



(10) 申请公布号 CN 116829670 A

(43) 申请公布日 2023.09.29

(21) 申请号 202280014119.7

(22) 申请日 2022.02.10

(30) 优先权数据

2021-030674 2021.02.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/005346 2022.02.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/181355 JA 2022.09.01

(71) 申请人 大塚化学株式会社

地址 日本大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

申请人 东山薄膜株式会社

(72) 发明人 石原正规

(74) 专利代理机构 宁波知坤专利代理事务所

(特殊普通合伙) 33312

专利代理师 邹艳霜

(51) Int.Cl.

G09J 133/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书28页 附图1页

(54) 发明名称

柔性显示器用粘合组合物、粘合材料和粘合片

(57) 摘要

技术问题:提供一种粘合组合物,其能够形成具有适于作为粘合材料(粘合层)的粘合力、柔软性优异且具有优异复原性的粘合材料(粘合层)。技术方案:一种柔性显示器用粘合组合物,其特征在于,含有多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分和交联剂,作为所述(甲基)丙烯酸系共聚物成分,至少含有(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分,所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(Mw/Mn)为3.0以下,所述(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(Mw/Mn)大于3.0,所述交联剂具有与所述第一反应性基反应的所述第二反应性基,所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%。

1. 一种柔性显示器用粘合组合物,其用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件,其特征在于,

含有多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分和交联剂,

作为所述(甲基)丙烯酸系共聚物成分,至少含有(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分,

所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布 M_w/M_n 为3.0以下,

所述(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布 M_w/M_n 大于3.0,

所述交联剂具有与所述第一反应性基反应的所述第二反应性基,

所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%。

2. 根据权利要求1所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分的重均分子量为10万~300万。

3. 根据权利要求1或2所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分的重均分子量为10万以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分的重均分子量为80万以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述交联剂为异氰酸酯系交联剂和/或环氧系交联剂。

6. 根据权利要求5所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述异氰酸酯系交联剂为选自脂肪族二异氰酸酯化合物、脂肪族二异氰酸酯化合物与脂肪族二元醇化合物的加成产物、脂肪族二异氰酸酯化合物的加合物、脂肪族二异氰酸酯化合物的缩二脲产物和脂肪族二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯产物中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述环氧系交联剂为选自脂肪族环氧化合物、脂环式环氧化合物、芳香族环氧化合物和杂环式环氧化合物中的至少一种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述第一反应性基为羟基和/或羧基。

9. 一种柔性显示器用粘合材料,其用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件,其特征在于,所述粘合材料为权利要求1~8中任一项所述的粘合组合物的固化物。

10. 根据权利要求9所述的柔性显示器用粘合材料,其中,所述固化物的凝胶分率为50质量%以上。

11. 一种柔性显示器用粘合片,其具有用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件的粘合层和贴附在所述粘合层的至少一个表面上的柔性片部件,其特征在于,所述粘合层由权利要求9或10所述的粘合材料形成。

12. 根据权利要求11所述的柔性显示器用粘合片,其中,所述粘合片具有贴附在所述粘合层的一个表面上的第一柔性片部件和贴附在所述粘合层的另一个表面上的第二柔性片部件,

所述第一柔性片部件为第一剥离片,所述第二柔性片部件为第二剥离片,
所述第一剥离片和第二剥离片以各自的剥离面与粘合层相接的方式进行贴附。

13. 一种柔性层叠部件,其具备:第一柔性部件、第二柔性部件和将所述第一柔性部件与所述第二柔性部件相互贴合的粘合层,其特征在于,所述粘合层由权利要求9或10所述的粘合材料构成。

14. 根据权利要求13所述的柔性层叠部件,其中,所述第一柔性部件和所述第二柔性部件中的至少一个为显示元件。

15. 一种柔性显示器,其特征在于,其具备权利要求13或14所述的柔性层叠部件。

16. 一种(甲基)丙烯酸系共聚物混合物,其用于柔性显示器用粘合组合物,其特征在于,

至少含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分,

所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布 M_w/M_n 为3.0以下,

所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布 M_w/M_n 大于3.0,

所述第一反应性基为羟基和/或羧基,

所述(甲基)丙烯酸系共聚物混合物中的所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%。

柔性显示器用粘合组合物、粘合材料和粘合片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于柔性显示器的粘合组合物,具体涉及一种形成用于贴合一个弯曲性部件与另一个弯曲性部件的粘合材料的粘合组合物。

背景技术

[0002] 电视、移动电话、智能手机等各种显示器或触摸屏等中,构成这些显示器或触摸屏等的部件之间的接合一般使用粘合材料。粘合材料例如以在支撑基材上具有粘合层的有基材粘合片或以没有支撑基材的无基材粘合片的方式提供,将部件之间贴合在一起。

[0003] 近年来,在液晶显示装置或有机电致发光(有机EL)显示装置等图像显示装置中反复弯曲使用的柔性显示器受到关注。柔性显示器有可折叠的折叠式显示器、可卷成筒状等的卷轴式显示器等,有望用于智能手机、平板终端等移动终端、可收纳的固定型显示器等用途。

[0004] 作为这样的柔性显示器中贴合构成反复弯曲伸展部件的弯曲性部件与另一个弯曲性部件的粘合材料,例如,专利文献1中公开了一种将粘合层的一个表面与另一个表面相互反向位移1000%时开始60秒后的剪切应力相对于所述位移1000%时的最大剪切应力的比例和凝胶分率控制在规定范围的反复弯曲装置用粘合材料(参考专利文献1的权利要求1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特开2019-108498号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 反复弯曲具有以往粘合层的柔性显示器时,粘合层不能从弯曲状态充分恢复到原状态。因此,如果反复进行柔性显示器的弯曲,则可能在弯曲部位处粘合层与弯曲性部件的界面上发生浮起或剥离等,或者发生弯曲部位起皱而被看出等外观不良。

[0010] 本发明鉴于上述情形而作,其目的在于提供一种粘合组合物,其能够形成具有适于作为粘合材料(粘合层)的粘合力、柔软性优异且具有优异复原性的粘合材料(粘合层)。

[0011] 用于解决技术问题的方案

[0012] 能够解决上述技术问题的本发明的柔性显示器用粘合组合物是用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件的柔性显示器用粘合组合物,其特征在于,含有多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分和交联剂,作为所述(甲基)丙烯酸系共聚物成分,至少含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分,所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(Mw/Mn)为3.0以下,所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(Mw/Mn)大于3.0,所述交联剂具有与所述第一反应性基反应的所述第二反应性基,所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A)

(甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%。

[0013] 发明效果

[0014] 如果使用本发明的柔性显示器用粘合组合物,能够形成具有适于作为粘合材料(粘合层)的粘合力且柔软性和复原性优异的粘合材料(粘合层)。因此,通过使用本发明的柔性显示器用粘合组合物,能够制备一种柔性显示器,其即使反复弯曲,也不会弯曲部位处粘合层与弯曲性部件的界面上发生浮起或剥离等,能够抑制裂纹或起皱等外观不良的发生。

