



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103842388 B

(45) 授权公告日 2016.08.24

(21) 申请号 201280047445.4

(22) 申请日 2012.09.27

(30) 优先权数据

2011-210817 2011.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/074855 2012.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/047643 JA 2013.04.04

(73) 专利权人 积水化成品工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 原田良祐 高桥智之 石森史高

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08F 2/18(2006.01)

B32B 27/18(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101142516 A, 2008.03.12,

CN 101271270 A, 2008.09.24,

WO 2010104125 A1, 2010.09.16,

审查员 曾玮

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

树脂组合物层用间隔粒子及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种树脂组合物层用间隔粒子,其在室温下的10%压缩位移时的压缩强度为0.05~10MPa,或者在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温下的压缩强度为0.01~2N,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为5%以下,从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为30%以下,或者在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为10%压缩位移时的压缩负荷测定的压缩强度因从-50℃到50℃的温度变化导致的变化率为15%以下,体积平均粒径为2~200 μm ,粒径的变动系数为15%以下。

1. 一种树脂组合物层用间隔粒子,其是用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,在23~25℃的温度下的10%压缩位移时的压缩强度是在0.05~10MPa的范围内,从23~25℃的温度到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为5%以下,体积平均粒径是在2~200μm的范围内,粒径的变动系数为15%以下,

所述树脂组合物层用间隔粒子由交联丙烯酸酯系树脂形成,

所述交联丙烯酸酯系树脂是通过使含有50~95质量%丙烯酸酯系单官能单体和5~50质量%交联性单体的单体混合物聚合而获得的聚合物,

所述丙烯酸酯系单官能单体是碳原子数1~12的醇的丙烯酸酯。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,从-20℃到23~25℃的温度的温度变化导致的、10%压缩位移时的压缩强度的变化率为30%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,所述丙烯酸酯系单官能单体是碳原子数1~8的醇的丙烯酸酯。

4. 一种树脂组合物层用间隔粒子,其是用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,在23~25℃的温度下的10%压缩位移时的压缩强度是在0.05~10MPa的范围内,从-20℃到23~25℃的温度的温度变化导致的、10%压缩位移时的压缩强度的变化率为30%以下,体积平均粒径是在2~200μm的范围内,粒径的变动系数为15%以下,

所述树脂组合物层用间隔粒子由交联丙烯酸酯系树脂形成,

所述交联丙烯酸酯系树脂是通过使含有50~95质量%丙烯酸酯系单官能单体和5~50质量%交联性单体的单体混合物聚合而获得的聚合物,

所述丙烯酸酯系单官能单体是碳原子数1~12的醇的丙烯酸酯。

5. 根据权利要求4所述的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,所述丙烯酸酯系单官能单体是碳原子数1~8的醇的丙烯酸酯。

6. 一种树脂组合物层用间隔粒子,其是用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向上的、10%压缩位移时的压缩负荷测定的23~25℃的温度下压缩强度是在0.01~2N的范围内,在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向上的、10%压缩位移时的压缩负荷测定的压缩强度因从-50℃到50℃的温度变化导致的变化率为15%以下,体积平均粒径是在2~200μm的范围内,粒径的变动系数为15%以下,

所述树脂组合物层用间隔粒子由交联丙烯酸酯系树脂形成,

所述交联丙烯酸酯系树脂是通过使含有50~95质量%丙烯酸酯系单官能单体和5~50质量%交联性单体的单体混合物聚合而获得的聚合物,

所述丙烯酸酯系单官能单体是碳原子数1~12的醇的丙烯酸酯。

7. 根据权利要求6所述的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,所述丙烯酸酯系单官能单体是碳原子数1~8的醇的丙烯酸酯。

8. 一种层叠薄片,包括薄片基材和在该薄片基材上形成的树脂组合物层,其特征在于,所述树脂组合物层包括权利要求1~7的任一项所述的树脂组合物层用间隔粒子。

树脂组合物层用间隔粒子及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于控制树脂组合物层(例如,将部件之间粘接的树脂组合物层等)的厚度(尤其将厚度调整为均一且所需的厚度)而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子及其用途(层叠薄片),更具体地涉及温度导致的压缩强度的变化较小的树脂组合物层用间隔粒子及其用途(层叠薄片)。

背景技术

[0002] 随着电子部件的小型化要求,具有向着将多个电子部件层叠而形成多层电子部件层叠体的三维封装发展的趋势。另外,使电子部件层叠体等电子部件进一步小型化的研究也在进行着。与此相随,将电子部件层叠体的电子部件相互接合(粘接)的电子部件接合层,例如将构成压力传感器的多个部件相互接合的接合层,形成为极薄的薄膜,进一步形成微细的结构。在这种三维封装的电子部件层叠体中,要求在(各)接合部中对各电子部件无损伤且将各电子部件之间保持平行来层叠。

[0003] 与此相对,以往为了获得可靠性高的电子部件层叠体,为了保护下层的金属线或为了将多个电子部件保持相互平行来层叠,研究了使间隔物介于电子部件之间的方法等。作为这种方法,例如,专利文献1中公开了在将多个电子部件层叠时,在一个电子部件的层叠有另一个电子部件的一侧的表面上形成散点状间隔物之后再层叠另一个电子部件的方法。

[0004] 然而,专利文献1中公开的间隔物是通过以散点状涂布糊剂并使之固化而获得的凸块来形成,因此,直径容易变得不均匀,结果,各电子部件之间的间隔容易变得不均匀。

[0005] 另外,专利文献2中公开了将多个电子部件层叠时使间隔物介于接合的电子部件之间的方法。

[0006] 然而,专利文献2中公开的间隔物是用于使合成树脂的涂布面积扩大的平板状(长方体状或圆板状)的部件,并非是将各电子部件之间的间隔均一化的粒子形状的间隔物。

[0007] 另外,研究了配合有间隔粒子的粘接剂层。例如,专利文献3中记载了以热固化性树脂组合物和具有实质上规定了粘接剂固化后的膜厚的粒径的硬质塑料微粒为必需成分的粘接剂。另外,专利文献3的实施例中记载了通过含有平均粒径 $20\mu\text{m}$ 的硬质塑料微粒且具有与硬质塑料微粒的平均粒径 $20\mu\text{m}$ 基本上相同尺寸($21\mu\text{m}$ 或 $22\mu\text{m}$)的膜厚的粘接剂膜能够将硅元件与引线框粘接的内容。

[0008] 然而,专利文献3中关于硬质塑料微粒的组成和物性只是记载了“使包含例如二乙烯基苯的单体聚合的乙烯基系聚合物的微粒”,硬质塑料微粒的压缩强度等物性是完全不明确的,因此,硬质塑料微粒的压缩强度过高导致的问题或者硬质塑料微粒的压缩强度过高导致的问题有很高的发生可能性。

[0009] 硬质塑料微粒的压缩强度过高时,由于硬质塑料微粒太硬,因此,具有划伤与粘接剂膜接触的部件的可能性。另外,硬质塑料微粒的压缩强度过高时,粘接剂膜缺乏变形性,因此,在与粘接剂膜接触的部件必须变形的情况下(例如与粘接剂膜接触的部件是压力传

传感器的隔膜的情况下),使含有粘接剂膜的器件的性能降低。另一方面,硬质塑料微粒的压缩强度太低时,实用领域中的硬质塑料微粒的抗压缩力变小,在粘接剂膜上施加压力时硬质塑料微粒破坏或者发生大的变形,不能将粘接剂膜保持在适当的膜厚下。此外,硬质塑料微粒的压缩强度太低时,为了使粘接剂膜具有适当的强度,需要增加在粘接剂膜中添加的硬质塑料微粒的个数。这导致制造成本的增加。

[0010] 另外,专利文献4、5和7中公开了一种电子部件用粘接剂,其含有平均粒径为2~200 μm 、CV值为10%以下且K值为980~10000N/mm²的间隔粒子。另外,专利文献6和8中公开了含有CV值为10%以下,优选平均粒径为3~200,优选K值为980~4900N/mm²的间隔粒子的电子部件用粘接剂。其中,K值是通过下式求出的数值。

$$[0011] \quad K = (3 / \sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

[0012] 上述式中,F、S分别表示间隔粒子的10%压缩变形下的负荷值(kgf)、压缩位移(mm),R表示间隔粒子的半径(mm)。

[0013] 另外,专利文献4~8没有公开K值的测定温度,但在与专利文献4~8相同的申请人的专利文献12中规定了20℃的K值,由此考虑专利文献4~8的K值的测定温度是室温。

[0014] 通过在电子部件用粘接剂中使用专利文献4~8中记载的间隔粒子,用电子部件用粘接剂接合2层以上的电子部件时,将电子部件之间的距离保持高精度且能够获得可靠性高的电子部件层叠材料。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开2003-179200号公报

[0018] 专利文献2:日本特开2006-66816号公报

[0019] 专利文献3:日本特开平11-189765号公报

[0020] 专利文献4:日本特开2009-155450号公报

[0021] 专利文献5:日本特开2009-158712号公报

[0022] 专利文献6:国际公开第2008/010555号

[0023] 专利文献7:日本特开2010-215863号公报

[0024] 专利文献8:国际公开第2008/084843号

[0025] 专利文献9:日本特许第4218848号公报

[0026] 专利文献10:日本特开平7-196752号公报

[0027] 专利文献11:日本特开平8-278506号公报

[0028] 专利文献12:日本特开平9-113916号公报

[0029] 专利文献13:日本特开平9-218414号公报

[0030] 专利文献14:日本特开2000-34306号公报

[0031] 专利文献15:日本特开2000-98397号公报

[0032] 专利文献16:日本特开平3-37201号公报

[0033] 专利文献17:日本特开2011-163884号公报

发明内容

[0034] 发明要解决的问题

[0035] 然而,专利文献4~8中记载的间隔粒子由于压缩强度过高而太硬,具有划伤与粘接剂层接触的部件的可能性。另外,专利文献4~8中记载的间隔粒子由于压缩强度过高,粘接剂层缺乏变形性。因此,在与该粘接剂层接触的部件必须变形的情况下(例如与粘接剂层接触的部件为压力传感器的隔膜时),使用粘接剂层的器件的性能(例如使用粘接剂层的压力传感器的灵敏度)降低。

