 此外通过形成表面层,也具有压电体表面的模痕、擦痕等缺陷被覆盖,外观改善这样的效果。在该情况下压电体与表面层的折射率差越小则压电体与表面层界面的反射越低,外观进一步改善。

[0312] 此外通过后述的湿涂法而对压电体形成粘着层来作为表面层,不仅可以覆盖表面的缺陷,而且可以制造在后工序中与其它材料贴合时不需要使用OCA (Optical Clear Adhesive) 等的膜卷。此外如果OCA、粘着层的厚度厚,则从外部施加的机械能、由压电体产生的机械能会被OCA、粘着层缓和,传感器性能、致动材料性能降低,但从通过湿涂法而形成的粘着层的厚度容易比OCA薄这一点考虑也是有利的。

[0313] 作为表面层的上述粘着层可以包含三维交联结构也可以不包含三维交联结构,可以仅在压电体的一面形成也可以在两面形成。

[0314] • 材料

[0315] 上述表面层包含羰基($-C(=O)-$)并且包含聚合物。通过表面层包含羰基,与标准化分子取向MORc为上述范围的压电体的密合力优异。

[0316] 此外,优选表面层中的上述聚合物具有三维交联结构。通过具有三维交联结构,可以使与压电体的密合性进一步提高。

[0317] 作为形成包含羰基并且包含聚合物的表面层的方法,可举出将含有具有羰基的化合物和具有反应性基团的官能性化合物的组合物进行聚合的方法。此时,所谓上述具有羰基的化合物和上述官能性化合物,可以相同,也可以不相同。

[0318] 在上述具有羰基的化合物和上述官能性化合物相同的情况下,上述官能性化合物

所具有的反应性基团本身可以包含羰基,上述官能性化合物所具有的反应性基团以外的结构可以包含羰基。在上述具有羰基的化合物和上述官能性化合物不相同的情况下,上述具有羰基的化合物具有1个以上可以与上述官能性化合物反应的反应性基团。

[0319] 上述聚合中的聚合反应可以为1种反应性基团彼此的反应,也可以为不同的2种以上反应性基团的反应。在上述聚合反应为不同的2种以上反应性基团的反应的情况下,上述聚合反应中,可以使用在同一化合物内具有2种以上反应性基团的化合物,也可以混合使用具有2个以上同一反应性基团的官能性化合物和具有2个以上能够与上述反应性基团反应的其它反应性基团的官能性化合物。

[0320] 作为上述进行1种反应性基团彼此的反应的反应性基团(以下也简称为“同种反应性基团”),可举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、异氰酸酯基、环氧基等。丙烯酰基、甲基丙烯酰基、异氰酸酯基在其反应性基团中具有羰基。在使用乙烯基、烯丙基、环氧基的情况下,可以使用在反应性基团以外的结构中具有羰基的化合物。

[0321] 另外,从使上述聚合物具有三维交联结构的观点考虑,如果具有这些同种反应性基团的2官能以上的化合物在组合物中即使存在一部分,也可以形成三维交联结构。

[0322] 作为进行上述2种以上反应性基团的反应的反应性基团(以下也简称为“异种反应性基团”),可以利用环氧基与羧基、环氧基与氨基、环氧基与羟基、环氧基与酸酐基、环氧基与酰肼基、环氧基与硫醇基、环氧基与咪唑基、环氧基与异氰酸酯基、异氰酸酯基与羧基、异氰酸酯基与氨基、异氰酸酯基与羟基、碳二亚胺基与氨基、碳二亚胺基与羧基、咪唑基与羧基、酰肼基与羧基等的组合。

[0323] 另外,从使上述聚合物具有三维交联结构的观点考虑,如果具有这些异种反应性基团的任一者或两者的3官能以上的化合物在组合物中即使存在一部分,也可以形成三维交联结构。

[0324] 其中,羧基、酸酐基、酰肼基、异氰酸酯基在其反应性基团中具有羰基。在使用其以外的反应性基团的情况下,可以使用在反应性基团以外的结构中具有羰基的化合物。

[0325] 作为同一分子内具有环氧基和羰基的官能性化合物,可举出环氧丙烯酸酯等。

[0326] 作为同一分子内具有羟基和羰基的官能性化合物,可举出聚酯多元醇、聚氨酯多元醇、丙烯酸系多元醇、聚碳酸酯多元醇、部分羧基甲基纤维素等。

[0327] 作为同一分子内具有氨基和羰基的官能性化合物,可举出末端胺聚酰胺、末端胺聚酰亚胺、末端胺聚氨酯等。

[0328] 第2方式中,上述中更优选为具有(甲基)丙烯酰基的化合物的聚合物。

[0329] 另外,所谓“(甲基)丙烯酰基”,如上所述,表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一者。

[0330] • 形成方法

[0331] 作为形成表面层的方法,可以适当使用以往一般使用的公知的方法,可举出例如湿涂法。例如,涂布分散或溶解有用于形成表面层的材料(聚合性化合物或聚合性化合物的聚合物)的涂覆液,根据需要进行干燥等操作,从而形成表面层。聚合性化合物的聚合可以在涂布前进行,也可以在涂布后进行。

[0332] 另外,进一步根据需要,可以在上述聚合时对上述材料(聚合性化合物)通过热、活性能量射线(紫外线、电子射线、放射线等)照射而使表面层固化。另外,通过减小用于形成

表面层的材料(聚合性化合物)中的反应性基团的当量(即,通过增加上述聚合性化合物的每单位分子量所包含的反应性基团数),交联密度可以提高,可以使与压电体的密合性进一步提高。

[0333] 另外,在上述聚合物中,优选为通过活性能量射线(紫外线、电子射线、放射线等)照射而被固化了的活性能量射线固化树脂。通过包含活性能量射线固化树脂,制造效率提高,此外可以使与压电体的密合性进一步提高。

[0334] 活性能量射线固化树脂中,特别优选为通过紫外线照射而被固化了的紫外线固化树脂。

[0335] • 三维交联结构

[0336] 表面层优选包含含有羰基并且具有三维交联结构的聚合物。通过包含三维交联结构,可以使与压电体的密合性进一步提高。

[0337] 作为制作具有三维交联结构的聚合物的方法,可举出将含有具有2个以上反应性基团的官能性化合物的组合物进行聚合的方法。此外也可举出作为交联剂使用异氰酸酯、多元醇、有机过氧化物等的方法。另外,可以将这些方法组合多种而使用。

[0338] 作为2官能以上的官能性化合物,可举出例如,1分子具有2个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸化合物等。

[0339] 这里,所谓“1分子具有2个以上(甲基)丙烯酰基”,是指1分子中具有丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一者,并且1分子中的丙烯酰基和甲基丙烯酰基的总数为2个以上。

[0340] 作为3官能以上的官能性化合物,可举出例如,1分子具有3个以上环氧基的环氧化合物、1分子具有3个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物等。

[0341] 这里,作为确认表面层所包含的材料是否为具有三维交联结构的聚合物的方法,可举出测定凝胶分率的方法。

[0342] 具体而言,可以由将表面层浸渍在溶剂中24小时后的不溶物质导出凝胶分率。特别是可以推定在溶剂无论为水等亲水性的溶剂,还是甲苯那样的亲油性的溶剂,凝胶分率都为一定以上的材料具有三维交联结构。

[0343] 在湿涂法的情况下,可以将涂覆液在压电体的拉伸前涂覆于坯料之后拉伸压电体,然后进行固化,也可以将压电体坯料拉伸之后涂布涂覆液,进行固化。

[0344] 此外也可以在表面层中根据其目的而添加折射率调节剂、紫外线吸收剂、流平剂、抗静电剂、抗粘连剂等各种有机物、无机物。

[0345] • 表面处理

[0346] 从使压电体表面与表面层的密合性、对压电体表面的表面层涂覆性进一步提高的观点考虑,也可以通过电晕处理、itro处理、臭氧处理、等离子体处理等对压电体表面进行处理。

[0347] • 厚度d

[0348] 表面层的厚度(平均厚度)d没有特别限定,但优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的范围。

[0349] 通过使厚度d为上述下限值以上,例如表面层表现硬涂层等的功能。

[0350] 另一方面,通过使厚度d为上述上限值以下,在叠层体中的表面层上进一步设置电极时通过电极而产生大的电荷。

[0351] 上述厚度d的上限值更优选为 $6\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3\mu\text{m}$ 以下。此外,下限值更优

选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上。

[0352] 但是,表面层可以位于压电体的两面,在该情况下上述厚度 d 为两面的厚度相加而得的厚度。

[0353] 第2方式中的表面层的厚度 d 通过与第1方式中的表面层的厚度同样的方法来确定。

[0354] • 相对介电常数

[0355] 此外,表面层的相对介电常数优选为1.5以上,进一步更优选为2.0以上20000以下,进一步优选为2.5以上10000以下。

[0356] 通过使相对介电常数为上述范围,在叠层体中的表面层上进一步设置电极时通过电极而产生大的电荷。

[0357] 第2方式中的表面层的相对介电常数通过与第1方式中的相对介电常数同样的方法来测定。

[0358] • 表面层的内部雾度

[0359] 此外,表面层的内部雾度优选为10%以下,进一步更优选为0.0%以上5%以下,进一步优选为0.01%以上2%以下。

[0360] 通过使内部雾度为上述范围,发挥优异的透明性,例如能够作为触摸面板等而有效地利用。

[0361] 第2方式中的表面层的内部雾度通过与第1方式中的表面层的内部雾度同样的方法来测定。

[0362] 此外,第2方式中的叠层体的内部雾度也通过与第1方式中的叠层体的内部雾度同样的方法来测定。

[0363] (结晶性高分子压电体)

[0364] 第2方式中的结晶性高分子压电体中,高分子进行了取向。

[0365] 作为表示该取向的指标,有上述的“分子取向度MOR”。

[0366] 第2方式中的分子取向度MOR,与第1方式中的分子取向度MOR含义相同,通过与第1方式中的分子取向度MOR同样的方法来求出。

[0367] (标准化分子取向MORc)