附图说明

[0015] 图1是本发明的粘合片的一个例子的截面示意图。

[0016] 图2是本发明的弯曲性层叠部件的一个例子的截面示意图。

[0017] 符号说明

[0018] 10:粘合片、12:粘合层、14:第一柔性片部件、16:第二柔性片部件、20:柔性层叠部件、22:第一柔性部件、24:第二柔性部件

具体实施方式

[0019] 下面对实施了本发明优选方式的一个例子进行说明。但下述的实施方式仅仅是举例而已。本发明不受下述实施方式的任何限制。

[0020] 本发明中,“(甲基)丙烯酸基”是指“丙烯酸基和甲基丙烯酸基中的至少一个”。“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一个”。“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少一个”。“乙烯基单体”是指在分子中具有可进行自由基聚合的碳-碳双键的单体。“来自乙烯基单体的结构单元”是指乙烯基单体的可进行自由基聚合的碳-碳双键发生聚合形成了碳-碳单键的结构单元。“来自(甲基)丙烯酸酯的结构单元”是指(甲基)丙烯酸酯的可进行自由基聚合的碳-碳双键发生聚合形成了碳-碳单键的结构单元。“来自(甲基)丙烯酸基单体的结构单元”是指(甲基)丙烯酸基单体的可进行自由基聚合的碳-碳双键发生聚合形成了碳-碳单键的结构单元。

[0021] [柔性显示器用粘合组合物]

[0022] 本发明的柔性显示器用粘合组合物(下面有时简称为“粘合组合物”)是用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件的柔性显示器用粘合组合物。所述粘合组合物含有多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分和交联剂。

[0023] ((甲基)丙烯酸系共聚物成分)

[0024] 所述粘合组合物至少含有(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分(下面有时简称为“(A)聚合物成分”)和(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分(下面有时简称为“(B)聚合物成分”)作为(甲基)丙烯酸系共聚物成分。有时将含有多个所述(甲基)丙烯酸系共聚物成分的混合物称为(甲基)丙烯酸系共聚物混合物。所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(Mw/Mn)为3.0以下。所述(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(Mw/Mn)大于3.0。此外,所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%。通过以规定量含有这些(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分,能够形成柔软且具有优异

复原性的粘合材料,还能够制成具有适于作为粘合材料的粘合力的粘合材料。

[0025] (A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分)

[0026] 所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分只要是以来自(甲基)丙烯酸基单体的结构单元作为主要成分(50质量%以上)的共聚物即可。所述(A)聚合物成分可为一种,也可两种以上。此外,所述(A)聚合物成分也可含有来自(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体的结构单元。所述(A)聚合物成分中的来自(甲基)丙烯酸基单体的结构单元的含有率,在聚合物成分100质量%中,优选80质量%以上,更优选90质量%以上。予以说明,所述(A)聚合物成分也可仅由来自(甲基)丙烯酸基单体的结构单元构成。

[0027] 所述(A)聚合物成分优选(甲基)丙烯酸酯系共聚物。(甲基)丙烯酸酯系共聚物只要是以来自(甲基)丙烯酸酯的结构单元作为主要成分(50质量%以上)的共聚物即可,也可含有来自(甲基)丙烯酸酯以外的乙烯基单体的结构单元。所述(甲基)丙烯酸酯是指(甲基)丙烯酸所具有的羧基的氢原子被有机基取代的酯化合物。所述(A)聚合物成分中的来自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的含有率,在聚合物成分100质量%中,优选80质量%以上,更优选90质量%以上。

[0028] 所述(A)聚合物成分具有第一反应性基。所述第一反应性基是指与后述的交联剂所具有的第二反应性基具有高反应性的官能团。可形成所述第一反应性基的官能团,可列举具有反应性的官能团。所述第一反应性基,可列举羟基、羧基、环氧基等,优选羟基和/或羧基,更优选羟基或羧基。

[0029] 所述(A)聚合物成分的第一反应性基量优选0.002mmol/g以上,更优选0.006mmol/g以上,进一步优选0.01mmol/g以上,优选0.8mmol/g以下,更优选0.6mmol/g以下,进一步优选0.5mmol/g以下,特别优选0.2mmol/g以下,最优选0.1mmol/g以下。第一反应性基量如果为0.002mmol/g以上,则形成的粘合材料适当地交联而体现适宜的复原率,如果为0.8mmol/g以下,则形成的粘合材料的交联点间距离充分长而柔软性优异。

[0030] 所述(A)聚合物成分在羟基为第一反应性基的情况下,优选进一步具有羧基作为第一反应性基以外的官能团。该情况下,所述(A)共聚物的羧基量优选0.08mmol/g以上,更优选0.16mmol/g以上,进一步优选0.32mmol/g以上,优选1.3mmol/g以下,更优选0.8mmol/g以下,进一步优选0.6mmol/g以下。

[0031] 此外,羟基为第一反应性基且所述(A)聚合物成分同时具有羧基和羟基的情况下,单位质量的(A)聚合物成分的羧基与羟基的摩尔比(羧基/羟基)优选4以上,更优选8以上,进一步优选16以上,优选60以下,更优选40以下,进一步优选30以下。摩尔比(羧基/羟基)如果在上述范围内,则成为具有高复原性且粘合力与柔软性的平衡性适宜的粘合层。

[0032] 所述(A)聚合物成分在羧基为第一反应性基的情况下,优选进一步具有羟基作为第一反应性基以外的官能团。该情况下,所述(A)聚合物成分的羟基量优选0.01mmol/g以上,更优选0.02mmol/g以上,进一步优选0.04mmol/g以上,优选0.25mmol/g以下,更优选0.20mmol/g以下,进一步优选0.15mmol/g以下。

[0033] 此外,羧基为第一反应性基且所述(A)聚合物成分同时具有羧基和羟基的情况下,单位质量的(A)聚合物成分的羧基与羟基的摩尔比(羧基/羟基)优选3.0以上,更优选3.5以上,进一步优选4.0以上,优选30以下,更优选25以下,进一步优选20以下。摩尔比(羧基/羟基)如果在上述范围内,则成为具有高复原性且粘合力与柔软性的平衡性适宜的粘合层。

[0034] 所述(A)聚合物成分可为无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物中的任一种,优选无规共聚物。

[0035] 所述(A)聚合物成分的重均分子量(Mw)优选10万以上,更优选20万以上,进一步优选60万以上,特别优选大于80万,优选300万以下,更优选250万以下,进一步优选230万以下。所述(A)聚合物成分的Mw如果为10万以上,则凝聚力提高而形成的粘合材料的耐热性提高,如果为300万以下,则粘合组合物的涂布作业性更好。重均分子量(Mw)的测定方法将后述。

[0036] 所述(A)聚合物成分的分子量分布(Mw/Mn)为3.0以下,优选2.5以下,更优选2.2以下,进一步优选1.8以下。Mw/Mn越小,分子量分布的幅度越窄,成为分子量越均匀的共聚物,其值为1.0时,分子量分布的幅度最窄。Mw/Mn如果为3.0以下,则与设计的共聚物的分子量相比,分子量小的共聚物和分子量大的共聚物含量低,可得到耐弯曲性优异的粘合材料。予以说明,本发明中,分子量分布(Mw/Mn)是指由(重均分子量(Mw))/(数均分子量(Mn))计算得到的值,Mw和Mn的测定方法将后述。