[0036] 另外,本申请发明人制作具有专利文献4~8中规定的K值的数值范围(980~4900N/mm²)中包含的K值的交联甲基丙烯酸甲酯聚合物粒子,将该交联甲基丙烯酸甲酯聚合物粒子添加到压力传感器的粘接剂层中,结果发现了压力传感器的灵敏度根据温度而变化很大的趋向,压力传感器的测定精度不好。据认为这是因为,由于温度变化,间隔粒子的压缩强度变化,压力引起的树脂组合物层用间隔粒子的粒径的易变化性发生变化,同一压力施加于压力传感器时的树脂组合物层的厚度的变化量根据温度而不同。

[0037] 本发明是鉴于上述现有技术的问题而做出的,其目的是提供一种树脂组合物层用间隔粒子,其在树脂组合物层中添加时,可以防止划伤与树脂组合物层接触的部件,可以确保树脂组合物层的充分的变形性,且可以抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性的变化(因此,可以抑制温度变化导致的包含树脂组合物层的器件的特性的变化,例如温度变化导致的包含树脂组合物层的压力传感器的灵敏度的变化)。另外,本发明的另一个目的是提供层叠薄片,其可以防止薄片基材的划伤,且可抑制温度变化导致的特性的变化。

[0038] 此外,虽然不是树脂组合物层用间隔粒子,作为用于均一控制液晶层的厚度的液晶层用间隔物,已知有具有超过150kg/mm²的压缩强度的间隔物(专利文献9)、10%压缩位移应力在5.0~10.0kg/mm²范围内的交联聚合物粒子(专利文献10)、由10%压缩弹性模量为600~3000kg/mm²的粒子构成的液晶显示用间隔物(专利文献11)、由上述K值在20℃下在350~600kg/mm²范围内的交联微粒构成的液晶显示用间隔物(专利文献12)、由上述K值在250~700kg/mm²范围内的聚合物微粒构成的液晶显示用间隔物(专利文献13)、由上述K值在250~1000kg/mm²范围内的微粒构成的液晶显示元件用间隔物(专利文献14)以及使用压缩破坏强度为0.1~1.0gf的微粒形成的液晶显示元件用间隔物(专利文献15)。

[0039] 然而,这些间隔物由于压缩强度过高(10%压缩位移时的压缩强度至少为5.0kg/mm²以上),因此,有时不适合作为树脂组合物层用间隔粒子。使用压缩强度过高的间隔物形成树脂组合物层时,间隔物太硬,因此,具有划伤与树脂组合物层接触的部件(树脂膜等)的可能性。另外,间隔物的压缩强度过高时,树脂组合物层缺乏变形性,因此,在与树脂组合物层接触的部件必须变形时(例如,与树脂组合物层层接触的部件是压力传感器的隔膜时),使用树脂组合物层的器件的性能(例如使用树脂组合物层的压力传感器的灵敏度)降低。此外,专利文献9~15中,关于温度变化导致的间隔物的压缩强度的变化没有任何考虑。

[0040] 用于解决问题的方案

[0041] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子是为了解决上述问题的、用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,其在室温下的10%压缩位移时的压缩强度是在0.05~10MPa的范围内,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为5%以下,体积平均粒径是在2~200μm的范围内,粒径的变动系数为15%以下。另外,本发明的树脂组合物层用间隔粒子是为了解决上述问题的、用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,其特

征在于,其在室温下的10%压缩位移时的压缩强度是在0.05~10MPa的范围内,从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为30%以下,体积平均粒径是在2~200μm的范围内,粒径的变动系数为15%以下。

[0042] 根据这些构成,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为5%以下,或者从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为30%以下,因此,将本发明的树脂组合物层用间隔粒子添加到树脂组合物层中时,至少从室温到50℃的温度范围内或者至少从-20℃到室温的温度范围内,可以抑制因温度变化导致的树脂组合物层的特性的变化。因此,可以抑制因温度变化导致的包括树脂组合物层的器件的特性的变化。例如,可以抑制因温度变化导致的包括树脂组合物层的压力传感器的灵敏度的变化,可以实现具有良好测定精度的压力传感器。

[0043] 另外,根据上述构成,室温下10%压缩位移时的压缩强度为10MPa以下,比以往的间隔粒子柔软,具有充分的弹性,因此,可以防止划伤与树脂组合物层接触的部件(树脂膜等)。此外,根据上述构成,由于室温下10%压缩位移时的压缩强度为10MPa以下,可以确保树脂组合物层的充分变形性。因此,在与树脂组合物层接触的部件必需变形的情况下(例如,与树脂组合物层接触的部件为压力传感器的隔膜时),可以提高使用树脂组合物层的器件的性能(例如使用树脂组合物层的压力传感器的灵敏度)。

[0044] 另外,根据上述各构成,由于室温下10%压缩位移时的压缩强度为0.05MPa以上,在树脂组合物层上施加压力时,可以避免树脂组合物层用间隔粒子破坏或者很大变形,因此,可以将树脂组合物层的膜厚控制在适当的膜厚。此外,根据上述构成,由于室温下10%压缩位移时的压缩强度为0.05MPa以上,可以避免增大为了使树脂组合物层具有适当强度而必需的树脂组合物层用间隔粒子的添加量,可以避免制造成本的增大。

[0045] 另外,根据各构成,粒径的变动系数为15%以下,粒径的不均匀性充分小,因此可以以充分的精度控制树脂组合物层的膜厚。

[0046] 另外,根据上述构成,由于体积平均粒径是在2~200μm的范围内,可以将树脂组合物层的厚度控制在2~200μm的范围内,可以实现适合作为将多个部件相互粘接的树脂组合物层(例如,将构成压力传感器的多个部件相互粘接的树脂组合物层)的树脂组合物层。

[0047] 另外,在本说明书中,10%压缩位移时的压缩强度是指通过测定树脂组合物层用间隔粒子的10%压缩位移时的负荷,按照下式由该负荷P(N)和压缩前的树脂组合物层用间隔粒子的粒径d(mm)算出10%压缩位移时的压缩强度 S_{10} 的方法,例如实施例项中所述的测定方法测定的10%压缩位移时的压缩强度:

[0048] $S_{10}=2.8 \times P / (\pi \times d^2)$

[0049] 另外,在本说明书中,“室温”是指23~25℃的温度。另外,在本说明书中,树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径是指通过库尔特计数法,更具体而言实施例项中记载的测定方法测定的体积平均粒径。

[0050] 另外,本发明的树脂组合物层用间隔粒子是为了解决上述问题的、用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,其特征在于,在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向上的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温下压缩强度是在0.01~2N的范围内,在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向上的10%压缩位移时的压缩负荷测定的压缩强度因从-

50℃到50℃的温度变化导致的变化率为15%以下,体积平均粒径是在2~200 μm 的范围内,粒径的变动系数为15%以下。

[0051] 在上述构成中,在树脂组合物层中添加的状态下作为压缩负荷测定的压缩强度基本上取决于树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度,基本上不受除了树脂组合物层用间隔粒子以外的、构成树脂组合物层的成分的压缩强度所左右。因此,上述构成中的“在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向上的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温下压缩强度因从-50℃到50℃的温度变化导致的变化率为15%以下”表示,树脂组合物层用间隔粒子自身因从-50℃到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度(压缩负荷)的变化率小。因此,根据上述构成,将本发明的树脂组合物层用间隔粒子添加到树脂组合物层中时,在至少从-50℃到50℃的温度范围内,可以抑制因温度变化导致的树脂组合物层的特性的变化。因此,可以抑制因温度变化导致的包括树脂组合物层的器件的特性的变化。例如,可以抑制因温度变化导致的包括树脂组合物层的压力传感器的灵敏度的变化,可以实现具有良好的测定精度的压力传感器。

[0052] 另外,根据上述构成,由于在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温下的压缩强度为2N以下,因此,比现有的间隔粒子柔软,具有充分的弹性,因此可以防止划伤与树脂组合物层接触的部件(树脂膜等)。此外,根据上述构成,由于在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温下的压缩强度为2N以下,因此可以确保树脂组合物层的充分变形性。因此,在与树脂组合物层接触的部件必需变形的情况下(例如与树脂组合物层接触的部件为压力传感器的隔膜时),可以提高使用树脂组合物的器件的性能(例如,使用树脂组合物层的压力传感器的灵敏度)。

[0053] 另外,根据上述构成,由于在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温下的压缩强度为0.01N以上,在树脂组合物层上施加压力时,可以避免树脂组合物层用间隔粒子破坏或者很大变形,因此可以将树脂组合物层的膜厚控制在适当的膜厚。此外,根据上述构成,由于在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温下的压缩强度为0.01N以上,因此,可以避免为了使树脂组合物层具有适当的强度而必需的树脂组合物层用间隔粒子的添加量增大,可以避免制造成本的增大。