[0368] 第2方式中的标准化分子取向MORc是将基准厚度 t_c 设为 $50\mu\text{m}$ 时的MOR值,通过与第1方式中的标准化分子取向MORc同样的方法来求出。

[0369] 第2方式中的压电体的标准化分子取向MORc为2.0~10.0。

[0370] 如果标准化分子取向MORc小于2.0,则得不到与表面层的高密合性。此外,沿拉伸方向排列的高分子的分子链(例如聚乳酸分子链)变少,其结果是,取向结晶的生成率变低,不能表现高的压电性。

[0371] 另一方面,在标准化分子取向MORc超过10.0的情况下,也得不到与表面层的高的密合性。此外,有纵裂强度(即,特定方向的撕裂强度。以下相同。)变弱的倾向。

[0372] 从使结晶性高分子压电体与表面层的密合性进一步提高的观点考虑,标准化分子取向MORc优选为8.0以下,更优选为7.0以下。

[0373] 标准化分子取向MORc进一步优选为2.5~8.0,优选为2.5~7.0,更优选为3.0~4.5。

[0374] 此外,标准化分子取向MORc能够通过制造结晶性高分子压电体时的结晶化的条件(例如,加热温度和加热时间)和拉伸的条件(例如,拉伸温度和拉伸速度)来控制。

[0375] 另外,也可以转换成压电体的标准化分子取向MORc与将相位差量(滞后)除以压电体的厚度而得的双折射率 Δn 的关系。

[0376] 具体而言,滞后可以使用大塚电子株式会社制RETS100来测定。此外MORc与 Δn 大致处于直线性的比例关系,并且在 Δn 为0的情况下,MORc成为1。

[0377] (高分子的丙烯酰基末端的比率)

[0378] 第2方式中,如果从使结晶性高分子压电体与表面层的密合力进一步提高,并且使结晶性高分子压电体的耐湿热性和撕裂强度进一步提高的观点考虑,优选调整结晶性高分子压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端的比率。

[0379] 更具体而言,对使20mg的结晶性高分子压电体溶解于0.6mL的氘代氯仿而得的溶液测定 ^1H -NMR光谱,基于测定出的 ^1H -NMR光谱,通过下述式(X),求出结晶性高分子压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端的比率,此时高分子的丙烯酰基末端的比率优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ 。

[0380] 高分子的丙烯酰基末端的比率=来源于高分子的丙烯酰基末端的峰的积分值/来源于高分子的主链中的次甲基的峰的积分值...式(X)

[0381] 这里,丙烯酰基末端也可以表达为丙烯酰基。

[0382] 此外,所谓来源于高分子的丙烯酰基末端的峰的积分值,是指来源于丙烯酰基末端(丙烯酰基)中的3个质子的各峰的积分值的平均值。

[0383] 在结晶性高分子压电体所包含的高分子为具有包含后述的式(1)所示的重复单元的主链的高分子的情况下,可以认为上述丙烯酰基末端,通过活性能量射线(例如紫外线)的照射和热(例如结晶性高分子压电体制造时的熔融混炼工艺)等,通过切断后述的式(1)所示的重复单元中的、醚键(-O-)中的氧原子(O)与次甲基(CH)中的碳原子(C)的键(即,通过高分子分解而分子量降低)来形成。此外可以认为,与丙烯酰基末端同时形成羧基(COOH)。

[0384] 如果上述高分子的丙烯酰基末端的比率为 2.0×10^{-5} 以上,则结晶性高分子压电体与表面层的密合力进一步提高。虽然其理由还不明确,但本发明人等人进行如下推定。如果上述比率为 2.0×10^{-5} 以上,则可以认为上述高分子的丙烯酰基末端与上述表面层的反应性基团反应而形成充分量的化学键,该充分量的化学键有效地有助于上述密合力的提高。

[0385] 另一方面,如果上述高分子的丙烯酰基末端(丙烯酰基)的比率为 10.0×10^{-5} 以下,则结晶性高分子压电体的耐湿热性和撕裂强度进一步提高。该理由可以认为是因为,上述比率为 10.0×10^{-5} 以下,意味着一定程度地抑制了由活性能量射线(例如紫外线)的照射、热(例如结晶性高分子压电体制造时的熔融混炼工艺)等引起的高分子的分解。即可以认为,由于对耐湿热性带来不良影响的羧基(COOH)量少,对撕裂强度带来不良影响的分子量的降低少,因此耐湿热性和撕裂强度进一步提高。

[0386] 高分子的丙烯酰基末端的比率更优选为 3.0×10^{-5} 以上,进一步优选为 4.0×10^{-5} 以上,进一步优选为 5.0×10^{-5} 以上,特别优选为 6.0×10^{-5} 以上。

[0387] 另一方面,高分子的丙烯酰基末端的比率更优选为 9.0×10^{-5} 以下,进一步优选为 8.0×10^{-5} 以下。

[0388] 作为上述式(X)的一例,可举出来源于高分子的丙烯酰基末端的峰的积分值为 δ 5.9-6.4ppm的区域所包含的峰的积分值的平均值($I_{5.9-6.4}$),来源于高分子的主链中的次甲基的峰的积分值为 δ 5.1ppm的位置中的峰的积分值($I_{5.1}$),高分子的丙烯酰基末端的比率为比率($I_{5.9-6.4}/I_{5.1}$)的例子。

[0389] 在上述一例中,在 δ 5.9-6.4ppm的区域出现来源于丙烯酰基末端(丙烯酰基)中的3个质子的各峰。所谓上述积分值的平均值($I_{5.9-6.4}$),是指出现的各峰的积分值的平均值。

[0390] 上述 $^1\text{H-NMR}$ 光谱通过质子信号脉冲法,依照以下的条件来测定。

[0391] $^1\text{H-NMR}$ 光谱的测定条件-

[0392] 测定装置:日本电子(株)制ECA-500、或同等的装置(质子核共振频率500MHz以上)

[0393] 溶剂:氘代氯仿(氯仿- d)

[0394] 测定温度:室温

[0395] 脉冲角: 45°

[0396] 脉冲间隔:6.53秒

[0397] 累计次数:512次以上

[0398] • 材质

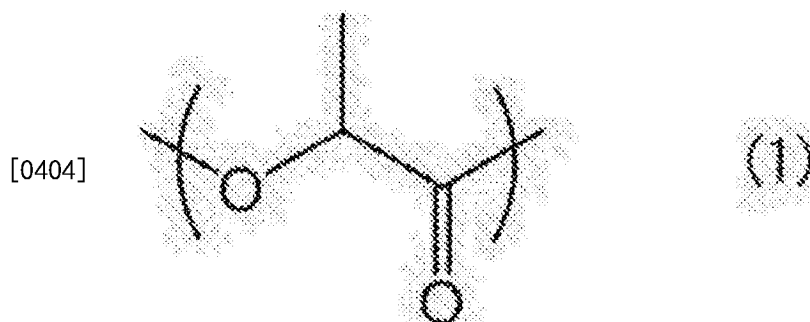
[0399] 作为第2方式中的压电体的材质没有特别限定,但优选例如包含含有具有羰基($-\text{C}(=\text{O})-$)和氧基($-\text{O}-$)的至少一者的官能团的重复单元结构的高分子。

[0400] 通过压电体包含含有具有羰基和氧基的至少一者的官能团的重复单元结构的高分子,可以通过与表面层所包含的羰基($-\text{C}(=\text{O})-$)的相互作用,而使与表面层的密合力更有效地提高。

[0401] 在第2方式中,作为上述高分子,特别适合使用具有光学活性的螺旋手性高分子。

[0402] 第2方式中的具有光学活性的螺旋手性高分子(以下,也称为“光学活性高分子”)与第1方式中的具有光学活性的螺旋手性高分子含义相同,其优选的范围(例如,种类和重均分子量等的优选范围)也同样。例如,光学活性高分子的重均分子量的优选范围为5万~100万等。此外,光学活性高分子的光学纯度的优选范围为95.00%ee以上。

[0403] 第2方式中,在光学活性高分子中,从提高光学纯度,使压电性提高的观点考虑,优选为具有包含下述式(1)所示的重复单元的主链的高分子。



[0405] 作为以上述式(1)所示的重复单元作为主链的高分子,可举出聚乳酸系高分子。其中,优选为聚乳酸,最优选为L-乳酸的均聚物(PLLA)或D-乳酸的均聚物(PDLA)。

[0406] 第2方式中能够使用的聚乳酸系高分子与第1方式中能够使用的聚乳酸系高分子含义相同,其优选的范围也同样。

[0407] 此外,第2方式中的结晶性高分子压电体中的光学活性高分子的含量的优选范围

与第1方式中的结晶性高分子压电体中的光学活性高分子的含量的优选范围(即,相对于结晶性高分子压电体的总质量为80质量%以上)同样。

[0408] 第2方式中的结晶性高分子压电体可以含有已述的光学活性高分子以外的其它成分。

[0409] 第2方式中的结晶性高分子压电体中能够含有的其它成分与第1方式中的结晶性高分子压电体中能够含有的其它成分同样,其优选范围(例如,种类和结晶性高分子压电体中能够含有的含量的优选范围)也同样。

[0410] 例如,第2方式中的结晶性高分子压电体,从进一步抑制由水解等引起的结构变化的观点考虑,优选包含以Carbodilite(注册商标)为代表的碳二亚胺化合物等稳定剂。

[0411] 另外,第2方式中的结晶性高分子压电体,从透明性的观点考虑,优选不含具有光学活性的螺旋手性高分子以外的成分。

[0412] -稳定剂-

[0413] 第2方式中的结晶性高分子压电体可以包含稳定剂。

[0414] 第2方式中能够使用的稳定剂与第1方式中能够使用的稳定剂同样,其优选范围(例如,种类和添加量的优选范围、并用2种以上稳定剂的情况下的优选方式等)也同样。