[0037] 所述(A)聚合物成分的玻璃化转变温度(Tg)优选-70℃以上,更优选-60℃以上,优选0℃以下,更优选-10℃以下,进一步优选-20℃以下。Tg如果为-70℃以上,则赋予粘合材料以充分的凝聚力,形成的粘合材料的耐久性提高,如果为0℃以下,则形成的粘合材料对被粘物的密合性提高,低温下剥离等被抑制,耐久性提高。

[0038] 所述聚合物成分的Tg是指由下述FOX公式(数学式(1))计算得到的值。数学式(1)中,Tg表示共聚物的玻璃化转变温度(℃)。Tgi表示乙烯基单体i形成均聚物时的玻璃化转变温度(℃)。Wi表示形成共聚物的总乙烯基单体中的乙烯基单体i的质量比率, $\sum Wi = 1$ 。i为1~n的自然数。

$$[0039] \quad \frac{1}{Tg + 273} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Wi}{Tgi + 273} \right) \cdot \dots \cdot (1)$$

[0040] 所述(A)聚合物成分优选含有重均分子量为100万以上的聚合物成分((A1)聚合物成分)和重均分子量小于100万的聚合物成分((A2)聚合物成分)。通过含有所述聚合物成分(A1)和聚合物成分(A2),能够形成更柔软的粘合材料。

[0041] 所述(A1)聚合物成分的重均分子量(Mw)优选100万以上,更优选130万以上,进一步优选150万以上,优选300万以下,更优选250万以下,进一步优选230万以下。所述(A1)聚合物成分的分子量分布(Mw/Mn)为3.0以下,优选2.5以下,更优选2.2以下,进一步优选1.8以下。

[0042] 所述(A2)聚合物成分的重均分子量(Mw)优选10万以上,更优选20万以上,进一步优选60万以上,特别优选大于80万,优选小于100万,更优选95万以下,进一步优选90万以下。所述(A2)聚合物成分的分子量分布(Mw/Mn)为3.0以下,优选2.5以下,更优选2.2以下,进一步优选1.8以下。

[0043] 所述(A1)聚合物成分的重均分子量(Mw1)与所述(A2)聚合物成分的重均分子量(Mw2)的比(Mw1/Mw2)优选1.5以上,更优选2.0以上,优选4.0以下,更优选3.0以下。所述比(Mw1/Mw2)如果在上述范围内,则能够形成具有优异的复原性且更加柔软的粘合材料。予以说明,含有多个(A1)聚合物成分或(A2)聚合物成分的情况下,将各成分中的最大的重均分

子量的比作为上述比 (M_w1/M_w2)。

[0044] 所述(A)聚合物成分中的(A1)聚合物成分与(A2)聚合物成分的质量比(A1/A2)优选0.1以上,更优选0.2以上,进一步优选0.3以上,优选1.0以下,更优选0.8以下,进一步优选0.6以下。质量比(A1/A2)如果在上述范围内,则能够形成具有优异的复原性且更加柔软的粘合材料。予以说明,含有多个(A1)聚合物成分或(A2)聚合物成分的情况下,将各成分中的重均分子量最大的聚合物成分的质量比作为上述比(A1/A2)。

[0045] (B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分)

[0046] 所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分只要是来自(甲基)丙烯酸基单体的结构单元作为主要成分(50质量%以上)的共聚物即可。所述(B)聚合物成分可为一种,也可为两种以上。此外,所述(B)聚合物成分也可含有来自(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体的结构单元。所述(B)聚合物成分中的来自(甲基)丙烯酸基单体的结构单元的含有率,在聚合物成分100质量%中,优选80质量%以上,更优选90质量%以上。予以说明,所述(B)聚合物成分也可仅由来自(甲基)丙烯酸基单体的结构单元构成。

[0047] 所述(B)聚合物成分优选(甲基)丙烯酸酯系共聚物。(甲基)丙烯酸酯系共聚物只要是来自(甲基)丙烯酸酯的结构单元作为主要成分(50质量%以上)的共聚物即可,也可含有来自(甲基)丙烯酸酯以外的乙烯基单体的结构单元。所述(B)聚合物成分中的来自(甲基)丙烯酸酯的结构单元的含有率,在聚合物成分100质量%中,优选80质量%以上,更优选90质量%以上。

[0048] 所述(B)聚合物成分具有第一反应性基。所述第一反应性基是指与后述的交联剂所具有的第二反应性基具有高反应性的官能团。可形成所述第一反应性基的官能团,可列举具有反应性的官能团。所述第一反应性基,优选羟基和/或羧基,更优选羟基或羧基。

[0049] 所述(B)聚合物成分的第一反应性基量优选0.002mmol/g以上,更优选0.006mmol/g以上,进一步优选0.01mmol/g以上,优选0.8mmol/g以下,更优选0.6mmol/g以下,进一步优选0.5mmol/g以下,特别优选0.2mmol/g以下,最优选0.1mmol/g以下。第一反应性基量如果为0.002mmol/g以上,则形成的粘合材料适当地交联而体现适宜的复原率,如果为0.8mmol/g以下,则形成的粘合材料的交联点间距离充分长而柔软性优异。

[0050] 所述(B)聚合物成分在羟基为第一反应性基的情况下,优选进一步具有羧基作为第一反应性基以外的官能团。该情况下,所述(B)共聚物的羧基量优选0.08mmol/g以上,更优选0.16mmol/g以上,进一步优选0.32mmol/g以上,优选1.3mmol/g以下,更优选0.8mmol/g以下,进一步优选0.6mmol/g以下。

[0051] 此外,羟基为第一反应性基且所述(B)聚合物成分同时具有羧基和羟基的情况下,单位质量的(B)聚合物成分的羧基与羟基的摩尔比(羧基/羟基)优选4以上,更优选8以上,进一步优选16以上,优选60以下,更优选40以下,进一步优选30以下。摩尔比(羧基/羟基)如果在上述范围内,则成为具有高复原性且粘合力与柔软性的平衡性适宜的粘合层。

[0052] 所述(B)聚合物成分在羧基为第一反应性基的情况下,优选进一步具有羟基作为第一反应性基以外的官能团。该情况下,所述(B)聚合物成分的羟基量优选0.01mmol/g以上,更优选0.02mmol/g以上,进一步优选0.04mmol/g以上,优选0.25mmol/g以下,更优选0.20mmol/g以下,进一步优选0.15mmol/g以下。

[0053] 此外,羧基为第一反应性基且所述(B)聚合物成分同时具有羧基和羟基的情况下,

单位质量的(B)聚合物成分的羧基与羟基的摩尔比(羧基/羟基)优选3.0以上,更优选3.5以上,进一步优选4.0以上,优选30以下,更优选25以下,进一步优选20以下。摩尔比(羧基/羟基)如果在上述范围内,则成为具有高复原性且粘合性与柔软性的平衡性适宜的粘合层。

[0054] 所述(B)聚合物成分可为无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物中的任一种,优选无规共聚物。

[0055] 所述(B)聚合物成分的重均分子量(M_w)优选10万以上,更优选20万以上,进一步优选30万以上,特别优选40万以上,优选300万以下,更优选100万以下,进一步优选80万以下。所述(B)聚合物成分的 M_w 如果为10万以上,则凝聚力提高而形成的粘合材料的耐热性提高,如果为300万以下,则粘合组合物的涂布作业性更好。重均分子量(M_w)的测定方法将后述。