[0054] 另外,根据上述构成,由于粒径的变动系数为15%以下,粒径的不均匀充分小,因此可以以充分的精度控制树脂组合物层的膜厚。

[0055] 另外,根据上述构成,由于体积平均粒径是在2~200 μm 的范围内,因此可以将树脂组合物层的厚度控制在2~200 μm 的范围内,可以实现适合作为将多个部件相互粘接的树脂组合物层(例如,将构成压力传感器的多个部件相互粘接的树脂组合物层)的树脂组合物层。

[0056] 其中,在本说明书中,在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的压缩强度例如通过实施例项中记载的测定方法来测定。

[0057] 本发明的层叠薄片是用于解决上述问题的包括薄片基材和在该薄片基材上形成的树脂组合物层的层叠薄片,上述树脂组合物层特征在于包括本发明的树脂组合物层用间

隔粒子。

[0058] 由于树脂组合物层中含有的间隔粒子是可抑制温度变化导致的特性变化的本发明的树脂组合物层用间隔粒子,因此,上述构成的层叠薄片可抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。因此,上述薄片基材只要厚度均匀达到能够作为间隔物使用的程度,且温度变化导致的压缩强度的变化较小,上述构成的层叠薄片就具有均匀的厚度,且由于可抑制温度变化导致的特性变化,因此可作为耐温度变化的间隔物使用。

[0059] 另外,由于树脂组合物层中含有的间隔粒子是比现有的间隔粒子柔软,且具有充分弹性的本发明树脂组合物层用间隔粒子,因此,上述构成的层叠薄片可以防止间隔粒子划伤与树脂组合物层接触的薄片基材。

[0060] 发明的效果

[0061] 根据本发明,提供了在树脂组合物层中添加时,可以防止划伤与树脂组合物层接触的部件,可确保树脂组合物层的充分的变形性,且可抑制温度变化导致的树脂组合物的特性变化的树脂组合物层用间隔粒子,以及可防止薄片基材的划伤且可抑制温度变化导致的特性变化的层叠薄片。

具体实施方式

[0062] [树脂组合物层用间隔粒子]

[0063] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子是用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,室温下10%压缩位移时的压缩强度是在0.05~10MPa(约0.005~约1kgf/mm²)的范围内,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率是在5%以下,体积平均粒径是在2~200μm的范围内,粒径的变动系数为15%以下。

[0064] 上述构成的树脂组合物层用间隔粒子在室温下10%压缩位移时的压缩强度更优选为0.07MPa以上,在室温下10%压缩位移时的压缩强度进一步优选为0.1MPa以上。由此,可以将树脂组合物层的膜厚控制在更适当的膜厚,同时,减低了用于使树脂组合物层具有适当强度而必需的树脂组合物层用间隔粒子的添加量,可以削减制造成本。另外,上述构成的树脂组合物层用间隔粒子在室温下10%压缩位移时的压缩强度更优选为6MPa以下。由此,可以更有效地防止划伤与树脂组合物层接触的部件(树脂膜等),同时,使树脂组合物层的充分变形性变得更好,可以进一步提高使用树脂组合物层的器件的性能(例如使用树脂组合物层的压力传感器的灵敏度)。

[0065] 上述构成的树脂组合物层用间隔粒子因室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率更优选为3%以下,进一步优选为1%以下。由此,可以进一步抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。

[0066] 上述构成的树脂组合物层用间隔粒子因从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率更优选为30%以下。由此,在从-20℃到50℃的温度范围内,可以抑制因温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。

[0067] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子是为了控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,室温下10%压缩位移时的压缩强度是在0.05~10MPa的范围内,从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为

30%以下,体积平均粒径是在2~200 μm 的范围内,粒径的变动系数为15%以下。

[0068] 上述构成的树脂组合物层用间隔粒子在室温下10%压缩位移时的压缩强度更优选为0.07MPa以上,室温下10%压缩位移时的压缩强度进一步优选为0.1MPa以上。由此,可以将树脂组合物层的膜厚控制在更适当的膜厚,同时,减低了用于使树脂组合物层具有适当的强度而必需的树脂组合物层用间隔粒子的添加量,可以削减制造成本。另外,上述构成的树脂组合物层用间隔粒子在室温下10%压缩位移时的压缩强度更优选为6MPa以下。由此,可以更有效地防止与树脂组合物层接触的部件(树脂膜等)的划伤,同时,使树脂组合物层的充分变形性变得更好,可以进一步提高使用树脂组合物层的器件的性能(例如使用树脂组合物层的压力传感器的灵敏度)。

[0069] 上述构成的树脂组合物层用间隔粒子因从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率更优选为20%以下,进一步优选为10%以下。由此,可以进一步抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。

[0070] 另外,本发明的树脂组合物层用间隔粒子是为了控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加的树脂组合物层用间隔粒子,在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温压缩强度是在0.01~2N的范围内,在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的压缩强度因从-50℃到50℃的温度变化导致的变化率为15%以下,体积平均粒径是在2~200 μm 的范围内,粒径的变动系数为15%以下。

[0071] 上述构成的树脂组合物层用间隔粒子在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温压缩强度更优选为0.1N以上。由此,可以将树脂组合物层的膜厚控制在更适当的膜厚,同时,减低了用于使树脂组合物层具有适当的强度而必需的树脂组合物层用间隔粒子的添加量,可以削减制造成本。另外,上述构成的树脂组合物层用间隔粒子在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的室温压缩强度更优选为1N以下。由此,可以更有效地防止与树脂组合物层接触的部件(树脂膜等)的划伤,同时,使树脂组合物层的充分变形性变得更好,可以进一步提高使用树脂组合物层的器件的性能(例如使用树脂组合物层的压力传感器的灵敏度)。

[0072] 上述构成的树脂组合物用间隔粒子在树脂组合物层中添加48质量%的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的压缩强度因从-50℃到50℃的温度变化导致的变化率更优选为10%以下。由此,可以进一步抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。

[0073] 上述各构成的树脂组合物层用间隔粒子的粒径的变动系数更优选为12%以下。由此,可以以更高的精度控制树脂组合物层的膜厚。

[0074] 上述各构成的树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径更优选是在5~200 μm 的范围内。由此,可实现更适合作为将多个部件相互粘接的树脂组合物层(例如将构成压力传感器的多个部件相互粘接的树脂组合物层)的树脂组合物层。

[0075] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子优选由树脂形成,更需要由耐溶剂性优异的交联树脂形成。本发明的树脂组合物层用间隔粒子进一步优选由交联丙烯酸酯系树脂形成。由此,可以实现与和树脂组合物层用间隔粒子一起构成树脂组合物层的粘结剂树脂的相容

性优异的树脂组合物层用间隔粒子,因此,与基材树脂混合而形成树脂组合物层时,树脂组合物层用间隔粒子在基材中均一地分散,可以获得具有均一厚度和物性的树脂组合物层。另外,可以实现耐热性和耐候性优异的树脂组合物层用间隔粒子,因此,与基材树脂混合而形成树脂组合物层时,可以获得具有优异的耐热性和耐候性的树脂组合物层。另外,可以实现温度变化导致的压缩强度变化率较小的树脂组合物层用间隔粒子。

[0076] 以下详细说明本发明的树脂组合物层用间隔粒子由交联丙烯酸酯系树脂构成的场合。

[0077] [由交联丙烯酸酯系树脂形成的树脂组合物层用间隔粒子]

[0078] 上述由交联丙烯酸酯系树脂形成的树脂组合物层用间隔粒子是通过使包括丙烯酸酯系单官能单体和交联性单体的单体混合物聚合而获得的聚合物。作为上述聚合方法,可列举出水性悬浮聚合法等悬浮聚合法、乳液聚合法、种子聚合法、分散聚合法等。在这些当中,水性悬浮聚合法和种子聚合法优选作为上述聚合方法。

[0079] 上述丙烯酸酯系单官能单体是在1分子中具有1个可聚合烯基(广义的乙烯基)的丙烯酸酯。作为上述丙烯酸酯系单官能单体,优选使用油溶性单体。作为上述丙烯酸酯系单官能单体,优选与丙烯酸形成酯键的取代基的碳原子数为1~12的丙烯酸酯系单官能单体。作为上述与丙烯酸形成酯键的取代基的碳原子数为1~12的丙烯酸酯系单官能单体,具体而言,可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯等丙烯酸酯等。

[0080] 在丙烯酸酯系单官能单体中,特别优选碳原子数1~8的醇的丙烯酸酯(丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等)。由此,可以实现耐溶剂性优异的树脂组合物层用间隔粒子,另外,可以实现温度变化导致的压缩强度的变化率较小的树脂组合物层用间隔粒子。

[0081] 上述丙烯酸酯系单官能单体的量在单体混合物的总量中优选是在50~95质量%的范围内,更优选是在80~90质量%的范围内。由此,可以实现耐溶剂性优异的树脂组合物层用间隔粒子,另外,可以实现温度变化导致的压缩强度的变化率较小的树脂组合物层用间隔粒子。这些丙烯酸酯系单官能单体可以使用仅仅一种,也可以将多种组合使用。

[0082] 另外,可与丙烯酸酯系单官能单体共聚合的其他单官能单体可以在不降低所得树脂组合物层用间隔粒子的性能的范围添加到单体混合物中。上述其他单官能单体是在1分子中具有1个可聚合的烯基(广义的乙烯基)的化合物,是除了丙烯酸酯以外的化合物。作为上述其他单官能单体,例如,可列举出苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯等。这些其他单官能单体可以使用仅仅一种,也可以将多种组合使用。