[0415] -着色剂-

[0416] 第2方式中的结晶性高分子压电体,为了调整色相,可以含有至少1种着色剂。

[0417] 作为上述着色剂,为了校正黄色感而使用了上蓝剂。

[0418] 色相的调整是以校正结晶性高分子压电体本身的色相的目的、在为了将结晶性高分子压电体制成器件而制成了各种叠层体时校正其它层的色相作为目的而进行的。作为上述叠层体的一例,可举出结晶性高分子压电体与形成有ITO电极的透明导电性膜的叠层体等。在该情况下,由于ITO电极具有黄色感,因此通过在结晶性高分子压电体中添加上蓝剂,可以校正作为叠层体的色相。此外,在结晶性高分子压电体具有硬涂层等表面层的情况下,也可以在表面层中添加着色剂而调整结晶性高分子压电体、包含高分子压电体的叠层体的色相。

[0419] 关于着色剂的添加量,考虑添加着色剂的结晶性高分子压电体、表面层的厚度、添加的着色剂利用的光的波长的吸光度、需要校正的色相的强度来调节。

[0420] 关于上蓝剂,可以适当参照例如日本特开2013-227547号公报的第0172~0190段落的记载。

[0421] 在结晶性高分子压电体含有上蓝剂的情况下,关于上蓝剂的含量,在将结晶性高分子压电体设为100重量份的情况下,优选为 $0.1 \times 10^{-4} \sim 100.0 \times 10^{-4}$ 重量份,更优选为 $0.3 \times 10^{-4} \sim 70.0 \times 10^{-4}$ 重量份。

[0422] 此外,在结晶性高分子压电体含有上蓝剂的情况下,上蓝剂的配合时期、配合方法没有特别限定。

[0423] 作为配合方法,可举出例如,在分子(例如上述的螺旋手性高分子)中以成为规定浓度的方式直接混合或混炼上蓝剂的方法;预先制作配合了高浓度的上蓝剂的母料,与分子(例如上述的螺旋手性高分子)掺混而成为规定浓度的方式配合的方法等。

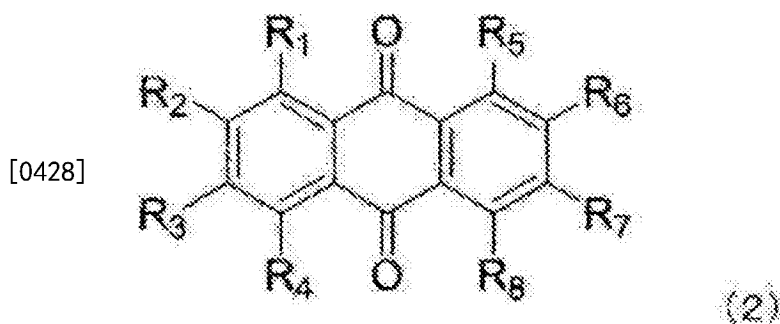
[0424] 作为上蓝剂,可以使用通过吸收橙色或黄色的光线来呈现蓝色或紫色的着色剂(颜料或染料),其中,更优选为极大吸收波长为520nm~600nm(优选为540nm~580nm)的着

色剂(优选为染料)。

[0425] 作为极大吸收波长为520nm~600nm的染料,可举出例如,以通用名溶剂紫21为代表的单偶氮系染料、以通用名溶剂蓝2[CA.No(比色指数No) 42563]为代表的三芳基甲烷系染料、以通用名溶剂蓝25[CA.No74350]为代表的酞菁系染料、以通用名溶剂紫13[CA.No60725]、通用名溶剂紫36、通用名溶剂蓝97为代表的蒽醌系染料、钴蓝、碱性蓝、维多利亚蓝色淀、酞菁蓝、无金属酞菁蓝、酞菁蓝部分氯化物、坚牢天蓝、阴丹士林蓝BC。其中蒽醌系染料获得容易,是优选的。

[0426] 作为蒽醌系染料,只要是在该分子结构内具有蒽醌结构,并且能够使用于热塑性树脂的染色的染料,则任何蒽醌系染料都可以利用。

[0427] 其中,下述式(2)所示的化合物在提高结晶性高分子压电体的明度这一点上适合被使用。



[0429] 上述式(2)中, $R_1 \sim R_8$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、羟基、碳原子数1~3的烷基、或可以具有取代基的氨基。

[0430] 作为上述式(2)中的氨基可以具有的取代基,可举出例如,烷基或芳基。作为氨基中作为取代基而可以具有的烷基,可举出碳原子数为1~6的烷基,作为氨基中作为取代基而可以具有的芳基,可举出环结构为3以下的芳基。

[0431] 作为环结构为3以下的芳基,可举出苯基、萘基、蒽基、菲基,这些芳基可以被碳原子数3以下的烷基取代。作为氨基中作为取代基可以具有的芳基,更优选为可以被烷基取代的苯基,进一步优选为可以被碳原子数3以下的烷基取代的苯基,特别优选为具有至少1个甲基的苯基。

[0432] 作为蒽醌系染料的具体例,可举出例如,通用名溶剂紫13[CA.No(比色指数No) 60725;商标名lanxess公司制“Macrolex Violet B”、三菱化学(株)制“DIARESIN BLUE G”、住友化学工业(株)制“Sumiplast Violet B”]、溶剂紫14、通用名溶剂紫31[CA.No68210;商标名三菱化学(株)制“DIARESIN Violet D”]、溶剂紫33[CA.No60725;商标名三菱化学(株)制“DIARESIN BLUE J”]、溶剂紫36[CA.No68210;商标名lanxess公司制“Macrolex Violet 3R”]、溶剂蓝45[CA.No61110;商标名sandoz公司制“tetrazole blue RLS”]、通用名溶剂蓝94[CA.No61500;商标名三菱化学(株)制“DIARESIN BLUE N”]、通用名溶剂蓝97[lanxess公司制“Macrolex blue RR”]、通用名溶剂蓝45、通用名溶剂蓝87和通用名分散紫28、KAYASET蓝FR[日本化药(株)制]、KAYASET蓝N[日本化药(株)制]、KAYASET蓝814[日本化药(株)制]、FS蓝1504[有本化学工业(株)制]。

[0433] 其中,优选为通用名溶剂紫13[lanxess公司制“Macrolex Violet B”]、通用名溶剂紫36[lanxess公司制“Macrolex Violet 3R”]、通用名溶剂蓝97[lanxess公司制

“Macrolex blue RR”]、KAYASET蓝FR[日本化药(株)制]、KAYASET蓝N[日本化药(株)制]、KAYASET蓝814[日本化药(株)制]、FS蓝1504[有本化学工业(株)制]。

[0434] 作为上蓝剂,也可以使用极大吸收波长为520~600nm(更优选为540~580nm)的颜料,此外,也可以并用极大吸收波长为520~600nm(更优选为540~580nm)的染料与极大吸收波长为520~600nm(更优选为540~580nm)的颜料。

[0435] <结晶性高分子压电体的物性>

[0436] 第2方式中的结晶性高分子压电体优选压电常数大(优选地,在25℃通过应力-电荷法测定得到的压电常数 d_{14} 为1pC/N以上)。进一步,第2方式中的结晶性高分子压电体优选透明性、纵裂强度(特定方向的撕裂强度)优异。

[0437] 第2方式中的通过应力-电荷法得到的压电常数 d_{14} 与第1方式中的通过应力-电荷法得到的压电常数 d_{14} 含义相同,其优选范围(即,优选为1pC/N以上,等)也同样。

[0438] 第2方式中的结晶性高分子压电体的结晶度与第1方式中的结晶性高分子压电体的结晶度含义相同,其优选范围(即,优选为20%~80%,更优选为30%~70%,等)也同样。

[0439] 第2方式中,例如,通过调整制造结晶性高分子压电体时的结晶化和拉伸的条件,可以将结晶性高分子压电体的结晶度调整到20%~80%的范围。

[0440] 第2方式中的结晶性高分子压电体特别优选包含重均分子量为5万~100万的具有光学活性的螺旋手性高分子,且通过DSC法得到的结晶度为20%~80%。

[0441] 第2方式中的对可见光线的内部雾度与第1方式中的对可见光线的内部雾度含义相同,其优选范围(即,优选为50%以下,更优选为40%以下,进一步优选为20%以下,进一步优选为13%以下,等)也同样。

[0442] 第2方式中的结晶性高分子压电体,特别优选对可见光线的内部雾度为50%以下,并且在25℃通过应力-电荷法测定得到的压电常数 d_{14} 为1pC/N以上。

[0443] 第2方式中,结晶性高分子压电体的结晶度与标准化分子取向MORc之积的优选范围,与第1方式中的结晶性高分子压电体的结晶度与标准化分子取向MORc之积的优选范围(即,优选为25~700,更优选为40~700,进一步优选为40~250,等)同样。

[0444] 第2方式中,例如,通过调整制造结晶性高分子压电体时的结晶化和拉伸的条件,可以将结晶性高分子压电体的结晶度与标准化分子取向MORc之积调整到优选范围。

[0445] 第2方式中,结晶性高分子压电体的尺寸稳定性(在150℃进行10分钟处理前后的尺寸变化率)的优选范围,与第1方式中的结晶性高分子压电体的尺寸稳定性(在150℃进行10分钟处理前后的尺寸变化率)的优选范围同样。

[0446] <结晶性高分子压电体的制造>

[0447] 作为第2方式中的制造结晶性高分子压电体的方法,可举出与第1方式中的制造结晶性高分子压电体的方法同样的方法,其优选范围也同样。

[0448] <叠层体的用途>

[0449] 第2方式涉及的叠层体的用途与第1方式涉及的叠层体的用途同样,其优选范围也同样。

[0450] 实施例

[0451] 以下,通过实施例更具体地说明第1方式和第2方式,但第1方式和第2方式不限于以下实施例。

[0452] 《第1方式的实施例》

[0453] 以下,显示第1方式的实施例(实施例1A~7A)和比较例(比较例1A~2A)。

[0454] (实施例1A)