[0056] 所述(B)聚合物成分的分子量分布(M_w/M_n)大于3.0,优选5.0以上,更优选7.0以上,优选12.0以下,更优选11.0以下,进一步优选10.0以下。 M_w/M_n 如果大于3.0,则能够形成粘合力 and 柔软性优异的粘合材料。

[0057] 所述(B)聚合物成分的玻璃化转变温度(T_g)优选 -70°C 以上,更优选 -60°C 以上,优选 0°C 以下,更优选 -10°C 以下,进一步优选 -20°C 以下。 T_g 如果为 -70°C 以上,则赋予粘合材料以充分的凝聚力,形成的粘合材料的耐久性提高,如果为 0°C 以下,则形成的粘合材料对被粘物的密合性提高,低温下剥离等被抑制,耐久性提高。

[0058] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分至少含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分。

[0059] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%以上,优选77质量%以上,更优选80质量%以上,为99质量%以下,优选97质量%以下,更优选95质量%以下。所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率如果为75质量%以上,则能够形成复原率优异的粘合材料,如果为99质量%以下,则能够形成粘合力 and 柔软性优异的粘合材料。

[0060] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为1质量%以上,优选3质量%以上,更优选5质量%以上,为25质量%以下,优选23质量%以下,更优选20质量%以下。所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率如果为1质量%以上,则能够形成粘合力 and 柔软性优异的粘合材料,如果为25质量%以下,则能够形成复原率优异的粘合材料。

[0061] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的总含有率优选80质量%以上,更优选90质量%以上,进一步优选95质量%以上。也优选所述(甲基)丙烯酸系共聚物成分仅含有所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分。

[0062] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A)聚合物成分与(B)聚合物成分的质量比(A/B)优选3以上,更优选4以上,进一步优选5以上,优选25以下,更优选20以下,进一步优选15以下。质量比(A/B)如果为3以上,则能够形成复原率优异的粘合材料,如果为25以下,则能够形成粘合力 and 柔软性优异的粘合材料。

[0063] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分也可含有所述(A)聚合物成分和(B)聚合物成分以外的其他聚合物成分。

[0064] 所述其他聚合物成分,例如可列举不具有第一反应性基的(甲基)丙烯酸系共聚物

成分。

[0065] 下面,对构成所述(A)聚合物成分、(B)聚合物成分和其他聚合物成分的结构单元进行说明。

[0066] 所述(A)聚合物成分和(B)聚合物成分具有第一反应性基。即,所述(A)聚合物成分和(B)聚合物成分在其结构中含有具有第一反应性基的结构单元(a-1)。所述具有第一反应性基的结构单元(a-1)可仅为一种,也可具有两种以上。所述第一反应性基可存在于来自(甲基)丙烯酸基单体(优选(甲基)丙烯酸酯单体和/或(甲基)丙烯酸)的结构单元和来自(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体的结构单元中的任一个上。即,所述具有第一反应性基的结构单元(a-1),可列举来自具有第一反应性基的(甲基)丙烯酸基单体(优选(甲基)丙烯酸酯单体和/或(甲基)丙烯酸)的结构单元、或者来自具有第一反应性基的(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体的结构单元。

[0067] 所述(A)聚合物成分中的来自具有第一反应性基的乙烯基单体的结构单元(具有第一反应性基的结构单元(a-1))的含有率,在聚合物成分100质量%中,优选0.03质量%以上,更优选0.09质量%以上,进一步优选0.15质量%以上,优选6质量%以下,更优选3质量%以下,进一步优选1质量%以下。所述(A)聚合物成分中的所述结构单元(a-1)的含有率如果在上述范围内,则能够形成对被粘物的密合性与耐久性的平衡性优异的粘合材料。予以说明,具有第一反应性基的乙烯基单体中包括:具有第一反应性基的(甲基)丙烯酸基单体和具有第一反应性基的(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体。

[0068] 所述(B)聚合物成分中的来自具有第一反应性基的乙烯基单体的结构单元(具有第一反应性基的结构单元(a-1))的含有率,在聚合物成分100质量%中,优选0.03质量%以上,更优选0.09质量%以上,进一步优选0.15质量%以上,优选6质量%以下,更优选3质量%以下,进一步优选1质量%以下。所述(B)聚合物成分中的所述结构单元(a-1)的含有率如果在上述范围内,则能够形成对被粘物的密合性与耐久性的平衡性优异的粘合材料。予以说明,具有第一反应性基的乙烯基单体中包括:具有第一反应性基的(甲基)丙烯酸基单体和具有第一反应性基的(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体。

[0069] 所述(甲基)丙烯酸基单体,可列举(b1)不具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体、(b2)具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体。这些单体可单独使用,也可两种以上合用。作为所述(b1)(甲基)丙烯酸基单体,优选(b1-1)不具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸酯单体。所述(b2)(甲基)丙烯酸基单体,可列举(b2-1)具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸。

[0070] 所述(b1)不具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体,可列举具有直链烷基的(甲基)丙烯酸酯、具有支链烷基的(甲基)丙烯酸酯、具有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯、具有聚亚烷基二醇结构单元的(甲基)丙烯酸酯、具有脂环烃基的(甲基)丙烯酸酯、具有芳香基的(甲基)丙烯酸酯、具有叔胺基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺类等。其中,优选选自具有直链烷基的(甲基)丙烯酸酯、具有支链烷基的(甲基)丙烯酸酯、具有脂环烃基的(甲基)丙烯酸酯、具有芳香基的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺类中的至少一种。

[0071] 所述具有直链烷基的(甲基)丙烯酸酯,优选具有碳原子数为1~20的直链烷基的

(甲基)丙烯酸酯,更优选具有碳原子数为1~15的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯,进一步优选具有碳原子数为8~15的直链烷基的(甲基)丙烯酸酯。所述具有直链烷基的(甲基)丙烯酸酯,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十八烷基酯等(甲基)丙烯酸直链烷基酯。

[0072] 所述具有支链烷基的(甲基)丙烯酸酯,优选具有碳原子数为3~20的支链烷基的(甲基)丙烯酸酯,更优选具有碳原子数为3~10的支链烷基的(甲基)丙烯酸酯。所述具有支链烷基的(甲基)丙烯酸酯,可列举(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯等(甲基)丙烯酸支链烷基酯。

[0073] 所述具有烷氧基的(甲基)丙烯酸酯,可列举(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯。

[0074] 所述具有聚亚烷基二醇结构单元的(甲基)丙烯酸酯,可列举聚乙二醇(聚合度=2~10)甲基醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(聚合度=2~10)乙基醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(聚合度=2~10)丙基醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(聚合度=2~10)苯基醚(甲基)丙烯酸酯等具有聚乙二醇结构单元的(甲基)丙烯酸酯;聚丙二醇(聚合度=2~10)甲基醚(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(聚合度=2~10)乙基醚(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(聚合度=2~10)丙基醚(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(聚合度=2~10)苯基醚(甲基)丙烯酸酯等具有聚丙二醇结构单元的(甲基)丙烯酸酯等。