[0083] 上述交联性单体是在1分子中具有多个可聚合的烯基(广义的乙烯基)的化合物(多官能的化合物)。作为这种交联性单体,可列举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、一百五十甘醇二甲基丙烯酸酯(pentacontahexa ethylene glycol di(meth)acrylate)、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯、多官能氨基

甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、下述通式(I): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CO}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2\cdots(\text{I})$ (上述式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子或甲基, n 表示5~20的整数)所示的具有氧化亚乙基重复单元、且在分子的两端具有可聚合的烯基的交联性单体等(甲基)丙烯酸酯系多官能单体:二乙烯基苯、二乙烯基萘和它们的衍生物芳香族乙烯基系单体等。作为上述通式(I)所示的交联性单体,例如可列举出五甘醇二(甲基)丙烯酸酯、六甘醇二(甲基)丙烯酸酯、七甘醇二(甲基)丙烯酸酯、八甘醇二(甲基)丙烯酸酯、九甘醇二(甲基)丙烯酸酯、十甘醇二(甲基)丙烯酸酯、十四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、十五甘醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸的至少一种,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种。

[0084] 在这些交联性单体中,优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、九甘醇二(甲基)丙烯酸酯、十甘醇二(甲基)丙烯酸酯、十四甘醇二(甲基)丙烯酸酯和己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和多官能聚酯(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯系交联性单体,因为皮肤刺激性低。

[0085] 另外,上述交联性单体的用量在单体混合物的总量中优选是在5~50质量%的范围内,更优选是在10~30质量%的范围内。由此,可以实现耐溶剂性优异的树脂组合物层间隔粒子,另外,可以实现温度变化导致的压缩强度的变化率较小的树脂组合物层用间隔粒子。这些交联性单体可以使用仅仅一种,也可以将多种组合使用。

[0086] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子由含有50~95质量%丙烯酸酯系单官能单体和5~50质量%交联性单体的单体混合物聚合而获得的聚合物(交联丙烯酸酯系树脂)形成,所述丙烯酸酯系单官能单体特别优选是碳原子数1~8的醇的丙烯酸酯。由此,进一步可以实现耐溶剂性优异的树脂组合物层间隔粒子,另外,可以实现温度变化导致的压缩强度的变化率较小的树脂组合物层用间隔粒子。

[0087] 最终确定这些丙烯酸酯系单官能单体、其他单官能单体和交联性单体的组成和配合量,使得树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度的变化率为本发明的数值范围的上限值以下,且树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度是在本发明的数值范围的范围内。

[0088] 水性悬浮聚合法是使上述单体混合物悬浮在水性介质中而使之聚合的方法。作为上述水性介质,可列举出水、水与水溶性溶剂(例如低级醇(碳原子数5以下的醇))的混合介质。

[0089] 在水性悬浮聚合中,在上述单体混合物的聚合时,根据需要,可以在反应体系中使用聚合引发剂、分散剂、表面活性剂等。

[0090] 作为上述聚合引发剂,例如,可列举出过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化辛酰、过氧化邻氯苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化二碳酸二异丙酯、氢过氧化异丙苯、叔丁基过氧化氢等油溶性过氧化物;2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等油溶性偶氮化合物等。这些聚合引发剂可以使用仅仅一种,也可以将两种以上组合使用。上述聚合引发剂的添加量相对于100质量份单体混合物优选是在0.1~1质量份的范围内。

[0091] 作为上述分散剂,可列举出磷酸钙、焦磷酸镁等水难溶性无机盐;聚乙烯醇、甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性高分子等。上述分散剂各自可以使用仅仅一种,也可以将

两种以上组合使用。上述分散剂的添加量相对于100质量份单体混合物优选是在0.5~10质量份的范围内。

[0092] 作为上述表面活性剂,可列举出油酸钠、月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、烷基萘磺酸盐、烷基磷酸酯盐等阴离子性表面活性剂;聚氧化亚乙基烷基醚、聚氧化亚乙基烷基苯基醚、聚氧化亚乙基脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧化山梨酸酐脂肪酸酯、聚氧化亚乙基烷基胺、甘油脂肪酸酯等非离子性表面活性剂;月桂基二甲基氧化胺等两性表面活性剂等。上述表面活性剂各自可以使用仅仅一种,也可以将两种以上组合使用。上述表面活性剂的添加量相对于100质量份水性介质优选是在0.01~0.2质量份的范围内。

[0093] 聚合反应通过将油相(单体混合物和根据需要使用的聚合引发剂等)和水相(水性介质和根据需要使用的分散剂、根据需要使用的表面活性剂等)混合之后,边搅拌边升温来进行。按照2阶段进行升温时,表面活性剂可以在第1阶段的升温(一次升温)之后、第2阶段的升温(二次升温)之前添加到水相中。

[0094] 聚合温度优选是在40~90℃的范围内。聚合时间优选是在1~10小时的范围内。此时,通过控制油相与水相的混合条件和搅拌条件,可以将树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径控制在本发明的数值范围内。混合条件和搅拌条件的控制例如可以通过使用均质器的分散处理、使用利用了旋转叶片与器壁的间隙或旋转叶片之间的间隙上施加的高剪切(剪断)的乳化分散器(例如使用PRIMIX Corporation制造的“T.K.HOMOMIXER MARK II2.5型”)的分散处理、单体在陶瓷微多孔膜上加压、通过、压入水性介质的分散处理等来进行。

[0095] 聚合结束之后,根据需要,用酸(例如盐酸)等将分散剂分解,进行过滤、洗涤、干燥、粉碎、分级,可以获得树脂组合物层用间隔粒子。其中,树脂组合物层用间隔粒子的制造可以利用专利文献16(日本特开平3-37201号公报)中记载的方法来进行。

[0096] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子可以在其表面上附着有无机粉体。上述无机粉体用于防止树脂组合物层用间隔粒子相互融合。其中,无机粉末被认为基本上不影响树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度。

[0097] 作为上述无机粉体,可以使用疏水性的无机粉体和亲水性的无机粉体的任何一种。作为上述无机粉体,例如,可列举出硅石、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈、氧化铁、氧化锌等。在这些无机粉体中,尤其优选表面疏水化处理的亲水性的无机粉体。在这种粉体中,将硅石疏水化处理而获得的疏水性胶体硅石因为有效地在树脂组合物层用间隔粒子上附着,发挥了良好的性能而是尤其优选的。

[0098] 上述无机粉体可以在树脂组合物层用间隔粒子的制造工序中的聚合工序、过滤工序、干燥工序、粉碎工序、分级工序的任何一个中添加,优选在干燥工序或粉碎工序中添加。上述无机粉体相对于100质量份树脂组合物层用间隔粒子优选在0.1~5质量份的范围内添加,更优选在0.5~4质量份的范围内添加。无机粉体的添加量比上述范围少时,容易发生树脂组合物层用间隔粒子相互融合。

[0099] [树脂组合物层用间隔粒子的用途]

[0100] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子用于控制树脂组合物层的厚度而在树脂组合物层中添加。树脂组合物层包括本发明的树脂组合物层用间隔粒子和粘结剂树脂。作为上述粘结剂树脂,可以使用在有机溶剂或水中可溶的树脂、或者在水中可分散的乳液型水性

树脂。作为这种粘结剂树脂,例如可列举出环氧系树脂、聚酰亚胺系树脂、聚氨酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚酯树脂、硅酮树脂等。作为上述粘结剂树脂,优选丙烯酸系树脂或硅酮树脂。为了形成温度导致的压缩强度变化小的树脂组合物层,优先选择压缩强度与本发明的间隔粒子接近的粘结剂树脂。

[0101] 另外,树脂组合物层的厚度根据树脂组合物层的使用目的所必需的树脂组合物层的厚度(尤其作为间隔物的使用目的而言必需的树脂组合物层的厚度(间隙厚度))来确定,为了最大限度发挥本发明的间隔粒子的效果,上述组合物层的厚度是所使用的间隔粒子的平均粒径以下,且优选是在2~200 μm 的范围内。

[0102] 本发明的层叠薄片是包括上述树脂组合物层用间隔粒子的树脂组合物层和薄片基材的层叠薄片,上述树脂组合物层在上述薄片基材上形成。本发明的层叠薄片的形状没有特别限制,可以是一般称之为板的具有较厚厚度的形状,也可以是一般称之为薄膜的具有较薄厚度的形状。

[0103] 作为上述薄片基材,可以适当选择和使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下简称为“PET”)、聚酯、丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚酰胺等树脂形成的树脂薄片基材,透明的玻璃薄片等无机薄片基材,由铝、不锈钢等金属形成的金属薄片基材等。作为上述薄片基材,优选由PET和丙烯酸树脂的至少一种形成的树脂薄片基材。上述薄片基材为了最大限度发挥包括本发明的间隔粒子的树脂组合物层的效果,优选是压缩强度特性大于或等于本发明的间隔粒子的基材。

[0104] 另外,上述薄片基材的厚度根据层叠薄片的使用目的所必需的层叠薄片的厚度(尤其作为间隔物的使用目的而言所必需的层叠薄片的厚度(间隙厚度))来确定,为了最大限度发挥本发明的含有间隔粒子的树脂组合物层的效果,上述薄片基材层的厚度是所使用的间隔粒子的平均粒径以下,且优选是在2~200 μm 的范围内的厚度。

[0105] 上述层叠薄片可以通过例如将含有上述树脂组合物层用间隔粒子的树脂组合物涂布于薄片基材上,形成树脂组合物层来制造。作为将上述树脂组合物涂布于薄片基材上的方法,可以使用逆辊涂布法、凹版涂布法、模口涂布法、点状涂布法、喷涂法等公知的涂布方法。