[0455] <压电体的制作>

[0456] 相对于三井化学(株)制的聚乳酸(注册商标LACEA, H-400(重均分子量 M_w :20万)100重量份,添加稳定剂(Rhein Chemie公司制, Stabaxol I(商品名), 双-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺)1.0重量份并干式掺混而制作出原料。将制作出的原料加入到挤出成型机料斗中,一边加热到220℃~230℃一边从T型模挤出,使其与50℃的浇铸辊接触0.3分钟,制膜厚度150μm的预结晶化片(预结晶化工序)。测定上述预结晶化片的结晶度,结果为6%。

[0457] 将所得的预结晶化片一边加热到70℃一边以卷对卷的方式以拉伸速度3m/分钟开始拉伸,沿MD方向单轴拉伸(拉伸工序)直到3.5倍。所得的膜的厚度为47.2μm。

[0458] 然后,使上述单轴拉伸膜以卷对卷的方式在加热到145℃的辊上接触15秒而进行退火处理,然后进行骤冷,来制作结晶性高分子压电体(以下,也简称为“压电体”)(退火处理工序)。

[0459] -光学活性高分子(聚乳酸)的L体量与D体量的测定-

[0460] 在50mL的锥形烧瓶中称入1.0g的样品(压电体),加入IPA(异丙醇)2.5mL、和5.0mol/L氢氧化钠溶液5mL。接下来,将加有样品溶液的上述锥形烧瓶放入到温度40℃的水浴中,直到聚乳酸完全水解为止,搅拌约5小时。

[0461] 将上述样品溶液冷却直到室温后,加入1.0mol/L盐酸溶液20mL进行中和,盖严锥形烧瓶彻底搅拌。将样品溶液的1.0mL分取到25mL的容量瓶中,用流动相制成25mL而调制HPLC试样溶液1。将5μL HPLC试样溶液1注入到HPLC装置中,在下述HPLC条件下,求出聚乳酸的D/L体峰面积,算出L体的量和D体的量。基于所得的结果,求出光学纯度(%ee)。将结果示于下述表1中。

[0462] 另外,在下述表1中,“LA”表示聚乳酸。

[0463] -HPLC测定条件-

[0464] • 柱

[0465] 光学拆分柱,(株)住化分析中心制SUMICHIRAL OA5000

[0466] • 测定装置

[0467] 日本分光公司制液相色谱

[0468] • 柱温度

[0469] 25℃

[0470] • 流动相

[0471] 1.0mM-硫酸铜(II)缓冲液/IPA=98/2(V/V)

[0472] 硫酸铜(II)/IPA/水=156.4mg/20mL/980mL

[0473] • 流动相流量

[0474] 1.0mL/分钟

[0475] • 检测器

[0476] 紫外线检测器(UV254nm)

[0477] <重均分子量和分子量分布>

[0478] 使用凝胶渗透色谱 (GPC), 通过下述GPC测定方法, 测定压电体所包含的高分子 (光学活性高分子) 的重均分子量 (Mw) 和分子量分布 (Mw/Mn)。将结果示于下述表1中。

[0479] -GPC测定方法-

[0480] • 测定装置

[0481] Waters公司制GPC-100

[0482] • 柱

[0483] 昭和电工公司制, Shodex LF-804

[0484] • 样品的调制

[0485] 使压电体在40℃溶解在溶剂(氯仿)中, 准备浓度1mg/mL的样品溶液。

[0486] • 测定条件

[0487] 将样品溶液0.1mL在溶剂(氯仿)、温度40℃、1mL/分钟的流速的条件下导入到柱中, 用差示折射计测定用柱进行了分离的样品溶液中的样品浓度。高分子的重均分子量 (Mw) 基于使用聚苯乙烯标准试样而制成的通用标准曲线来算出。

[0488] <物性测定和评价>

[0489] 关于上述压电体, 如以下那样地操作, 测定熔点 T_m 、结晶度、厚度、内部雾度、压电常数、标准化分子取向 MOR_c 、面内相位差和双折射率。

[0490] 将结果示于下述表1中。

[0491] -熔点 T_m 和结晶度-

[0492] 将压电体准确地称量10mg, 使用差示扫描型量热计 (perkinelmer公司制DSC-1), 在升温速度10℃/分钟的条件测定, 获得了熔化吸热曲线。由所得的熔化吸热曲线, 获得了熔点 T_m 和结晶度。

[0493] -压电体的内部雾度-

[0494] 通过以下的方法, 获得了压电体的内部雾度 (以下, 也称为内部雾度(H1))。

[0495] 首先, 预先在2块玻璃板之间, 仅夹着硅油 (信越化学工业株式会社制信越silicone (商标), 型号: KF96-100CS) 来测定雾度 (H2)。接下来, 将由硅油均匀地涂覆了表面的压电体用上述的2块玻璃板夹着而测定雾度 (H3)。接下来, 通过如下述式子那样取它们的差, 获得了压电体的内部雾度 (H1)。

[0496] 内部雾度 (H1) = 雾度 (H3) - 雾度 (H2)

[0497] 雾度 (H2) 和雾度 (H3) 分别通过在下述测定条件下使用下述装置, 来测定厚度方向的光透过性, 从而进行测定。

[0498] 测定装置: 东京电色公司制, HAZE METER TC-H11IDPK

[0499] 试样尺寸: 宽度30mm×长度30mm

[0500] 测定条件: 依照JIS-K7105

[0501] 测定温度: 室温 (25℃)

[0502] -压电常数 (应力-电荷法) -

[0503] 将压电体在相对于压电体的拉伸方向 (MD方向) 成45°的方向切割成150mm, 在与成45°的方向正交的方向切割成50mm, 制作矩形的试验片。

[0504] 接下来, 在昭和真空SIP-600的试验台上放置上述试验片, 以Al的蒸镀厚度成为约50nm的方式, 在试验片的一个面蒸镀Al。接着在试验片的另一个面也同样地蒸镀Al。如以上

那样地操作,在试验片的两面形成A1的导电层。

[0505] 将在两面形成有A1的导电层的150mm×50mm的试验片(结晶性高分子压电体),在相对于压电体的拉伸方向(MD方向)成45°的方向切割成120mm,在与成45°的方向正交的方向切割成10mm,切出120mm×10mm的矩形的膜。将其设为压电常数测定用样品。

[0506] 将所得的样品以不松弛的方式放置于夹盘间距离设为70mm的拉伸试验机(AND公司制,TENSILON RTG-1250)。以十字头速度5mm/min,以施加力在4N与9N之间往复的方式周期性地施加力。此时为了根据施加力而测定样品产生的电荷量,将静电容量 Q_m (F)的电容器与样品并联地连接,经由缓冲放大器测定该电容器 C_m (95nF)的端子间电压 V_m 。产生电荷量 Q (C)作为电容器容量 C_m 与端子间电压 V_m 之积进行计算。压电常数 d_{14} 通过下式进行计算。

[0507] $d_{14} = (2 \times t) / L \times C_m \cdot \Delta V_m / \Delta F$

[0508] t :样品厚度(m)

[0509] L :夹盘间距离(m)

[0510] C_m :并联连接电容器容量(F)

[0511] $\Delta V_m / \Delta F$:相对于力的变化量的、电容器端子间的电压变化量比

[0512] -标准化分子取向 MOR_c -

[0513] 标准化分子取向 MOR_c 通过王子计测机器株式会社制微波方式分子取向计MOA6000来测定。基准厚度 t_c 设定为50 μm 。

[0514] -面内相位差和双折射率-

[0515] 面内相位差(面内方向的相位差) Re 在以下的测定条件下测定。

[0516] • 测定波长…550nm

[0517] • 测定装置…大塚电子公司制相位差膜/光学材料检查装置RETS-100

[0518] 此外,双折射率由将上述面内相位差除以压电体的厚度而得的值表示。

[0519] [表1]

[0520]

压电体	高分子	手性	Mw	Mw / Mn	光学纯度(%)	Tm(℃)	结晶度(%)
	LA	L	20万	2.87	97	165.4	40.5
	厚度(μm)	MOR_c @50 μm	面内 相位差 (nm)	双折射率	内部 雾度 (%)	压电常数 (pC/N)	MOR_c × 结晶度
	47.2	4.82	1028	0.0218	0.2	6.02	195

[0521] <表面层的形成>

[0522] 准备在上述制作的压电体中仅将厚度变更为下述表2所记载的数值的压电体。通过乙酸丁酯将丙烯酸系树脂(三井化学株式会社制,OLESTER RA1353,固体成分浓度82质量%)稀释成固体成分浓度40质量%,调制出以相对于固体成分成为2质量%的方式混合了1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制,IRGACURE 184)作为光聚合引发剂的涂覆液。用涂布器对压电体涂布上述涂覆液,在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,从而制作聚合了上述丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的固化物而形成表面层,制作叠层体。

[0523] <物性测定和评价>

[0524] 关于上述叠层体,如以下那样地操作实施物性测定和评价。

[0525] 将结果示于下述表2中。

[0526] -表面层的厚度d-

[0527] 表面层的厚度d,使用nikon公司制数字测长机DIGIMICRO STAND MS-11C通过下式来确定。

[0528] 式 $d = d_t - d_p$

[0529] d_t :叠层体的10处的平均厚度

[0530] d_p :表面层形成前的压电体10处的平均厚度

[0531] -表面层的拉伸弹性模量 E_c -

[0532] 通过下式进行表面层的拉伸弹性模量 E_c 的算出。

[0533] 表面层的拉伸弹性模量 $E_c = [\text{叠层体的拉伸弹性模量} - \{\text{仅压电体的拉伸弹性模量} \times (\text{压电体的厚度} / \text{叠层体的厚度})\}] / (\text{表面层的厚度} / \text{叠层体的厚度})$

[0534] 上述式中的“叠层体的拉伸弹性模量”通过以下的方法来测定。

[0535] 将叠层体在相对于结晶性高分子压电体的拉伸方向(MD方向)成 45° 的方向切割成120mm,在与成 45° 的方向正交的方向切割成10mm,制作矩形的样品。

[0536] 将所得的样品以不松弛的方式放置于夹盘间距离设为70mm的拉伸试验机(AND公司制,TENSILON RTG-1250)。以十字头速度5mm/min,以施加力在4N与9N之间往复的方式周期性地施加力,由所得的应力-应变的关系计算拉伸弹性模量E。