[0075] 所述具有脂环烃基的(甲基)丙烯酸酯,可列举具有环状烷基的(甲基)丙烯酸酯、具有多环结构的(甲基)丙烯酸酯。

[0076] 所述具有环状烷基的(甲基)丙烯酸酯,优选具有碳原子数为6~12的环状烷基的(甲基)丙烯酸酯。环状烷基,可列举具有单环结构的环状烷基(例如环烷基),还可具有链状部分。具有单环结构环状烷基的(甲基)丙烯酸酯的实例,可列举(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲基环己酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯等(甲基)丙烯酸环状烷基酯。

[0077] 所述具有多环结构的(甲基)丙烯酸酯,优选具有碳原子数为6~12的多环结构的(甲基)丙烯酸酯。多环结构,可列举具有桥环结构的环状烷基(例如金刚烷基、降冰片基、异冰片基),还可具有链状部分。具有多环结构的(甲基)丙烯酸酯的实例,可列举(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(甲基)丙烯酸双环戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯等。

[0078] 所述具有芳香基的(甲基)丙烯酸酯,优选具有碳原子数为6~12的芳香基的(甲基)丙烯酸酯。芳香基,可列举芳基等,还可如烷基芳基、芳烷基、芳氧基烷基等那样具有链状部分。所述具有芳香基的(甲基)丙烯酸酯,可列举芳基直接键合在(甲基)丙烯酰氧基上的化合物、芳烷基直接键合在(甲基)丙烯酰氧基上的化合物、烷基芳基直接键合在(甲基)丙烯酰氧基上的化合物。所述芳基的碳原子数优选6~12。所述芳烷基的碳原子数优选6~12。所述烷基芳基的碳原子数优选6~12。具有芳香基的(甲基)丙烯酸酯的具体例子,可列

举(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等。

[0079] 所述具有叔胺基的(甲基)丙烯酸酯,可列举(甲基)丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯等。

[0080] 所述(甲基)丙烯酰胺类,可列举N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二异丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、N-辛基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、4-(甲基)丙烯酰吗啉等。所述(甲基)丙烯酰胺类是(甲基)丙烯酸基单体,但不包含在(甲基)丙烯酸酯单体中。

[0081] 所述(b2)具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体,可列举具有羟基的(甲基)丙烯酸基单体(优选(甲基)丙烯酸酯单体)、具有羧基的(甲基)丙烯酸基单体(优选(甲基)丙烯酸)、具有环氧基的(甲基)丙烯酸基单体(优选(甲基)丙烯酸酯单体)等。其中,优选具有羟基的(甲基)丙烯酸基单体和/或具有羧基的(甲基)丙烯酸基单体,更优选具有羟基的(甲基)丙烯酸基单体。

[0082] 所述具有羟基的(甲基)丙烯酸基单体,可列举(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸8-羟辛酯、(甲基)丙烯酸10-羟癸酯、(甲基)丙烯酸12-羟基月桂基酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯;(甲基)丙烯酸(4-羟甲基环己基)甲酯等(甲基)丙烯酸羟烷基环烷基酯;(甲基)丙烯酸羟烷基酯的己内酯加成产物等。其中,优选(甲基)丙烯酸羟烷基酯,更优选具有碳原子数为1~5的羟烷基的(甲基)丙烯酸酯。

[0083] 所述具有羧基的(甲基)丙烯酸基单体,可列举(甲基)丙烯酸羧乙基酯、(甲基)丙烯酸羧戊基酯;琥珀酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、马来酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与马来酸酐、琥珀酸酐、苯二甲酸酐等酸酐反应得到的单体(例如,琥珀酸氢2-丙烯酰氧基乙酯、琥珀酸氢2-甲基丙烯酰氧基乙酯、六氢苯二甲酸氢2-(丙烯酰氧基)乙酯、六氢苯二甲酸氢2-(甲基丙烯酰氧基乙酯)、苯二甲酸1-(2-丙烯酰氧基乙酯)、苯二甲酸1-(2-甲基丙烯酰氧基乙酯));(甲基)丙烯酸等。其中优选(甲基)丙烯酸。

[0084] 所述具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯,可列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧基环己基甲酯等。

[0085] 上述(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体,可列举(b3)不具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体、(b4)具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体。这些单体可单独使用,也可两种以上组合使用。

[0086] 所述(b3)不具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体,可列举芳香族乙烯基单体、含有杂环的乙烯基单体、羧酸乙烯酯、含有叔胺基的乙烯基单体、含有季铵盐基的乙烯基单体、乙烯基酰胺类、 α -烯烃、二烯类、卤代乙烯基单体等。

[0087] 所述芳香族乙烯基单体,可列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、2-羟甲基苯乙烯、1-乙烯基萘等。

[0088] 所述含有杂环的乙烯基单体,可列举2-乙烯基噻吩、N-甲基-2-乙烯基吡咯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶等。

[0089] 所述羧酸乙烯酯,可列举乙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等。

[0090] 所述含有叔胺基的乙烯基单体,可列举N,N-二甲基烯丙基氨等。

[0091] 所述含有季铵盐基的乙烯基单体,可列举N-甲基丙烯酰基氨基乙基-N,N,N-二甲基苄基氯化铵等。

[0092] 所述乙烯基酰胺类,可列举N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基- ϵ -己内酰胺等。

[0093] 所述 α -烯炔,可列举1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等。

[0094] 所述二烯类,可列举丁二烯、异戊二烯、4-甲基-1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯等。

[0095] 所述卤代乙烯基单体,可列举氟化乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、四氟丙烯、偏二氯乙烯、氯化乙烯、1-氯-1-氟乙烯、1,2-二氯-1,2-二氟乙烯等。

[0096] 所述(b4)具有可形成第一反应性基的官能团的(甲基)丙烯酸基单体以外的乙烯基单体,可列举具有羟基的乙烯基单体、具有羧基的乙烯基单体、含有环氧基的乙烯基单体等。

[0097] 所述具有羟基的乙烯基单体,可列举对羟基苯乙烯、烯丙醇等。

[0098] 所述具有羧基的乙烯基单体,可列举巴豆酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、桂皮酸等。

[0099] 所述含有环氧基的乙烯基单体,可列举2-烯丙基环氧乙烷、缩水甘油基乙烯基醚、3,4-环氧基环己基乙烯基醚等。

[0100] ((甲基)丙烯酸系共聚物混合物的调制)

[0101] 所述(甲基)丙烯酸系共聚物混合物例如可通过混合多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分来调制。所述(甲基)丙烯酸系共聚物通过聚合(甲基)丙烯酸基单体来获得。予以说明,聚合时,通过分次或连续投放聚合引发剂,可得到含有多个聚合物成分的聚合组合物,可将这样的聚合组合物作为多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分来使用。此外,聚合组合物或(甲基)丙烯酸系共聚物混合物中所含的聚合物成分能够通过凝胶渗透色谱法制作微分分子量分布曲线并对该曲线进行波形分离(waveform separation)来确认。

[0102] 作为聚合所述单体组合物时的聚合法,可采用自由基聚合法(free radical polymerization)和活性自由基聚合法(living radical polymerization)中的任一种。

[0103] (活性自由基聚合法(living radical polymerization))