[0106] 迄今,已知有振动式压力传感器,其包括具有根据压力可变形的薄壁部的隔膜、具有压电振动片本体和在该压电振动片本体上形成的一对电极的压电振动片、以及介于上述压电振动片与上述隔膜之间、将上述压电振动片与上述隔膜粘接的树脂组合物层,通过在隔膜上施加的压力,压电振动片与隔膜一起变形,测定与该变形的程度相对应变化的压电振动片的共振频率,从而检测出施加于压力传感器上的压力的大小,其中,上述粘接剂中包含用于使隔膜的薄壁部与压电振动片隔开的树脂组合物层用间隔粒子(例如参照专利文献17)。

[0107] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子可以适宜地作为用于该振动式压力传感器的树脂组合物层用间隔粒子使用。即,在上述振动式压力传感器中,根据温度变化,树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度发生变化时,压力导致的树脂组合物层用间隔粒子的粒径的易变化性发生变化,因此,相同的压力施加在振动式压力传感器上时的隔膜的变形量变化。结果,相同的压力施加于振动式压力传感器时的振动式压力传感器的输出,即振动式压力传感器的灵敏度发生变化。因此,根据温度变化,树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度变化

时,振动式压力传感器的测定精度降低。与此相反,本发明的树脂组合物层用间隔粒子因从室温到50℃的温度变化导致的压缩强度(10%压缩位移时的压缩强度)的变化率为5%以下,或者从-50℃到50℃的温度变化导致的压缩强度(10%压缩位移时的压缩负荷)的变化率为15%以下。因此,通过在振动式压力传感器中使用本发明的树脂组合物层用间隔粒子,至少在室温到50℃的温度范围内,或者至少从-50℃到50℃的温度范围内,可抑制温度变化导致的灵敏度的变化,可实现具有良好的测定精度的振动式压力传感器。

[0108] 另外,作为其他方式的压力传感器,已知有静电容量式压力传感器,其包括根据压力可变形的隔膜、在上述隔膜上形成的第1电极、在第1电极上隔着树脂组合物层配置的第2电极,通过上述树脂组合物层将上述第1电极与上述第2电极粘接,为了将上述第1电极与上述第2电极之间的距离保持一定,将多个树脂组合物层用间隔粒子添加到上述树脂组合物层中,将由于隔膜变形引起的上述第1电极与上述第2电极之间的距离变化而发生的上述第1电极与上述第2电极之间的静电容量的变化转换为电信号,从而输出表示压力值的电信号。

[0109] 本发明的树脂组合物层用间隔粒子可以适宜地作为用于该静电容量式压力传感器的树脂组合物层用间隔粒子使用。即,在上述静电容量式压力传感器中,根据温度变化,树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度发生变化时,压力导致的树脂组合物层用间隔粒子的粒径的易变化性发生变化,因此,相同的压力施加在静电容量式压力传感器上时的第1电极与第2电极之间的距离的变化量根据温度而变化。结果,相同的压力施加于静电容量式压力传感器时的静电容量式压力传感器的输出电信号,即静电容量式压力传感器的灵敏度发生变化。因此,根据温度变化,树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度变化时,静电容量式压力传感器的测定精度降低。与此相反,本发明的树脂组合物层用间隔粒子因从室温到50℃的温度变化导致的压缩强度(10%压缩位移时的压缩强度)的变化率为5%以下,或者从-50℃到50℃的温度变化导致的压缩强度(10%压缩位移时的压缩负荷)的变化率为15%以下。因此,通过在静电容量式压力传感器中使用本发明的树脂组合物层用间隔粒子,至少在室温到50℃的温度范围内,或者至少从-50℃到50℃的温度范围内,可抑制温度变化导致的灵敏度的变化,可实现具有良好的测定精度的静电容量式压力传感器。

[0110] 上述各种压力传感器适合作为测定汽车的排气的压力的排气用压力传感器。其原因是,排气用压力传感器可理想地抑制从寒冷地区的气温(例如-20℃左右)到50℃左右的温度范围内的温度变化导致的灵敏度的变化。

[0111] 另外,本发明的树脂组合物层用间隔粒子还可适合地用作在将构成除了压力传感器以外的传感器(例如将基于加速度的隔膜的变形作为电信号检测的加速度传感器等)的多个部件粘接的树脂组合物层中用于将部件之间的间隔保持一定而添加的树脂组合物层用间隔粒子。在该情况下,可实现具有良好测定精度的加速度传感器等传感器。另外,本发明的树脂组合物层用间隔粒子也可作为用于传感器以外的用途的树脂组合物层用间隔粒子,在将构成电子部件(例如半导体芯片、电子模块等)的多个部件粘接的树脂组合物层中适宜地用作为了将部件之间的间隔保持一定而添加的树脂组合物层用间隔粒子。在该情况下,能够实现可抑制温度变化导致的特性变化的电子部件。

[0112] 实施例

[0113] 以下说明本发明的实施例,但本发明不限于以下的实施例。首先,说明以下的实施

例和比较例中的体积平均粒径、粒径的变动系数和压缩强度的测定方法。

[0114] [树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径和粒径的变动系数的测定方法]

[0115] 按照Coulter Electronics Limited出版的Reference MANUAL FOR THE COULTERMULTISIZER(1987),使用具有适合于所测定的粒子的粒径的 $X\mu\text{m}$ 的尺寸(直径)的孔,进行库尔特方式精密粒度分布测定装置(商品名“COULTERMULTISIZER III”,Beckman Coulter Inc.制造)的校正,通过上述库尔特方式精密粒度分布测定装置来测定树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径和CV值。

[0116] 孔径 $X\mu\text{m}$ 相对于平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的树脂组合物层用间隔粒子是 $20\mu\text{m}$,相对于 $1\mu\text{m}$ 以上且小于 $10\mu\text{m}$ 的树脂组合物层用间隔粒子为 $50\mu\text{m}$,相对于平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上且小于 $30\mu\text{m}$ 的树脂组合物层用间隔粒子为 $100\mu\text{m}$,相对于平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 以上且小于 $90\mu\text{m}$ 的树脂组合物层用间隔粒子为 $280\mu\text{m}$,相对于平均粒径超过 $90\mu\text{m}$ 的树脂组合物层用间隔粒子为 $400\mu\text{m}$ 。

[0117] 具体而言,使用接触式混合器(touch mixer)(商品名“TOUCHMIXER MT-31”,Yamato Scientific Co.,Ltd.制造)和超声波,使 0.1g 树脂组合物层用间隔粒子在 10ml 0.1% 质量%非离子性表面活性剂水溶液中预分散,获得分散液。接着,边缓慢搅拌边用滴液吸管将该分散液滴加到上述测定装置本体上设置的、装满测定用电解液(“ISOTON(注册商标) II”,Beckman Coulter Inc.制造)的烧杯中,使上述测定装置本体屏幕的浓度计的读数对准在 10% 左右。接着,在上述测定装置本体上设置孔径 $X\mu\text{m}$,设定Current(孔电流)、Gain(增益)、极性(内侧电极的极性)与孔径一致的规定条件,测定体积平均粒径和体积基准的粒度分布的标准偏差。测定中,以不在烧杯内引入气泡的程度缓和搅拌,在测定10万个树脂组合物层用间隔粒子时结束测定。将体积基准的粒度分布中的算术平均粒径(体积%模式的算术平均粒径)作为树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径算出。

[0118] 树脂组合物层用间隔粒子的粒径的变动系数(CV值)通过下式由上述标准偏差(σ)和上述体积平均粒径(D)算出:

[0119] $\text{CV值}(\%) = (\sigma/D) \times 100$

[0120] [树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度及其变化率的测定方法]

[0121] 室温($23\sim 25^\circ\text{C}$)气氛下和 50°C 气氛下的树脂组合物层用间隔粒子的 10% 压缩位移时的压缩强度的测定通过使用株式会社岛津制作所制造的微小压缩试验机(“MCT-W201”)的压缩试验来进行。即,首先,将树脂组合物层用间隔粒子载置在下部加压板(SKS平板)上。接着,相对于1个下部加压板上的树脂组合物层用间隔粒子,使用直径 $50\mu\text{m}$ 的上部加压压头(金刚石制平面压头),在一定的负荷速度 1.422mN/sec 下,直至载荷达到最大载荷(试验力) 19.60mN ,在垂直方向向下施加载荷,压缩树脂组合物层用间隔粒子。作为上述上部加压压头,使用适合于树脂组合物层用间隔粒子的粒径的尺寸的压头。此处作为测定对象的实施例2和比较例2的树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径为 $15.0\mu\text{m}$,因此,这些树脂组合物层用间隔粒子的测定使用直径 $50\mu\text{m}$ 的上部加压压头。体积平均粒径为 $30.0\mu\text{m}$ 的实施例3树脂组合物层用间隔粒子的测定使用直径 $50\mu\text{m}$ 的上部加压压头。体积平均粒径为 $100.0\mu\text{m}$ 或 $101.5\mu\text{m}$ 的实施例1和比较例1的树脂组合物层用间隔粒子的测定使用直径 $500\mu\text{m}$ 的上部加压压头。