[0537] $\sigma = F / A$

[0538] $E = \Delta \sigma / \Delta \varepsilon$

[0539] [σ :应力(Pa),F:施加力(N),A:叠层体的截面积(m^2), $\Delta \sigma$:应力的变化量(Pa), $\Delta \varepsilon$:应变的变化量]

[0540] 此外,“仅压电体的拉伸弹性模量”,对形成表面层前的压电体,与叠层体的拉伸弹性模量的测定同样地操作来测定。

[0541] 仅压电体的拉伸弹性模量的测定结果为3.70GPa。

[0542] -叠层体的压电常数 d_{14} (采用应力-电荷法)-

[0543] 此外,与上述压电体的压电常数 d_{14} 的测定同样地操作来进行叠层体的压电常数 d_{14} 的测定。

[0544] -灵敏度变化-

[0545] 所谓“灵敏度变化”,表示叠层体的压电常数“ d_{14} (叠层体)”与“拉伸弹性模量E”之积(d_{14} (叠层体) $\times$ E(叠层体))的、从仅压电体的压电常数“ d_{14} (压电体)”(如上所述6.02pC/N)与仅压电体的“拉伸弹性模量E”(如上所述3.70GPa)之积(d_{14} (压电体) $\times$ E(压电体))的值的
变化量((d_{14} (叠层体) $\times$ E(叠层体))/(d_{14} (压电体) $\times$ E(压电体)))。

[0546] [实施例2A、比较例1A]

[0547] 将实施例1A中的压电体的厚度和表面层的厚度变更为下述表2所记载的数值,除此以外,同样地操作,制作具有三维交联结构的固化物而形成表面层,制作实施例2A的叠层体。

[0548] 此外,将实施例1A中的压电体的厚度和表面层的厚度变更为下述表2所记载的数

值,除此以外,同样地操作,制作比较例1A的叠层体。

[0549] 关于这些叠层体,与实施例1A同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表2中。

[0550] (比较例2A)

[0551] 准备在上述制作的压电体中仅将厚度变更为下述表2所记载的数值的压电体。通过乙酸丁酯将丙烯酸系树脂(三井化学株式会社制,OLESTER RA3091,固体成分浓度67质量%)稀释成固体成分浓度40质量%,调制以相对于固体成分成为2质量%方式混合了1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制,IRGACURE 184)作为光聚合引发剂的涂覆液。用涂布器对压电体涂布上述涂覆液,在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线来形成表面层,制作出叠层体。关于所得的叠层体,与实施例1A同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表2中。

[0552] (实施例3A)

[0553] 准备在上述制作的压电体中仅将厚度变更为下述表2所记载的数值的压电体。用涂布器对压电体涂布丙烯酸系树脂(pelnox公司制,PELTRON A2002),在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,来制作聚合了上述丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的固化物而形成表面层,制作出叠层体。

[0554] 关于所得的叠层体,与实施例1A同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表2中。

[0555] (实施例4A~6A)

[0556] 将实施例3A中的压电体的厚度、表面层所用的材料和该表面层的厚度变更为下述表2所示,除此以外,同样地操作,制作聚合了上述丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的固化物而形成表面层,制作出实施例4A~6A的叠层体。

[0557] 关于所得的叠层体,与实施例1A同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表2中。

[0558] (实施例7A)

[0559] 准备在上述制作的压电体中仅将厚度变更为下述表2所记载的数值的压电体。通过乙酸丁酯将二季戊四醇六丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制,光固化性单体DPHA)稀释成固体成分浓度40质量%,调制以相对于固体成分成为2质量%的方式混合了1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制,IRGACURE 184)作为光聚合引发剂的涂覆液。用涂布器对压电体涂布上述涂覆液,在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,来制作聚合了上述光固化性单体的具有三维交联结构的固化物而形成表面层,制作出叠层体。

[0560] 关于所得的叠层体,与实施例1A同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表2中。

[0561] [表2]

[0562]

	压电体		表面层					叠层体			
	厚度 (μm)	材料	厚度d (μm)	折射率	拉伸 弹性模量E _d (GPa)	E _c /d	厚度 (μm)	拉伸 弹性模量E (GPa)	压电常数 d ₁₄ (pC/N)	d ₁₄ ×E	[评价] 灵敏度变化
实施例1A	47.89	RA1353	0.36	1.52	6.38	17.72	48.25	3.72	6.01	22.4	1.00
实施例2A	46.79	RA1353	5.85	1.52	4.51	0.77	52.64	3.79	5.74	21.8	0.98
比较例1A	47.63	RA1353	10.61	1.52	3.92	0.37	58.24	3.74	5.53	20.7	0.93
比较例2A	47.47	RA3091	6.99	1.52	3.78	0.54	54.46	3.71	5.57	20.7	0.93
实施例3A	47.77	A2002	4.23	1.53	4.31	1.02	52.00	3.75	5.84	21.9	0.98
实施例4A	47.98	A2101	2.67	1.65	10.72	4.01	50.65	4.07	5.82	23.7	1.06
实施例5A	47.79	A2101	7.47	1.65	6.51	0.87	55.26	4.88	5.56	22.7	1.02
实施例6A	46.10	A2102	3.00	1.77	4.19	1.40	49.10	3.73	5.96	22.2	1.00
实施例7A	45.94	DPHA	4.74	1.51	3.81	0.80	50.68	3.71	5.89	21.9	0.98

- [0563] 另外,表2所示的材料的详细内容如下所述。
- [0564] • RA1353:丙烯酸系树脂,三井化学株式会社制,OLESTER RA1353
- [0565] • RA3091:丙烯酸系树脂,三井化学株式会社制,OLESTER RA3091

[0566] • A2002:丙烯酸系树脂,peInox公司制,PELTRON A2002

[0567] • A2101:丙烯酸系树脂,peInox公司制,PELTRON A2101

[0568] • A2102:丙烯酸系树脂,peInox公司制,PELTRON A2102

[0569] • DPHA:新中村化学工业株式会社制,光固化性单体DPHA

[0570] 图1是显示实施例1A~7A和比较例1A~2A中的 E_c/d 与灵敏度变化的关系的图。

[0571] 图2是显示在图1中 E_c/d 为0~1.5的范围的图。

[0572] 如表2、图1和图2所示, E_c/d 为0.6以上的实施例1A~7A中,与 E_c/d 小于0.6的比较例1A~2A相比,灵敏度变化的数值显著高。即, E_c/d 为0.6以上的实施例1A~7A中,与 E_c/d 小于0.6的比较例1A~2A相比,设置表面层所带来的灵敏度的降低被显著地抑制。

[0573] 《第2方式的实施例》

[0574] 以下,显示第2方式的实施例(实施例1B~21B)和比较例(比较例1B~4B)。

[0575] <压电体的制作>

[0576] (压电体(P1)的制作)

[0577] 相对于三井化学(株)制的聚乳酸(注册商标LACEA,H-400(重均分子量 M_w :20万)100重量份,添加稳定剂(Rhein Chemie公司制,Stabaxol I(商品名),双-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺)1.0重量份并干式掺混而制作出原料。将制作出的原料加入到挤出成型机料斗中,一边加热到220℃~230℃一边从T型模挤出,使其与50℃的浇铸辊接触0.3分钟,制膜厚度150 μ m的预结晶化片(预结晶化工序)。测定上述预结晶化片的结晶度,结果为6%。

[0578] 将所得的预结晶化片一边加热到70℃一边以卷对卷的方式以拉伸速度3m/分钟开始拉伸,沿MD方向单轴拉伸直到3.5倍(拉伸工序)。所得的膜的厚度为47.2 μ m。

[0579] 然后,将上述单轴拉伸膜以卷对卷的方式在加热到145℃的辊上接触15秒进行退火处理,然后进行骤冷,制作作为结晶性高分子压电体(压电体)的压电体(P1)(退火处理工序)。

[0580] -高分子(聚乳酸)的L体量和D体量的测定-

[0581] 通过与实施例1A中所示的方法同样的方法,测定结晶性高分子压电体所包含的高分子(聚乳酸)的L体量和D体量。基于所得的结果,求出光学纯度(%ee)。将结果示于下述表3中。

[0582] 另外,在下述表3和下述表6中,“LA”表示聚乳酸。

[0583] -重均分子量和分子量分布-

[0584] 通过与实施例1A中所示的GPC测定方法同样的GPC测定方法,测定结晶性高分子压电体所包含的高分子(聚乳酸)的重均分子量(M_w)和分子量分布(M_w/M_n)。

[0585] 将结果示于下述表3中。

[0586] -物性测定和评价-

[0587] 关于上述压电体(P1),分别通过与实施例1A中所示的方法同样的方法来测定熔点 T_m 、结晶度、厚度、内部雾度、压电常数、标准化分子取向 MOR_c 、面内相位差和双折射率。

[0588] 将结果示于下述表3中。

[0589] (压电体(P2)的制作)

[0590] 在上述压电体(P1)的制作中,将拉伸工序中的拉伸方法由单轴拉伸变更为同时双轴拉伸,将拉伸的倍率变更为MD方向1.5倍,TD方向4.4倍,将拉伸速度变更为8m/分钟,将预

结晶化片的温度变更为80℃,除此以外,通过与压电体(P1)同样的方法来制作作为结晶性高分子压电体(压电体)的压电体(P2)。

[0591] 将各种物性的测定结果示于下述表3中。

[0592] (压电体(B)的制作)

[0593] 在上述压电体(P1)的制作中,不进行拉伸工序和退火处理工序,将所得的预结晶化片用110℃的烘箱加热30分钟而制作作为结晶性高分子压电体(压电体)的压电体(B)。

[0594] 将各种物性的测定结果示于下述表3中。

[0595] (压电体(C)的制作)

[0596] 作为压电体(C)(结晶性高分子压电体),使用了三井化学tohcello公司制的制品名:PALGREEN LC(双轴拉伸膜/MD方向,TD方向等倍)。