[0104] 活性自由基聚合法在保持以往的自由基聚合法的简便性和通用性的同时,不易发生终止反应或链转移,可不受使生长末端失活的副反应的妨碍进行生长,因此容易制备分子量分布得到精密控制、组成均匀的聚合物。因此,由活性自由基聚合法制备的共聚物,其反应性官能团均匀地分布在各分子链上。活性自由基聚合法中,通过使用各单体(乙烯基单体)的混合物,可获得无规共聚物。此外,通过使构成共聚物的乙烯基单体依次反应,可获得嵌段共聚物。

[0105] 活性自由基聚合法中,根据使聚合生长末端稳定化的方法的不同,有如下方法:使用可生成氮氧自由基的化合物的方法(氮氧法:NMP法);使用铜、钕等金属络合物并以卤代

化合物为聚合引发化合物,从该聚合引发化合物活性地聚合的方法(ATRP法);使用硫系可逆链转移剂的方法(RAFT法);使用有机碲化合物的方法(TERP法);使用有机碘化物的方法(ITP法);使用碘化合物作为聚合引发化合物并使用磷化合物、氮化合物、氧化合物或烃等有机化合物作为催化剂的方法(可逆链转移催化聚合:RTCP法、可逆络合介导聚合:RCMP法)等。这些方法中,从可以使用的单体的多样性、在分子区域的分子量控制、组成均匀或者着色的观点出发,优选使用TERP法。

[0106] TERP法是指将有机碲化合物用作链转移剂使自由基聚合性化合物(乙烯基单体)聚合的方法,例如,国际公开第2004/14848号、国际公开第2004/14962号、国际公开第2004/072126号和国际公开第2004/096870号中记载的方法。

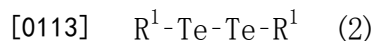
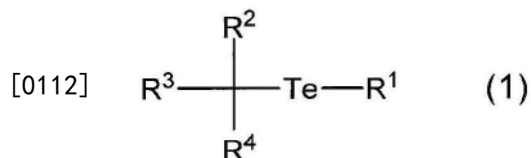
[0107] TERP法的具体聚合法,可列举下述(a)~(d)。

[0108] (a)使用式(1)表示的有机碲化合物,对乙烯基单体进行聚合的方法。

[0109] (b)使用式(1)表示的有机碲化合物与偶氮系聚合引发剂的混合物,对乙烯基单体进行聚合的方法。

[0110] (c)使用式(1)表示的有机碲化合物与式(2)表示的有机二碲化物的混合物,对乙烯基单体进行聚合的方法。

[0111] (d)使用式(1)表示的有机碲化合物、偶氮系聚合引发剂及式(2)表示的有机二碲化物的混合物,对乙烯基单体进行聚合的方法。



[0114] [式(1)中, R^1 为碳原子数1~8的烷基、芳基或芳香杂环基。 R^2 和 R^3 分别独立地为氢原子或碳原子数1~8的烷基。 R^4 为碳原子数1~8的烷基、芳基、取代芳基、芳香杂环基、烷氧基、酰基、酰胺基、氧羰基、氰基、烯丙基或炔丙基。式(2)中, R^1 表示碳原子数1~8的烷基、芳基或芳香杂环基。]

[0115] 式(1)表示的有机碲化合物,具体可列举乙基-2-甲基-2-正丁基碲基-丙酸酯、乙基-2-正丁基碲基-丙酸酯、(2-羟乙基)-2-甲基-甲基碲基-丙酸酯等、国际公开第2004/14848号、国际公开第2004/14962号、国际公开第2004/072126号和国际公开第2004/096870号中记载的有机碲化合物。式(2)表示的有机二碲化物的具体例子,可列举二甲基二碲化物、二乙基二碲化物等。偶氮系聚合引发剂只要是在通常的自由基聚合中使用的偶氮系聚合引发剂,就可无特别限制地使用。例如可列举2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)、1,1'-偶氮双(1-环己甲腈)(ACHN)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(V-70)等。

[0116] 聚合工序中,在用惰性气体置换后的容器内,根据乙烯基单体的种类,以促进反应、控制分子量和分子量分布等为目的,在乙烯基单体和式(1)表示的有机碲化合物中进一步混合偶氮系聚合引发剂和/或式(2)表示的有机二碲化合物。此时,作为惰性气体,可列举氮气、氩气、氦气等。优选氩气、氮气。所述(a)、(b)、(c)和(d)中乙烯基单体的用量根据目标共聚物的物性适当调节即可。

[0117] 聚合反应也可以在没有溶剂下进行,但也可以使用自由基聚合中通常使用的非质子性溶剂或质子性溶剂并对所述混合物进行搅拌来进行。可以使用的非质子性溶剂,例如可列举乙腈、甲乙酮、苯甲醚、苯、甲苯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙酸乙酯、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙酮、二恶烷、氯仿、四氯化碳等。此外,质子性溶剂,例如可列举水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、1-甲氧基-2-丙醇、六氟异丙醇、双丙酮醇等。溶剂可单独使用,也可合用两种以上。溶剂的用量适当调节即可,例如相对于每克乙烯基单体,优选0.01ml~50ml。反应温度、反应时间可根据得到的聚合物成分的分子量或分子量分布进行适当调节,但通常在0℃~150℃下搅拌1分钟~100小时。此时,关于压力,通常在常压下进行,但也可加压或减压。聚合反应结束后,可以通过通常的分离纯化手段,从得到的反应混合物中除去使用的溶剂、残留的乙烯基单体等,来分离目标共聚物。

[0118] 通过聚合反应得到的共聚物的生长末端是来自碲化合物的 $-TeR^1$ (式中, R^1 同上)的形态,虽然碲原子通过聚合反应结束后的空气中的操作不断失活,但有时仍会残留。由于末端残留有碲原子的共聚物发生着色或者热稳定性差,因此优选除去碲原子。除去碲原子的方法,可列举自由基还原方法;用活性炭等吸附的方法;用离子交换树脂等吸附金属的方法等,还可组合使用这些方法。予以说明,由聚合反应得到的共聚物的另一端(与生长末端相反侧的末端)为来自碲化合物的 $-CR^2R^3R^4$ (式中, R^2 、 R^3 和 R^4 与式(1)中的 R^2 、 R^3 和 R^4 相同)的形态。

[0119] (自由基聚合法(free radical polymerization))

[0120] 自由基聚合法采用以往公知的方法即可。自由基聚合中使用的聚合引发剂,可列举偶氮系聚合引发剂、过氧化物系聚合引发剂等。所述偶氮系聚合引发剂,例如可列举:2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(ADVN)、1,1'-偶氮双(1-环己烷甲腈)(ACHN)、二甲基-2,2'-偶氮双异丁酸酯(MAIB)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(ACVA)、1,1'-偶氮双(1-乙酰氧基-1-苯基乙烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁基酰胺)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(V-70)、2,2'-偶氮二(2-甲基脒基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2-氰基-2-丙基偶氮甲酰胺、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)或2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)等。