[0122] 而且,测定树脂组合物层用间隔粒子的压缩位移(压缩导致的直径的减少相对于

压缩前的直径的比例)达到10%时的负荷,通过下式由负荷 $P(N)$ 和压缩前的树脂组合物层用间隔粒子的粒径 $d(mm)$ 算出树脂组合物层用间隔粒子的10%压缩位移时的压缩强度 S_{10} :

$$[0123] \quad S_{10} = 2.8 \times P / (\pi \times d^2)$$

[0124] 在室温(23~25℃)气氛下和50℃气氛下,用上述测定方法进行10%压缩位移时的压缩强度。关于各温度条件,边更换测定10%压缩位移时的压缩强度的树脂组合物层用间隔粒子,边进行各5次测定,通过5次的测定获得的10%压缩位移时的压缩强度的平均值作为10%压缩位移时的压缩强度的测定值。

[0125] 从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率使用下式由室温气氛下的10%压缩位移时的压缩强度和50℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度算出:

$$[0126] \quad \text{变化率}(\%) = ((F_{r.t} - F_{50}) \div F_{r.t.}) \times 100$$

[0127] 在上式中, $F_{r.t}$ 表示室温下的压缩强度(MPa), F_{50} 表示50℃下的压缩强度(MPa)。

[0128] -20℃下的树脂组合物层用间隔粒子的10%压缩位移时的压缩强度的测定通过使用Fischer Instruments K.K.制造的微小硬度试验机(商品名“HM2000”)的压缩试验来进行。即,首先,将树脂组合物层用间隔粒子载置在调整至-20℃的平台上。接着,相对于1个平台上的树脂组合物层用间隔粒子,使用100 μm 四方的平面压头(金刚石制平面压头),在负荷增加模式下,在垂直方向向下施加负荷,使得经70秒达到最大负荷49.0mN,压缩树脂组合物层用间隔粒子。而且,测定树脂组合物层用间隔粒子的压缩位移(压缩导致的直径减少量相对于压缩前的直径的比例)达到10%时的负荷,通过下式由负荷 $P(N)$ 和压缩前的树脂组合物层用间隔粒子的粒径 $d(mm)$ 算出树脂组合物层用间隔粒子的10%压缩位移时的压缩强度 S_{10} :

$$[0129] \quad S_{10} = 2.8 \times P / (\pi \times d^2)$$

[0130] 从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率使用下式由-20℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度和室温气氛下的10%压缩位移时的压缩强度算出:

$$[0131] \quad \text{变化率}(\%) = ((F_{-20} - F_{r.t}) \div F_{-20}) \times 100$$

[0132] 在上式中, F_{-20} 表示-20℃下的压缩强度(MPa), $F_{r.t}$ 表示室温下的压缩强度(MPa)。

[0133] [在树脂组合物层中添加的状态下的树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度及其变化率的测定方法]

[0134] 在树脂组合物层中添加的状态下作为树脂组合物层厚度方向的10%压缩位移时的压缩负荷测定的树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度(以下适宜地称为“薄膜状态下的压缩强度”)如下使用由主剂和固化剂构成的2液型的丙烯酸树脂(丙烯酸聚氨酯树脂)作为粘结剂树脂来测定。

[0135] 首先,在离心分散用容器中,投入5.8质量份作为粘结剂树脂的2液型的丙烯酸树脂的主剂(商品名“VM-D Medium”,大日精化工业株式会社制,作为多元醇化合物之一的氯乙烯-醋酸乙烯酯-丙烯酸树脂三元共聚物)和4.2质量份作为溶剂的甲乙酮,使丙烯酸树脂的主剂溶解在甲乙酮中,获得丙烯酸树脂的主剂的溶液。此外,在该丙烯酸树脂的主剂的溶液中,添加6.0质量份树脂组合物层用间隔粒子、0.6质量份2液型的丙烯酸树脂的固化剂(商品名“VM-D固化剂”,大日精化工业株式会社制,异氰酸酯化合物),制备丙烯酸树脂溶液和树脂组合物层用间隔粒子的混合物。将投入了该混合物的离心分散用容器插入到离心脱泡机(商品名“あわとり練太郎(注册商标)”,THINKY CORPORATION制造,自转・公转混合机)

中,将上述混合搅拌3分钟,制作树脂组合物层用间隔粒子分散在丙烯酸树脂溶液中的粒子分散液。

[0136] 接着,制作作为测定对象的含有树脂组合物层用间隔粒子的试验体薄膜。即,将树脂组合物层用间隔粒子分散在丙烯酸树脂溶液中的粒子分散液滴在透明PET薄膜(商品名“OHP FILM PP2500”,Sumitomo3M Limited制造,外部尺寸:宽210mm×长297mm×厚100μm)上,通过棒涂法将上述粒子分散液涂布在丙烯酸透明薄膜上,从而在透明PET薄膜上形成厚度(湿膜厚)100μm的湿膜(粒子分散液的膜)。此后,通过使湿膜固化,制作由固化的粒子分散液的层(树脂组合物层)和透明PET薄膜的2层构成的试验体薄膜(5cm×5cm)

[0137] 其中,树脂组合物层中的树脂组合物层用间隔粒子的添加量(6.0质量份)相对于树脂组合物层的总质量12.4质量份)为48质量%。另外,树脂组合物层中没有存在树脂组合物层用间隔粒子的部分的厚度(干燥膜厚)比湿膜厚度(100μm)薄,因此,比上述树脂组合物层用间隔粒子的体积平均粒径(100μm)薄,小于90μm(小于10%压缩位移时的树脂组合物层的厚度(最大厚度))。

[0138] 接着,使用株式会社岛津制作所制造的拉伸压缩试验机(计算机测量控制式精密万能试验机,商品名“Autograph AG-X”,型号名称“AG-100kNX”)测定试验体薄膜的压缩强度。而且,对于试验台上载置的试验体薄膜,使用直径10cm的圆形的压盘,在一定的负荷速度1.422mN/sec下,在试验体薄膜的厚度方向上施加负荷,压缩试验体薄膜。而且,测定试验体薄膜的压缩位移(压缩导致的厚度的减少量相对于压缩前的厚度的比例)达到10%时的负荷(压缩负荷),将所测定的负荷作为试验体薄膜的压缩强度,即树脂组合物层用间隔粒子的薄膜状态下的压缩强度。其中,上述压盘和试料台的材质是SK材料(碳工具钢钢材)。

[0139] 对于含有树脂组合物层用间隔粒子的试验体薄膜,在-50℃气氛下、室温(23~25℃)气氛下以及50℃气氛下,用上述的测定方法测定薄膜状态下的压缩强度。关于各温度条件,更换测定了薄膜状态下的压缩强度的试验体薄膜,进行各3次测定,通过三次测定获得的薄膜状态下的压缩强度值的平均值作为薄膜状态下的压缩强度的测定值。

[0140] 作为上述压缩负荷测定的压缩强度(N),如果压缩负荷均等地施加于与压盘相对的部分的试验体薄膜,可以通过下式换算为压缩强度(MPa)。

$$[0141] \quad S=p/d^2=p/2500$$

[0142] 上式中,S表示压缩强度(MPa),p表示作为压缩负荷测定的压缩强度(N),d表示正方形的试验体薄膜的边长(mm)。

[0143] 从-50℃到50℃的温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化率使用下式由-50℃气氛下的薄膜状态下的压缩强度和50℃气氛下的薄膜状态下的压缩强度算出。

$$[0144] \quad \text{变化率(\%)}=((F_{-50}-F_{50})\div F_{-50})\times 100$$

[0145] 在上式中, F_{-50} 表示-50℃气氛下的薄膜状态下的压缩强度(N), F_{50} 表示50℃气氛下的薄膜状态下的压缩强度(N)。

[0146] [实施例1]

[0147] 将作为丙烯酸酯系单官能单体的73质量份丙烯酸正丁酯、8质量份丙烯酸甲酯和6质量份丙烯酸2-乙基己酯、作为交联性单体的13质量份乙二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制造)和作为聚合引发剂的0.2质量份2,2'-偶氮二异丁腈和0.1质量份过氧化苯甲酰混合,制备油相。另外,将作为水性介质的200质量份去离子水和作为分散剂的6.1质

量份通过复分解法生成的焦磷酸镁混合,制备水相。

[0148] 接着,使上述油相分散在上述水相中,获得分散液。此后,在设有搅拌机和温度计的聚合器中投入该分散液,在30℃气氛下的状态下,通过上述搅拌机,在搅拌转数250rpm下将上述分散液搅拌10分钟左右,制作悬浮液。此后,将聚合器的内部温度升温至50℃,将上述悬浮液持续搅拌3小时,在上述悬浮液中追加0.05质量份作为表面活性剂的十二烷基苯磺酸钠,然后将聚合器的内部温度升温至90℃(二次升温),将上述悬浮液在90℃下搅拌1.5小时,从而完成悬浮聚合反应。

[0149] 将上述悬浮液冷却之后,将该悬浮液中含有的分散剂(焦磷酸镁)通过盐酸分解。此后,通过过滤将悬浮液脱水,分离固体分,用充分的水洗涤固体分。在洗涤后的固体分中添加2.5质量份作为无机粉末的疏水性胶体硅石(NIPPON AEROSIL CO., LTD. 制造,商品名“AEROSIL(注册商标)R974”),减压干燥,获得树脂粒子。最后,通过将树脂粒子分级,调整树脂粒子的粒度,获得作为树脂组合物层用间隔粒子的树脂粒子。在树脂粒子的分级中,通过气流分级而除去具有比所需的粒径范围小的粒径的小粒子,通过筛分分级除去具有比所需的粒径范围大的粒径的大粒子。由此,获得粒径的变动系数(CV值)为10.7%、体积平均粒径为100.0μm的树脂组合物层用间隔粒子。

[0150] [实施例2]