[0597] 将各种物性的测定结果示于下述表3中。

[0598] [表3]

[0599]

	压电体			
	P1	P2	B	C
高分子	LA	LA	LA	—
手性	L	L	L	—
Mw	20万	20万	20万	—
Mw/Mn	2.87	2.87	2.87	—
光学纯度(%ee)	97.0	97.0	97.0	—
Tm(℃)	165.4	165.2	166.3	165.6
结晶度(%)	40.5	35.9	35.2	39.3
厚度(μm)	47.2	36.0	342.4	15.4
MORc[50μm]	4.82	4.18	1.05	1.78
面内相位差(nm)	1028	756	不可测定	115
双折射率	0.0218	0.0210	不可测定	0.0075
内部雾度(%)	0.2	0.1	80.2	0.6
压电常数(pC/N)	6.02	5.20	不可测定	不可测定
MORc×结晶度	195	150	37	70

[0600] (实施例1B)

[0601] <表面层的形成>

[0602] 准备在上述制作的压电体(P1)中仅将厚度变更为下述表4所记载的数值的压电体。通过乙酸丁酯将丙烯酸系树脂(三井化学株式会社制,OLESTER RA1353,固体成分浓度82质量%)稀释为固体成分浓度40质量%,调制出以相对于固体成分成为2质量%的方式混合了1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制,IRGACURE 184)作为光聚合引发剂的涂覆液。用涂布器对压电体涂布上述涂覆液,在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,来制作聚合了上述丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出叠层体。

[0603] <物性测定和评价>

[0604] 关于上述叠层体,如以下那样地操作实施物性测定和评价。

[0605] 将结果示于下述表4中。

[0606] -表面层的厚度d-

[0607] 表面层的厚度d使用nikon公司制数字测长机DIGIMICRO STAND MS-11C通过下式来确定。

[0608] 式 $d = d_t - d_p$

[0609] d_t :叠层体的10处的平均厚度

[0610] d_p :表面层形成前的压电体10处的平均厚度

[0611] -压电体与表面层的密合性评价-

[0612] 关于密合性,对表面层从上方通过刀具以2mm间隔沿纵向和横向分别切入6条裂缝而制作2mm见方的四方形棋盘格25个,使赛璐玢胶带(Nichiban(株)制)密合,用手迅速地拉伸,将未见剥离的情况评价为“A”,将即使可见一部分剥离的情况评价为“B”。

[0613] {实施例2B~7B、13B~14B}

[0614] 在实施例1B中,将压电体的种类、压电体的厚度、表面层所用的材料和表面层的厚度变更为下述表4所示,除此以外,同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出实施例2B~7B、13B~14B的叠层体。

[0615] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0616] {实施例8B}

[0617] 准备在上述制作的压电体(P1)中仅将厚度变更为下述表4所记载的数值的压电体。用涂布器对压电体涂布丙烯酸系树脂(peInox公司制,PELTRON A2002),在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,来制作聚合了上述丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出实施例8B的叠层体。

[0618] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0619] {实施例9B~10B}

[0620] 在实施例8B中,将压电体的厚度、表面层所用的材料和表面层的厚度变更为表4所示,除此以外,同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出实施例9B~10B的叠层体。

[0621] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0622] {实施例11B}

[0623] 准备在上述制作的压电体(P1)中仅将厚度变更为下述表4所记载的数值的压电体。用涂布器对压电体涂布丙烯酸系树脂(大日精化公司制,SEIKABEAM EXF-01),在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,制作聚合了上述丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出实施例11B的叠层体。

[0624] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0625] 〔实施例12B〕

[0626] 准备在上述制作的压电体(P1)中仅将厚度变更为下述表4所记载的数值的压电体。通过乙酸丁酯将二季戊四醇六丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制,光固化性单体A-DPH)稀释成固体成分浓度40质量%,调制出以相对于固体成分成为2质量%的方式混合了1-羟基环己基苯基酮(BASF公司制,IRGACURE 184)作为光聚合引发剂的涂覆液。用涂布器对压电体涂布上述涂覆液,在60℃干燥5分钟后,用金属卤化物灯照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,制作聚合了上述光固化性单体的具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出实施例12B的叠层体。

[0627] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0628] 〔比较例1B~2B〕

[0629] 在实施例1B中,将压电体的种类、压电体的厚度、表面层的厚度变更为表4所示,除此以外,同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出比较例1B~2B的叠层体。

[0630] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0631] 〔比较例3B〕

[0632] 准备在上述制作的压电体(P1)中仅将厚度变更为下述表4所记载的数值的压电体。在混合水720重量份、2-丙醇1080重量份和乙酸46重量份之后,依次混合 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司制的商品名“KBM403”)480重量份、甲基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司制的商品名“KBM13”)240重量份和N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司制的商品名“KBM603”)120重量份,搅拌3小时进行上述3种烷氧基硅烷的混合液的水解、部分缩合,调制涂覆液。用涂布器对压电体涂布上述涂覆液,在130℃加热10分钟,制作具有三维交联结构的聚合物而形成表面层,制作出比较例3B的叠层体。

[0633] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0634] 〔比较例4B〕

[0635] 在比较例3B中,将压电体的种类、压电体的厚度、表面层的厚度变更为下述表4所示,除此以外,同样地操作,制作硅烷系固化物而形成表面层,制作出比较例4B的叠层体。

[0636] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和评价。将结果示于下述表4中。

[0637] 〔表4〕

[0638]

	压电体		表面层			叠层体	评价	
	种类	厚度 (μm)	材料		厚度 (μm)	厚度 (μm)	密合性	
实施例1B	P1	47.89	RA1353	丙烯酸系	0.36	48.25	A	
实施例2B	P1	46.79	RA1353	丙烯酸系	5.85	52.64	A	
实施例3B	P1	47.63	RA1353	丙烯酸系	10.61	58.24	A	
实施例4B	P1	47.47	RA3091	丙烯酸系	6.99	54.46	A	
实施例5B	P1	47.62	RA4040	丙烯酸系	2.72	50.34	A	
实施例6B	P1	46.41	RA5000	丙烯酸系	6.17	52.58	A	
实施例7B	P1	45.89	RA6800	丙烯酸系	7.01	52.90	A	
实施例8B	P1	47.77	A2002	丙烯酸系	4.23	52.00	A	
实施例9B	P1	47.98	A2101	丙烯酸系	2.67	50.65	A	
实施例10B	P1	46.10	A2102	丙烯酸系	3.00	49.10	A	
实施例11B	P1	47.36	EXF-01	丙烯酸系	2.27	49.63	A	
实施例12B	P1	45.94	A-DPH	丙烯酸系	4.74	50.68	A	
实施例13B	P2	36.00	RA1353	丙烯酸系	4.50	40.50	A	
实施例14B	P1	46.46	RA1353	丙烯酸系	4.88	51.34	A	
比较例1B	B	342.40	RA1353	丙烯酸系	5.90	348.30	B	
比较例2B	C	15.40	RA1353	丙烯酸系	3.00	18.40	B	
比较例3B	P1	46.64	硅烷系固化物			2.13	48.77	B
比较例4B	C	15.20	硅烷系固化物			2.25	17.45	B

[0639] 表4所示的材料的内容如下所述。

[0640] • RA1353:丙烯酸系树脂,三井化学株式会社制,OLESTER RA1353

[0641] • RA3091:丙烯酸系树脂,三井化学株式会社制,OLESTER RA3091

[0642] • RA4040:丙烯酸系树脂,三井化学株式会社制,OLESTER RA4040

[0643] • RA5000:丙烯酸系树脂,三井化学株式会社制,OLESTER RA5000

[0644] • RA6800:丙烯酸系树脂,三井化学株式会社制,OLESTER RA6800

[0645] • A2002:丙烯酸系树脂,pelnox公司制,PELTRON A2002

[0646] • A2101:丙烯酸系树脂,pelnox公司制,PELTRON A2101

[0647] • A2102:丙烯酸系树脂,pelnox公司制,PELTRON A2102

[0648] • EXF-01:丙烯酸系树脂,大日精化公司制,SEIKABEAM EXF-01

[0649] • A-DPH:新中村化学工业株式会社制,光固化性单体DPHA

[0650] • 硅烷系固化物: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷/甲基三甲氧基硅烷/N- β (氨基乙基) γ -氨基丙基三甲氧基硅烷

[0651] 如表4所示,关于实施例1B~14B的叠层体,压电体与表面层的密合性(密合力)优异。

[0652] 接下来,关于实施例1B、2B、5B、6B和8B~14B的叠层体,通过实施例1A中所示的方法,测定表面层的拉伸弹性模量 E_c ,求出表面层的拉伸弹性模量 E_c 与表面层的厚度 d 之比

(E_c/d),进行了灵敏度变化的评价。将结果示于下述表5中。

[0653] [表5]

[0654]

	表面层			叠层体
	厚度d (μm)	拉伸 弹性模量 E_c (GPa)	E_c/d	[评价] 灵敏度变化
实施例1B	0.36	6.38	17.72	1.00
实施例2B	5.85	4.51	0.77	0.98
实施例5B	2.72	4.28	1.57	1.01
实施例6B	6.17	3.75	0.61	0.98
实施例8B	4.23	4.31	1.02	0.98
实施例9B	2.67	10.72	4.01	1.06
实施例10B	3.00	4.19	1.40	1.00
实施例11B	2.27	5.78	2.55	1.00
实施例12B	4.74	3.81	0.80	0.98
实施例13B	4.50	4.61	1.02	0.99
实施例14B	4.88	4.19	0.86	0.97

[0655] 如表5所示,实施例1B、2B、5B、6B和8B~14B与实施例1A等同样地,满足 $0.6 \leq E_c/d$,并且,设置表面层而带来的灵敏度的降低被显著地抑制。

[0656] 如以上所明确地那样,关于实施例1B、2B、5B、6B和8B~14B,不仅相当于第2方式的实施例,也相当于第1方式的实施例。

[0657] (实施例15B)

[0658] [压电体(P3)的制作]