[0121] 聚合反应也可以在没有溶剂下进行,但也可以使用自由基聚合中通常使用的非质子性溶剂或质子性溶剂并对所述混合物进行搅拌来进行。可以使用的非质子性溶剂,例如可列举乙腈、苯甲醚、苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙酮、2-丁酮(甲乙酮)、二恶烷、丙二醇单甲醚乙酸酯、氯仿、四氯化碳、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、三氟甲基苯等。此外,质子性溶剂,例如可列举水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、1-甲氧基-2-丙醇、六氟异丙醇、双丙酮醇等。

[0122] 溶剂用量适当调节即可,例如相对于每克乙烯基单体,优选0.01ml以上,更优选0.05ml以上,进一步优选0.1ml以上,优选50ml以下,更优选10ml以下,进一步优选1ml以下。

[0123] 反应温度、反应时间根据得到的聚合物成分的分子量或分子量分布适当调节即可,但通常在0℃~150℃下搅拌1分钟~100小时。此时,关于压力,通常在常压下进行,但也可加压或减压。聚合反应结束后,可以通过通常的分离纯化手段,从得到的反应混合物中除

去使用的溶剂、残留的乙烯基单体等,来分离目标聚合组合物。

[0124] (交联剂)

[0125] 所述粘合组合物含有交联剂。所述交联剂是一分子中具有两个以上的与上述的(A)聚合物成分和(B)聚合物成分所具有的第一反应性基反应的第二反应性基的化合物。对所述交联剂没有特别限定,例如可列举异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、氮丙啶系交联剂、金属螯合系交联剂、三聚氰胺树脂系交联剂、尿素树脂系交联剂等。所述交联剂可单独使用一种,也可两种以上合用。其中,优选异氰酸酯系交联剂和/或环氧系交联剂。特别是从形成的粘合材料的复原率提高的方面来看,更优选异氰酸酯系交联剂或环氧系交联剂,进一步优选环氧系交联剂。

[0126] 所述交联剂一分子中所具有的第二反应性基的平均个数为2以上,更优选3以上,进一步优选4以上,特别优选5以上,优选8以下。也就是说,所述交联剂更优选一分子中具有四个以上第二反应性基的多官能的交联剂。交联剂如果为四官能以上,则粘合材料内的聚合物内的平均交联点间距离变得更长。因此,得到的粘合材料的初期应力变低,并且显示高复原率。所述交联剂的分子量优选200以上,更优选300以上,进一步优选400以上,优选1500以下,更优选1000以下,进一步优选700以下。

[0127] 交联剂的第二反应性基的含量优选1.5mmol/g以上,更优选3.0mmol/g以上,进一步优选3.7mmol/g以上,优选10mmol/g以下,更优选8mmol/g以下,进一步优选6mmol/g以下。交联剂的第二反应性基的含量如果在该范围,则交联剂的价数变低,交联点在粘合材料内均匀分布,平均交联点间距离变长。因此得到的粘合材料的初期应力变低,并且显示高复原率。

[0128] 所述(A)聚合物成分和(B)聚合物成分所具有的第一反应性基与交联剂所具有的第二反应性基的组合,例如可列举下面的组合。

[0129] 所述交联剂的第二反应性基为异氰酸酯基的情况下,作为第一反应性基,可列举羟基。

[0130] 所述交联剂的第二反应性基为环氧基的情况下,作为第一反应性基,可列举羧基。

[0131] 所述(A)聚合物成分和(B)聚合物成分所具有的第一反应性基与交联剂所具有的第二反应性基的组合优选如下组合:(1)第一反应性基为羟基、第二反应性基为异氰酸酯基的组合;(2)第一反应性基为羧基、第二反应性基为环氧基的组合。

[0132] (异氰酸酯系交联剂)

[0133] 异氰酸酯系交联剂是一分子中具有两个以上异氰酸酯基(包括将异氰酸酯基通过阻封剂或多聚化等进行临时保护的异氰酸酯再生型官能团)作为第二反应性基的化合物。所述异氰酸酯系交联剂可单独使用,也可两种以上合用。

[0134] 异氰酸酯系交联剂,可列举脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳香族多异氰酸酯以及这些多异氰酸酯与各种多元醇的加成产物、用异氰脲酸酯键、缩二脲键、脲基甲酸酯键等多官能化的多异氰酸酯等。具体可列举:一分子中具有两个异氰酸酯基(包括将异氰酸酯基通过阻封剂或多聚化等进行临时保护的异氰酸酯再生型官能团)的化合物(二官能异氰酸酯系交联剂)、一分子中具有三个异氰酸酯基(包括将异氰酸酯基通过阻封剂或多聚化等进行临时保护的异氰酸酯再生型官能团)的化合物(三官能异氰酸酯系交联剂)、一分子中具有六个异氰酸酯基(包括将异氰酸酯基通过阻封剂或多聚化等进行临时保护的异氰

酸酯再生型官能团)的化合物(六官能异氰酸酯系交联剂)等。

[0135] 二官能的异氰酸酯系交联剂,可列举脂肪族二异氰酸酯化合物、脂环族二异氰酸酯化合物、芳香族二异氰酸酯化合物等二异氰酸酯化合物,也可使用这些二异氰酸酯化合物与二元醇化合物的加成产物。二异氰酸酯化合物是指用通式“ $O=C=N-X-N=C=O$ ”(X为二价的脂肪族基、二价的脂环族基、二价的芳香族基等)表示的化合物。二元醇化合物是指用通式“ $HO-Y-OH$ ”(Y为二价的脂肪族基、二价的脂环族基、二价的芳香族基等)表示的化合物。

[0136] 脂肪族二异氰酸酯化合物,可列举亚乙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯等,其中优选碳原子数4~30的脂肪族二异氰酸酯化合物,更优选碳原子数4~10的脂肪族二异氰酸酯化合物。

[0137] 脂环族二异氰酸酯化合物,可列举异氟尔酮二异氰酸酯、环戊基二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化四甲基二甲苯二异氰酸酯等,其中优选碳原子数7~30的脂环族二异氰酸酯化合物。

[0138] 芳香族二异氰酸酯化合物,可列举苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、二苯基醚二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基丙烷二异氰酸酯等,优选碳原子数8~30的芳香族二异氰酸酯化合物。

[0139] 所述二元醇化合物,可列举2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6己二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等脂肪族二元醇化合物,其中优选碳原子数3~10的脂肪族二元醇化合物。

[0140] 所述三官能的异氰酸酯系交联剂、六官能的异氰酸酯系交联剂,可列举所述二异氰酸酯化合物的加合物、二异氰酸酯化合物的缩二脲产物、二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯产物(二异氰酸酯化合物类的环状多聚体)等。

[0141] 所述异氰酸酯系交联剂优选不具有芳香环。所述异氰酸酯系交联剂特别优选:选自脂肪族二异氰酸酯化合物和脂肪族二异氰酸酯化合物与脂肪族二元醇化合物的加成产物中的二官能异氰酸酯系交联剂;选自脂肪族二异氰酸酯化合物类的加合物、脂肪族二异氰酸酯化合物的缩二脲产物和脂肪族二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯产物中的三官能或六官能的异氰酸酯系交联剂。

[0142] (环氧系交联剂)