[0151] 首先,与实施例1同样地,制备油相和水相。

[0152] 接着,通过均质混合器(PRIMIX Corporation制造的桌面式高速乳化·分散机,商品名“T.K.HOMOMIXER MARK II2.5型”),在搅拌转速4000rpm下,将上述油相和上述水相搅拌10分钟,使上述油相分散在上述水相中,获得悬浮液。此后,将该悬浮液投入到具有搅拌机和温度计的聚合器中,在50℃下将悬浮液持续搅拌3小时,进行悬浮聚合反应。此后,将0.05质量份作为表面活性剂的十二烷基苯磺酸钠追加到上述悬浮液中,将聚合器的内部温度升温至90℃(二次升温)之后,将上述悬浮液在90℃下搅拌1.5小时,完成悬浮聚合反应。

[0153] 将上述悬浮液冷却之后,通过盐酸将该悬浮液中含有的分散剂(焦磷酸镁)分解。此后,通过过滤将悬浮液脱水,分离固体分,用充分的水洗涤固体分。在洗涤后的固体分中,添加2.5质量份作为无机粉末的疏水性胶体硅石(NIPPON AEROSIL CO., LTD. 制造,商品名“AEROSIL(注册商标)R974”),减压干燥,获得树脂粒子。最后,通过将树脂粒子分级,调整树脂粒子的粒度,获得作为树脂组合物层用间隔粒子的树脂粒子。在树脂粒子的分级中,通过气流分级而除去具有比所需的粒径范围小的粒径的小粒子,通过筛分分级除去具有比所需的粒径范围大的粒径的大粒子。由此,获得粒径的变动系数(CV值)为13.0%、体积平均粒径为15.0μm的树脂组合物层用间隔粒子。

[0154] [实施例3]

[0155] 将作为丙烯酸酯系单官能单体的67质量份丙烯酸正丁酯、7质量份丙烯酸甲酯和5质量份丙烯酸2-乙基己酯、作为交联性单体的1质量份乙二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制造)和20质量份四甘醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制造,商品名“LIGHT ESTER14EG”)、以及作为聚合引发剂的0.2质量份2,2'-偶氮二异丁腈和0.1质量份过氧化苯甲酰混合,制备油相。另外,将作为水性介质的200质量份去离子水和作为分散剂的6.1质量份通过复分解法生成的焦磷酸镁混合,制备水相。

[0156] 接着,通过均质混合器(PRIMIX Corporation制造的桌面式高速乳化·分散机,商

品名“T.K.HOMOMIXER MARK II2.5型”),在搅拌转速2000rpm下,将上述油相和上述水相搅拌10分钟,使上述油相分散在上述水相中,获得悬浮液。此后,将该悬浮液投入到具有搅拌机和温度计的聚合器中,在50℃下将悬浮液持续搅拌3小时,进行悬浮聚合反应。此后,将0.05质量份作为表面活性剂的十二烷基苯磺酸钠追加到上述悬浮液中,将聚合器的内部温度升温至90℃(二次升温)之后,将上述悬浮液在90℃下搅拌1.5小时,完成悬浮聚合反应。

[0157] 将上述悬浮液冷却之后,将该悬浮液中含有的分散剂(焦磷酸镁)通过盐酸分解。此后,通过过滤将悬浮液脱水,分离固体分,用充分的水洗涤固体分。在洗涤后的固体分中添加2.5质量份作为无机粉末的疏水性胶体硅石(NIPPON AEROSIL CO., LTD. 制造,商品名“AEROSIL(注册商标)R974”),减压干燥,获得树脂粒子。最后,通过将树脂粒子分级,调整树脂粒子的粒度,获得作为树脂组合物层用间隔粒子的树脂粒子。在树脂粒子的分级中,通过气流分级而除去具有比所需的粒径范围小的粒径的小粒子,通过筛分分级除去具有比所需的粒径范围大的粒径的大粒子。由此,获得粒径的变动系数(CV值)为12.0%、体积平均粒径为30.0 μ m的树脂组合物层用间隔粒子。

[0158] [比较例1]

[0159] 将作为丙烯酸酯系单官能单体的95质量份甲基丙烯酸甲酯、作为交联性单体的5质量份乙二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制造)和作为聚合引发剂的0.2质量份2,2'-偶氮二异丁腈和0.2质量份过氧化苯甲酰混合,制备油相。另外,将作为水性介质的150质量份去离子水和作为分散剂的2.0质量份通过复分解法生成的焦磷酸镁混合,制备水相。

[0160] 接着,使上述油相分散在上述水相中,获得分散液。此后,在设有搅拌机和温度计的聚合器中投入该分散液,在30℃气氛下的状态下,通过上述搅拌机,在搅拌转数250rpm下将上述分散液搅拌10分钟左右,制作悬浮液。此后,将聚合器的内部温度升温至50℃,将上述悬浮液持续搅拌3小时,然后将聚合器的内部温度升温至105℃,将上述悬浮液在105℃下进一步搅拌1.0小时,从而完成悬浮聚合反应。

[0161] 将上述悬浮液冷却之后,通过盐酸将该悬浮液中含有的分散剂(焦磷酸镁)分解。此后,通过过滤将悬浮液脱水,分离固体分,用充分的水洗涤固体分。将洗涤后的固体分减压干燥,获得树脂粒子。最后,通过将树脂粒子分级,调整树脂粒子的粒度,获得作为树脂组合物层用间隔粒子的树脂粒子。在树脂粒子的分级中,通过气流分级而除去具有比所需的粒径范围小的粒径的小粒子,通过筛分分级除去具有比所需的粒径范围大的粒径的大粒子。由此,获得粒径的变动系数(CV值)为10.8%、体积平均粒径为101.5 μ m的树脂组合物层用间隔粒子。

[0162] [比较例2]

[0163] 将作为丙烯酸酯系单官能单体的95质量份甲基丙烯酸甲酯、作为交联性单体的5质量份乙二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社制造)、以及作为聚合引发剂的0.2质量份2,2'-偶氮二异丁腈和0.25质量份过氧化苯甲酰混合,制备油相。另外,将作为水性介质的150质量份去离子水、作为分散剂的3.0质量份通过复分解法生成的焦磷酸镁、作为表面活性剂的0.059质量份烷基硫酸钠和作为阻聚剂的0.015质量份亚硝酸钠混合,制备水相。

[0164] 接着,通过均质混合器(PRIMIX Corporation制造的桌面式高速乳化・分散机,商

品名“T.K.HOMOMIXER MARK II2.5型”),在搅拌转速4000rpm下,将上述油相和上述水相搅拌10分钟,使上述油相分散在上述水相中,获得悬浮液。此后,将该悬浮液投入到具有搅拌机和温度计的聚合器中,在50℃下将悬浮液持续搅拌3小时,进行悬浮聚合反应。此后,将0.05质量份作为表面活性剂的十二烷基苯磺酸钠和0.15质量份的将悬浮稳定剂部分分解或中和的水溶性酸性物质氨基磺酸追加到上述悬浮液中,将聚合器的内部温度升温至90℃(二次升温)之后,将上述悬浮液在105℃下搅拌1.5小时,完成悬浮聚合反应。

[0165] 将上述悬浮液冷却之后,将该悬浮液中含有的分散剂(焦磷酸镁)通过盐酸分解。此后,通过过滤将悬浮液脱水,分离固体分,用充分的水洗涤固体分。将洗涤后的固体分减压干燥,获得树脂粒子。最后,通过将树脂粒子分级,调整树脂粒子的粒度,获得作为树脂组合物层用间隔粒子的树脂粒子。在树脂粒子的分级中,通过气流分级而除去具有比所需的粒径范围小的粒径的小粒子,通过筛分分级除去具有比所需的粒径范围大的粒径的大粒子。由此,获得粒径的变动系数(CV值)为10.8%、体积平均粒径为15.0 μm 的树脂组合物层用间隔粒子。

[0166] [树脂组合物层用间隔粒子的10%压缩位移时的压缩强度的测定]

[0167] 对于体积平均粒径为15.0 μm 的实施例2和比较例2的树脂组合物层用间隔粒子的每一个,用上述测定方法测定室温(23~25℃)气氛下和50℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度及其变化率。

[0168] 测定的结果是,实施例2的树脂组合物层用间隔粒子在室温气氛下的10%压缩位移时的压缩强度为2.06MPa,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为0.48%。另外,比较例2的树脂组合物层用间隔粒子在室温气氛下的10%压缩位移时的压缩强度为27.95MPa,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为15.21%。

[0169] 因此,可以看出,实施例2的树脂组合物层用间隔粒子在室温下10%压缩位移时的压缩强度比较例2的树脂组合物层用间隔粒子低,是在0.05~10MPa的范围内,且与比较例2的树脂组合物层用间隔粒子比较,温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率被大幅抑制,为5%以下。因此认为,实施例2的树脂组合物层用间隔粒子在树脂组合物层中添加时,可以抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。

[0170] 对实施例2和比较例2的树脂组合物层用间隔粒子测定的、室温气氛下的10%压缩位移时的压缩强度(室温下的压缩强度)、50℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度(50℃下的压缩强度)、从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化量(压缩强度的变化量)和从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率(压缩强度的变化率)在表1中总结示出。

[0171] [表1]

[0172]

	室温下的压缩强度 (MPa)	50℃下的压缩强度 (MPa)	压缩强度的变化量 (MPa)	压缩强度的变化率(%)
实施例2	2.06	2.05	0.01	0.48
比较例2	27.95	23.70	4.25	15.21

[0173] [树脂组合物层用间隔粒子的-20℃下的10%压缩位移时的压缩强度的测定]