[0659] 首先,相对于NatureWorks LLC公司制聚乳酸(品名:Ingeo™ biopolymer,品种:4032D,重均分子量 M_w :20万,熔点(T_m):166℃,玻璃化转变温度(T_g):57~60℃)100重量份,作为上蓝剂添加0.01重量份FS Blue 1504并进行干式掺混,用双轴挤出机混炼,制作包含上蓝剂的母料。

[0660] 接下来,相对于上述聚乳酸“4032D”94重量份,添加包含上述上蓝剂的母料5重量份、和稳定剂(Rhein Chemie公司制Stabaxol P400(10重量份),Rhein Chemie公司制Stabaxol I(70重量份)、和日清纺chemical公司制Carbodilite LA-1(20重量份)的混合物)1.0重量份,进行干式掺混而制作出原料。

[0661] 将制作的原料加入到挤出成型机料斗中,一边加热到210℃一边从T型模挤出,与50℃的浇铸辊接触0.3分钟,制膜厚度150 μm 的预结晶化片(预结晶化工序)。测定上述预结晶化片的结晶度,结果为6%。

[0662] 将所得的预结晶化片一边加热到70℃一边以卷对卷的方式以拉伸速度10m/分钟开始拉伸,沿MD方向单轴拉伸直到3.5倍(拉伸工序)。所得的膜的厚度为49.2 μm 。

[0663] 然后,将上述单轴拉伸膜以卷对卷的方式在加热到145℃的辊上接触15秒进行退

火处理,然后进行骤冷,制作作为结晶性高分子压电体(压电体)的压电体(P3)(退火处理工序)。

[0664] 关于所得的压电体(P3),与压电体(P1)同样地操作,测定各种物性。

[0665] 将各种物性的测定结果示于下述表6中。

[0666] [表6]

[0667]

	压电体
	P3
高分子	L A
手性	L
Mw	20万
Mw/Mn	2.87
光学纯度(%ee)	97.0
Tm(°C)	165.4
结晶度(%)	41.8
厚度(μm)	49.2
MORc[50 μm]	4.72
面内相位差(nm)	1028
双折射率	0.0209
内部雾度(%)	0.2
压电常数(pC/N)	6.39
MORc×结晶度	197

[0668] <表面层的形成>

[0669] 准备在压电体(P3)中仅将厚度变更为下述表7所记载的数值的压电体。用涂布器对压电体涂布丙烯酸系树脂涂覆液(东洋油墨制,抗粘连硬涂层LIODURAS TYAB-014),在60℃干燥5分钟后,用高压水银灯(无过滤器)照射累计光量1000mJ/cm²的紫外线,制作聚合了上述丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物固化物而形成表面层,制作出实施例15B的叠层体。

[0670] 关于所得的叠层体,与实施例1B同样地操作实施物性测定和密合性评价。

[0671] 将结果示于下述表7中。

[0672] <压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端比率的测定>

[0673] 通过用砂纸研磨上述实施例15B的叠层体的表面层侧,直到研磨的对象物的厚度与单独压电体的厚度变为同等,从而从上述实施例15B的叠层体除去表面层而获得了压电体。

[0674] 关于所得的压电体,进行压电体所包含的高分子的丙烯酰基末端比率的测定的测定。以下,显示详细内容。

[0675] 从去除了表面层的压电体采取20mg的试样,使采取到的试样溶解到0.6mL的氘代

氯仿(氯仿-d)中,获得了¹H-NMR光谱测定用的试样溶液。

[0676] 关于所得的试样溶液,在以下的测定条件下,测定¹H-NMR光谱。

[0677] -¹H-NMR光谱的测定条件-

[0678] 测定装置:日本电子(株)制ECA-500(质子核共振频率500MHz)

[0679] 溶剂:氘代氯仿(氯仿-d)

[0680] 测定温度:室温

[0681] 脉冲角:45°

[0682] 脉冲间隔:6.53秒

[0683] 累计次数:512次

[0684] 在测定出的¹H-NMR光谱中,分别以高分辨率在 $\delta 5.9\text{ppm}$ 、 $\delta 6.1\text{ppm}$ 和 $\delta 6.4\text{ppm}$ 的位置观测到来源于丙烯酰基末端(丙烯酰基)中的3个质子的峰,在 $\delta 5.1\text{ppm}$ 的位置观测到来源于高分子的主链中的次甲基的质子的峰。

[0685] 接下来,将 $\delta 5.9\text{ppm}$ 、 $\delta 6.1\text{ppm}$ 和 $\delta 6.4\text{ppm}$ 的各峰的积分值的平均值作为来源于高分子的丙烯酰基末端的峰的积分值来求出。此外,将 $\delta 5.1\text{ppm}$ 的峰的积分值作为来源于高分子的主链中的次甲基的峰的积分值而求出。

[0686] 基于以上的结果,依照上述的式(X),求出压电体(结晶性高分子压电体)所包含的高分子的丙烯酰基末端(丙烯酰基)的比率。

[0687] 将结果示于下述表7中。

[0688] <耐湿热性的评价>

[0689] 将实施例15B的叠层体切割成 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的正方形并制作试验片。制作2块该试验片(以下,设为“试验片1”和“试验片2”)。

[0690] 关于试验片1,与上述的“GPC测定方法”同样地操作来测定分子量 M_w ,将所得的值设为“试验前 M_w ”。

[0691] 此外,将试验片2悬挂在保持于 85°C RH85%的恒温恒湿器内,在该恒温恒湿器内保持192小时(耐湿热性试验),接着从该恒温恒湿器取出。关于取出的试验片2,与上述的“GPC测定方法”同样地操作来测定分子量 M_w ,将所得的值设为“耐湿热性试验后 M_w ”。

[0692] 由上述中所得的试验前 M_w 和耐湿热性试验后 M_w ,按照以下的评价基准,评价耐湿热性。

[0693] 将结果示于下述表7中。

[0694] -评价基准-

[0695] A:耐湿热性试验后 M_w /试验前 $M_w=0.7$ 以上

[0696] B:耐湿热性试验后 M_w /试验前 $M_w=$ 小于 0.7 且 0.4 以上

[0697] C:耐湿热性试验后 M_w /试验前 $M_w=$ 小于 0.4

[0698] <撕裂强度的评价>

[0699] 如以下那样地操作来测定实施例15B的叠层体的撕裂强度。

[0700] 首先,如图3所示,从作为实施例15B的叠层体的膜10,切出撕裂强度测定用的试验片12(JIS K 7128-3(1998)中规定的试验片)。此时,如图3所示,以试验片12的长度方向与膜10的TD方向平行的方式切出。

[0701] 接下来,关于切出的试验片12,依照JIS K 7128-3(1998)的“直角形撕裂法”,测定

将试验片12的长度方向中央部沿膜的MD方向撕裂时的撕裂强度。

[0702] 这里,拉伸试验机的十字头速度设为每分钟200mm,撕裂强度通过下式来算出。

[0703] $T=F/d$

[0704] (在上述式中,T表示撕裂强度(N/mm),F表示最大撕裂荷重,d表示试验片的厚度(mm)。)

[0705] 将结果示于下述表7中。

[0706] (实施例16B)

[0707] 在实施例15B中,将压电体的厚度和表面层的厚度如下述表7所示那样变更,除此以外,与实施例15B同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物固化物而形成表面层,制作出实施例16B的叠层体。

[0708] 关于所得的叠层体,与实施例15B同样地操作来实施物性测定和评价。

[0709] 将结果示于下述表7中。

[0710] (实施例17B)

[0711] 在实施例15B中,对高压水银灯安装过滤器(Scott公司制TEMPAX,厚度2mm),阻断特定波长的紫外线,以及将压电体的厚度和表面层的厚度如下述表7所示那样变更,除此以外,与实施例15B同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物固化物而形成表面层,制作出实施例17B的叠层体。

[0712] 关于所得的叠层体,与实施例15B同样地操作来实施物性测定和评价。

[0713] 将结果示于下述表7中。

[0714] (实施例18B)

[0715] 在实施例15B中,将光源变更为无电极H球泡,以及将压电体的厚度和表面层的厚度如下述表7所示那样变更,除此以外,与实施例15B同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物固化物而形成表面层,制作出实施例18B的叠层体。

[0716] 关于所得的叠层体,与实施例15B同样地操作来实施物性测定和评价。

[0717] 将结果示于下述表7中。

[0718] (实施例19B)

[0719] 在实施例18B中,对无电极H球泡安装过滤器(Scott公司制TEMPAX,厚度2mm),阻断特定波长的紫外线,以及将压电体的厚度和表面层的厚度如下述表7所示那样变更,除此以外,与实施例18B同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物固化物而形成表面层,制作出实施例19B的叠层体。

[0720] 关于所得的叠层体,与实施例18B同样地操作来实施物性测定和评价。

[0721] 将结果示于下述表7中。

[0722] (实施例20B)

[0723] 在实施例15B中,相对于丙烯酸系树脂涂覆液(TYAB-014)以固体成分浓度计成为1wt%的方式添加作为紫外线吸收剂的TINUVIN120(BASF公司制),以及将压电体的厚度和表面层的厚度如下述表7所示那样变更,除此以外,与实施例15B同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物固化物而形成表面层,制作出实施例20B的叠层体。

[0724] 关于所得的叠层体,与实施例15B同样地操作来实施物性测定和评价。

[0725] 将结果示于下述表7中。

[0726] (实施例21B)

[0727] 在实施例20B中,将TINUVIN120 (BASF公司制)的添加量以固体成分浓度计成为10wt%的方式变更,以及将压电体的厚度和表面层的厚度如下述表7所示那样变更,除此以外,与实施例20B同样地操作,制作聚合了丙烯酸系树脂的具有三维交联结构的聚合物固化物而形成表面层,制作出实施例21B的叠层体。

[0728] 关于所得的叠层体,与实施例20B同样地操作来实施物性测定和评价。

[0729] 将结果示于下述表7中。

[0730] [表7]

[0731]