[0174] 通过上述压缩强度的测定方法,测定实施例1的树脂组合物层用间隔粒子的室温下的压缩强度,结果为0.108MPa。另外,通过上述压缩强度的测定方法,测定实施例3的树脂组合物层用间隔粒子的室温下的压缩强度,结果为0.103MPa。通过上述压缩强度的测定方法,测定比较例1的树脂组合物层用间隔粒子的室温下的压缩强度,结果为27.35MPa。用上述测定方法测定实施例1、3和比较例1的树脂组合物层用间隔粒子各自的-20℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度,算出从-20℃到室温的温度变化导致的压缩强度的变化率。

[0175] 测定的结果是,实施例1的树脂组合物层用间隔粒子在-20℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度为0.147MPa,从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为26.5%。实施例3的树脂组合物层用间隔粒子在-20℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度为0.113MPa,从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为8.8%。另外,比较例1的树脂组合物层用间隔粒子在-20℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度为46.23MPa,从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为40.8%。

[0176] 因此,可以看出,实施例1和3的树脂组合物层用间隔粒子在室温下10%压缩位移时的压缩强度比较例1的树脂组合物层用间隔粒子低,是在0.05~10MPa的范围内,且与比较例1的树脂组合物层用间隔粒子比较,温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率被大幅抑制,为30%以下。因此认为,实施例1和3的树脂组合物层用间隔粒子在树脂组合物层中添加时,可以抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。

[0177] 对实施例1、3和比较例1的树脂组合物层用间隔粒子测定的、-20℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度(-20℃下的压缩强度)、室温气氛下的10%压缩位移时的压缩强度(室温下的压缩强度)、50℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度(50℃下的压缩强度)、从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化量(从-20℃到室温的压缩强度的变化量)和从-20℃到室温的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率(从-20℃到室温的压缩强度的变化率)在表2中总结示出。

[0178] 另外,用上述的测定方法测定实施例1和比较例1的树脂组合物层用间隔粒子各自的50℃气氛下10%压缩位移时的压缩强度,算出从室温到50℃的温度变化导致的压缩强度的变化率。

[0179] 测定的结果是,实施例1的树脂组合物层用间隔粒子在50℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度为0.103MPa,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为4.6%。另外,比较例1的树脂组合物层用间隔粒子在50℃气氛下的10%压缩位移时

的压缩强度为20.20MPa,从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化率为26.1%。

[0180] 因此,可以看出,与比较例1的树脂组合物层用间隔粒子比较,实施例1的树脂组合物层用间隔粒子因从室温到50℃的温度变化倒装的10%压缩位移时的压缩强度的变化率被大幅抑制,为5%以下。因此认为,实施例1的树脂组合物层用间隔粒子在树脂组合物层中添加时,可抑制温度变化导致的树脂组合物层的特性变化。

[0181] 对实施例1和比较例1的树脂组合物层用间隔粒子测定的、50℃气氛下的10%压缩位移时的压缩强度(50℃下的压缩强度)以及从室温到50℃的温度变化导致的10%压缩位移时的压缩强度的变化量(从室温到50℃的压缩强度的变化率)在表2中总结示出。

[0182] 表2

[0183]

	-20℃下的 压缩 强度 (MPa)	室温下的 压缩 强度 (MPa)	50℃下的 压缩 强度 (MPa)	从-20℃ 到室温 的压缩 强度的 变化量 (MPa)	从-20℃ 到室温 的压缩 强度的 变化率 (%)	从室温 到50℃ 的压缩 强度的 变化率 (%)
实施例1	0.147	0.108	0.103	0.039	26.5	4.6
实施例3	0.113	0.103	-	0.010	8.8	-
比较例1	46.23	27.35	20.20	18.88	40.8	26.1

[0184] [树脂组合物层用间隔粒子的K值的测定]

[0185] 对于实施例1和2的树脂组合物层用间隔粒子和比较例2的树脂组合物层用间隔粒子,在室温气氛下实施与上述压缩强度的测定方法同样的压缩试验,测定树脂组合物用间隔粒子的10%压缩变形时的负荷值F(kgf)、树脂组合物层用间隔粒子的10%压缩变形时的压缩位移S(mm)、树脂组合物层用间隔粒子的半径R(mm)。而且,通过下式由这些F、S和R算出专利文献4~8中规定的K值:

$$[0186] \quad K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

[0187] 结果,实施例1的树脂组合物层用间隔粒子的K值为11.44MPa(N/mm²),实施例2的树脂组合物层用间隔粒子的K值为186.6MPa(N/mm²),比较例1的树脂组合物层用间隔粒子的K值为2939MPa(N/mm²),比较例2的树脂组合物层用间隔粒子的K值为2960MPa(N/mm²)。因此,实施例1和实施例2的树脂组合物层用间隔粒子的K值显著低于比较例1和比较例2的树脂组合物层用间隔粒子的K值,另外,显著低于专利文献4~8中规定的K值的数值范围(980~4900N/mm²)。这是因为,实施例1和实施例2的树脂组合物层用间隔粒子具有比比较例1和比较例2的树脂组合物层用间隔粒子和专利文献4~8的树脂组合物层用间隔粒子显著更低的压缩强度。

[0188] [薄膜状态下的树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度及其变化率的测定]

[0189] 用上述的测定方法,测定实施例1和比较例1的树脂组合物层用间隔粒子各自在-50℃气氛下、室温(23~25℃)气氛下和50℃气氛下薄膜状态下的压缩强度及其变化率。

[0190] 另外,作为空白试验用的试验体薄膜,制作不含树脂组合物层用间隔粒子而仅仅由丙烯酸树脂形成的试验体薄膜。即,除了不使用树脂组合物层用间隔粒子以外,与上述薄膜状态下的树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度的测定方法中的粒子分散液的制作方法同样地,制作丙烯酸树脂溶液。接着,除了使用上述丙烯酸树脂溶液代替含有树脂组合物层用间隔粒子的粒子分散液以外,与上述薄膜状态下的树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度的测定方法同样地,制作空白试验用的试验体薄膜,将空白试验用的试验体薄膜的厚度方向的10%压缩位移时的负荷作为压缩强度来测定,算出从-50℃到50℃的温度变化导致的压缩强度的变化率。

[0191] 测定的结果是,实施例1的树脂组合物层用间隔粒子在室温气氛下的薄膜状态下的压缩强度为0.367N(1.47×10^{-4} MPa),从-50℃到50℃的温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化率为7.5%。另外,比较例1的树脂组合物层用间隔粒子在室温气氛下的薄膜状态下的压缩强度为1.334N(5.34×10^{-4} MPa),从-50℃到50℃的温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化率为37.8%。因此,可以看出,实施例1的树脂组合物层用间隔粒子的薄膜状态下的室温压缩强度比较例1的树脂组合物层用间隔粒子低,是在 $0.01 \sim 2$ N($4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ MPa)的范围内,且与比较例1的树脂组合物层用间隔粒子相比,温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化率被大幅抑制,为15%以下。

[0192] 另外,空白试验用的试验体薄膜的温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化率显著高于实施例1的树脂组合物层用间隔粒子的温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化率,因此,可以看出,树脂组合物层用间隔粒子的薄膜状态下的压缩强度基本上取决于树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度,基本上不受树脂组合物层用间隔粒子以外的、构成树脂组合物层的成分(丙烯酸树脂)的压缩强度所左右。另外,树脂组合物层用间隔粒子的压缩强度明显低于透明PET薄膜的压缩强度,因此,认为树脂组合物层用间隔粒子的薄膜状态下的压缩强度不受透明PET薄膜的压缩强度影响。

[0193] 另外,分别将比较例1的树脂组合物层用间隔粒子和实施例1的树脂组合物层用间隔粒子添加到压力传感器的树脂组合物层中,制作压力传感器,测定温度导致的压力传感器的灵敏度的变化。结果,使用比较例1的树脂组合物层用间隔粒子的压力传感器显示了灵敏度根据温度而变化很大的特性,与此相反,使用实施例1的树脂组合物层用间隔粒子的压力传感器显示了温度引起的灵敏度变化很小的特性。

[0194] 对实施例1和比较例1的树脂组合物层用间隔粒子、空白试验用的试验体薄膜(空白)测定的、-50℃气氛下的薄膜状态下的压缩强度(-50℃下的压缩强度)、室温气氛下的薄膜状态下的压缩强度(室温下的压缩强度)、50℃气氛下的薄膜状态下的压缩强度(50℃下的压缩强度)、从-50℃到50℃的温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化量(压缩强度的变化量)和从-50℃到50℃的温度变化导致的薄膜状态下的压缩强度的变化率(压缩强度的变化率)在表3中总结示出。

[0195] [表3]

[0196]

	-50℃ 下 的 压 缩 强度	室 温 下 的 压 缩 强度	50℃ 下 的 压 缩 强度	压 缩 强 度 的 变 化 量	压 缩 强 度 的 变 化 率
实施例 1	0.375N	0.367N	0.347N	0.028N	7.5%
比较例 1	1.604N	1.334N	0.997N	0.607N	37.8%
空白	2.142N	1.814N	1.520N	0.622N	29.0%

[0197] 本发明在不偏离其精神或主要特征的情况下能够以其他各种形式来实施。因此，上述实施例在所有方面均不过是例示，不做限定性解释。本发明的范围通过权利要求的范围来界定，不受说明书本文的任何限制。此外，属于权利要求范围的均等范围的变型或变更全部是在本发明的范围内。

[0198] 另外，本申请要求基于2011年9月27日向日本提出的特愿2011-210817的优先权。由此，其全部内容被并入到本申请中。