	压电体		表面层		叠层体 厚度 (μm)	紫外线照射	密合性	丙烯酸基 末端比率	耐 湿热性	撕裂强度 [N/mm]	
	种类	厚度 (μm)	材料	厚度 (μm)							光源 /过滤器
实施例 15B	P3	48.23	丙烯酸系	TYAB-014	4.15	52.38	高压水银灯 /无	A	6.26×10^{-5}	A	32.9
实施例 16B	P3	47.84	丙烯酸系	TYAB-014	1.93	49.77	高压水银灯 /无	A	15.1×10^{-5}	C	17.8
实施例 17B	P3	48.11	丙烯酸系	TYAB-014	1.98	50.09	高压水银灯 /有	A	7.89×10^{-5}	A	35.3
实施例 18B	P3	47.98	丙烯酸系	TYAB-014	2.14	50.12	无电极H球泡 /无	A	17.4×10^{-5}	C	23.3
实施例 19B	P3	48.31	丙烯酸系	TYAB-014	1.76	50.07	无电极H球泡 /有	A	6.83×10^{-5}	A	33.8
实施例 20B	P3	49.17	丙烯酸系	TYAB-014 +TINUVIN 1%	2.26	51.43	高压水银灯 /无	A	16.2×10^{-5}	C	24.7
实施例 21B	P3	47.67	丙烯酸系	TYAB-014 +TINUVIN 10%	1.98	49.65	高压水银灯 /无	A	13.4×10^{-5}	C	21.6

[0732] 如表7所示,实施例15B~21B的叠层体与实施例1B~14B的叠层体同样地,压电体与表面层的密合性(密合力)优异。

[0733] 进一步,实施例15B~21B的叠层体中,压电体所包含的高分子(聚乳酸)的丙烯酸基末端的比率在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ 的范围内的实施例15B、17B和19B中,压电体的耐湿热性和撕裂强度也优异。

[0734] 接下来,关于实施例15B~21B的叠层体,通过实施例1A中所示的方法,测定表面层的拉伸弹性模量 E_c ,求出表面层的拉伸弹性模量 E_c 与表面层的厚度 d 之比(E_c/d),进行灵敏度变化的评价。将结果示于下述表8中。

[0735] [表8]

[0736]

	表面层			叠层体
	厚度 d (μm)	拉伸 弹性模量 E_c (GPa)	E_c/d	[评价] 灵敏度变化
实施例 15B	4.15	4.69	1.13	0.97
实施例 16B	1.93	5.15	2.67	0.99
实施例 17B	1.98	4.96	2.51	1.00
实施例 18B	2.14	5.37	2.51	1.01
实施例 19B	1.76	5.91	3.36	1.00
实施例 20B	2.26	5.88	2.60	0.99
实施例 21B	1.98	5.56	2.81	1.00

[0737] 如表8所示,实施例15B~21B与实施例1A等同样地,满足 $0.6 \leq E_c/d$,并且,设置表面层而带来的灵敏度的降低被显著地抑制。

[0738] 如以上明确地那样,实施例15B~21B不仅相当于第2方式的实施例,而且也相当于第1方式的实施例。

[0739] 2013年4月10日申请的日本特许申请2013-082392、2013年4月23日申请的日本特许申请2013-090766和2014年2月7日申请的日本特许申请2014-022550的公开内容整体通过参照而并入到本说明书中。

[0740] 关于本说明书所记载的全部文献、专利申请和技术标准,各个文献、专利申请和技术标准通过参照被并入到本说明书中与具体并且分别记载的情况同等程度地通过参照并入到本说明书中。

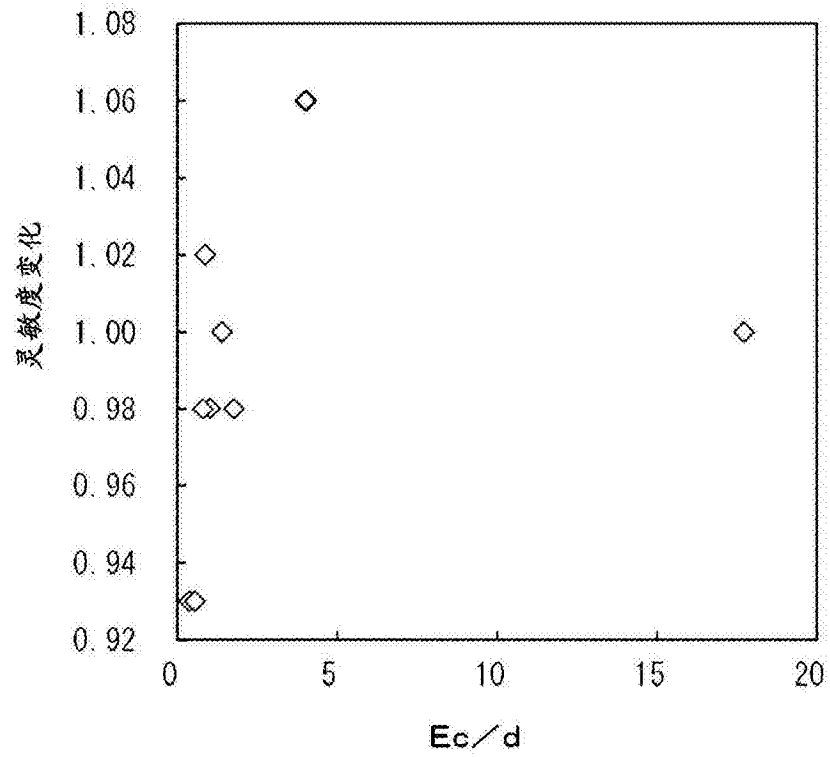


图1

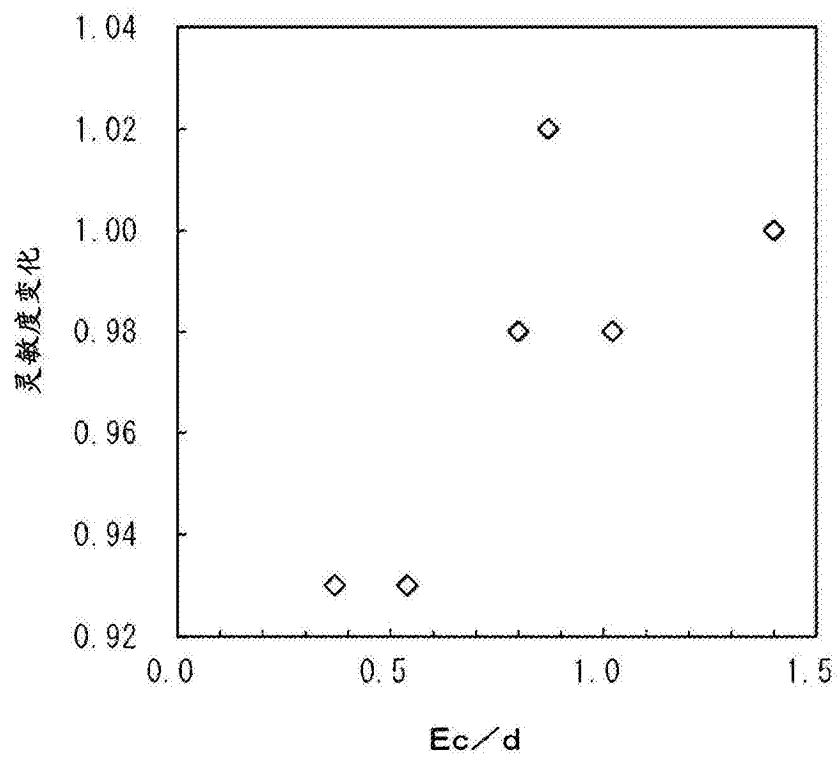


图2

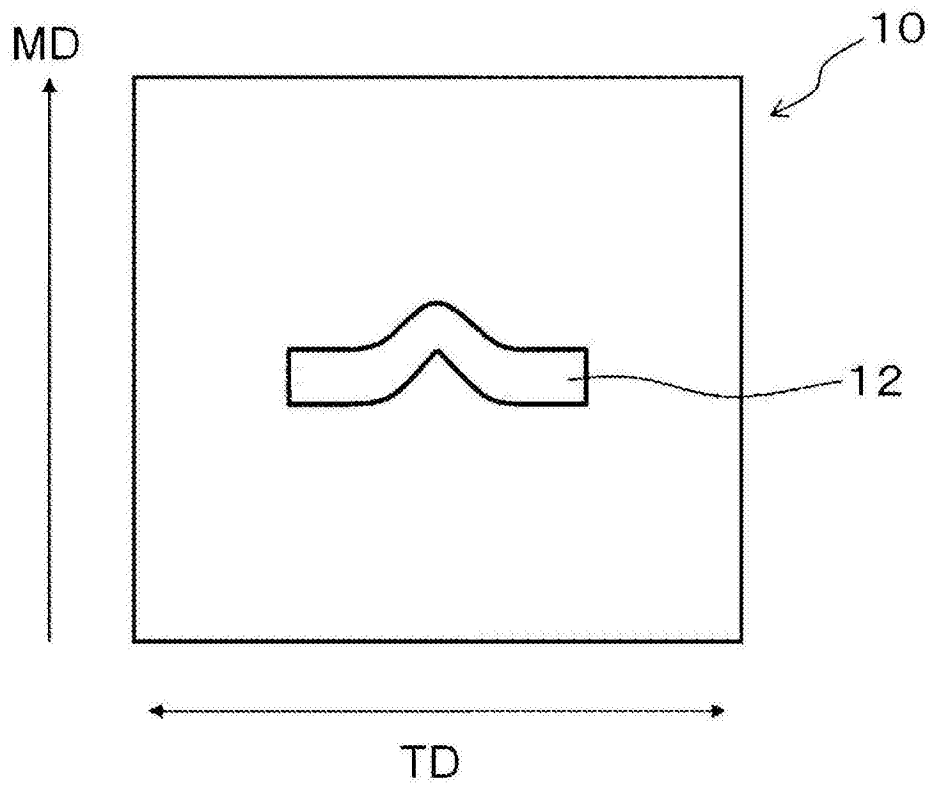


图3