[0143] 环氧系交联剂是指一分子中具有两个以上作为第二反应性基的环氧基的化合物。所述环氧系交联剂可单独使用一种,也可两种以上组合使用。

[0144] 环氧系交联剂,可列举脂肪族环氧化合物、脂环式环氧化合物、芳香族环氧化合物、杂环式环氧化合物等。

[0145] 所述脂肪族环氧化合物,可列举乙烯缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚、二缩水甘油基胺、二胺缩水甘油基胺、新戊二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、山梨醇聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、甘油

三缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、己二酸二缩水甘油酯、1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷等。

[0146] 所述脂环式环氧化合物,可列举1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,6-己二醇二缩水甘油醚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺等。

[0147] 所述芳香族环氧化合物,可列举双酚A表氯醇型环氧树脂、二缩水甘油基苯胺、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二酚二缩水甘油醚、双酚-S-二缩水甘油醚等。

[0148] 所述杂环式环氧化合物,可列举三缩水甘油基-三(2-羟乙基)异氰脲酸酯、1,3,5-三-(2,3-环氧丁基)-异氰脲酸酯、1,3,5-三-(3,4-环氧丁基)-异氰脲酸酯、1,3,5-三-(4,5-环氧戊基)-异氰脲酸酯、失水山梨醇聚缩水甘油醚等。

[0149] 所述环氧系交联剂优选一分子中具有两个环氧基的化合物(二官能环氧系交联剂)、一分子中具有三个环氧基的化合物(三官能环氧系交联剂)或一分子中具有四个环氧基的化合物(四官能环氧系交联剂)。交联剂如果为二官能环氧系交联剂、三官能环氧系交联剂或四官能环氧系交联剂,则交联点在粘合材料内均匀分布,平均交联点间距离变长。因此,得到的粘合材料的初期应力变低,并且显示高复原率。

[0150] 粘合组合物优选仅含有异氰酸酯系交联剂或仅含有环氧系交联剂作为交联剂。仅含有异氰酸酯系交联剂作为交联剂的情况下,优选仅含有一分子中具有两个异氰酸酯基的二官能异氰酸酯系交联剂、一分子中具有三个异氰酸酯基的三官能异氰酸酯系交联剂或一分子中具有六个异氰酸酯基的六官能异氰酸酯系交联剂。此外,仅含有环氧系交联剂作为交联剂的情况下,优选仅含有一分子中具有两个环氧基的二官能环氧系交联剂、一分子中具有三个环氧基的三官能环氧系交联剂或一分子中具有四个环氧基的四官能环氧系交联剂。

[0151] 相对于多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,粘合组合物中的交联剂的含量优选0.01质量份以上,更优选0.05质量份以上,进一步优选0.1质量份以上,优选0.2质量份以下,更优选0.17质量份以下。交联剂的含量如果在上述范围内,则粘合力 and 复原率成为适宜的范围。

[0152] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分所具有的第一反应性基与所述交联剂所具有的第二反应性基的摩尔比(第一反应性基的摩尔量/第二反应性基的摩尔量)为1以上,优选2以上,更优选3以上,优选70以下,更优选15以下,进一步优选10以下,特别优选5以下。所述摩尔比如果为1以上,则交联剂以合适的量发生反应,第二反应性基没有剩余,体现高复原率,如果为70以下,则反应充分进行,体现高复原率。

[0153] 所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分所具有的第一反应性基与所述交联剂的配入量(摩尔量)的摩尔比(第一反应性基的摩尔量/交联剂的摩尔量)优选2以上,更优选3以上,进一步优选4以上,优选250以下,更优选18以下,进一步优选小于12,特别优选11以下,最优选8以下。所述摩尔比如果在上述范围内,则粘合力与复原率成为适宜的范围。

[0154] (其他添加剂)

[0155] 除了上述共聚物成分、交联剂以外,所述粘合组合物中还可配入其他添加剂。其他添加剂,可列举交联促进剂、交联延迟剂、增粘树脂(增粘剂)、聚合性化合物、光聚合引发剂、硅烷偶联剂、增塑剂、软化剂、剥离助剂、染料、颜料、色素、荧光增白剂、抗静电剂、润湿剂、表面活性剂、增稠剂、防霉剂、防腐剂、氧吸收剂、紫外线吸收剂、抗氧剂、近红外线吸收

剂、水溶性消光剂、香料、金属失活剂、成核剂、烷基化剂、阻燃剂、润滑剂、加工助剂等。这些可根据粘合材料的用途或使用目的适当选择配入使用。

[0156] (交联促进剂)

[0157] 可根据需要在所述粘合组合物中配入交联促进剂使用。交联促进剂,可列举有机锡化合物、螯合物等。所述交联促进剂可单独使用,也可两种以上合用。

[0158] 所述有机锡化合物,可列举二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二丁基锡等。所述螯合物是指具有两个以上配位原子的配位体形成环并与中心金属键合的络合物。

[0159] 粘合组合物中的交联促进剂的含量,相对于所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,优选0.01质量份以上,更优选0.02质量份以上,进一步优选0.04质量份以上,优选0.5质量份以下,更优选0.4质量份以下,进一步优选0.3质量份以下。通过将交联促进剂的含量设定在上述范围内,可获得优异交联促进效果。

[0160] (交联延迟剂)

[0161] 可根据需要在所述粘合组合物中配入交联延迟剂使用。所述交联延迟剂是指可在含有交联剂的粘合组合物中通过阻封交联剂所具有的官能团来抑制粘合组合物过度的粘度上升的化合物。对交联延迟剂的种类没有特别限制,例如可使用乙酰丙酮、己烷-2,4-二酮、庚烷-2,4-二酮、辛烷-2,4-二酮等 β -二酮类;乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸丙酯、乙酰乙酸丁酯、乙酰乙酸辛酯、乙酰乙酸油基酯、乙酰乙酸月桂酯、乙酰乙酸硬脂酯等 β -酮酯类;苯甲酰丙酮等。所述交联延迟剂,优选可发挥螯合剂作用的交联延迟剂,优选 β -二酮类、 β -酮酯类。

[0162] 可配入粘合组合物中的交联延迟剂的含量,相对于多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,优选0.1质量份以上,更优选0.2质量份以上,进一步优选0.5质量份以上,优选4.0质量份以下,更优选3.0质量份以下,进一步优选1.5质量份以下。通过将所述交联延迟剂的含量控制在上述范围内,可在将所述交联剂配入粘合组合物中后,抑制粘合组合物过度的粘度上升或凝胶化,可延长粘合组合物的储存稳定性(存放时间)。

[0163] (增粘树脂)

[0164] 所述粘合组合物中可根据需要配入增粘树脂(不包括上述共聚物成分)使用。对增粘树脂没有特别限定,例如可列举:松香系增粘树脂、萘系增粘树脂、酚系增粘树脂、烃系增粘树脂等。

[0165] 松香系增粘树脂,例如可列举:脂松香(gumrosin)、木松香(woodrosin)、塔尔油松香(talloilrosin)等未改性松香(生松香)和通过聚合、歧化、氢化等将这些未改性松香改性的改性松香(聚合松香、稳定化松香、歧化松香、完全氢化松香、部分氢化松香、其他化学修饰的松香等)、以及各种松香衍生物等。

[0166] 所述松香衍生物,例如可列举:通过用酸催化剂在松香类(未改性松香、改性松香)上加成酚并热聚合而得到的松香酚系树脂;用醇类酯化未改性松香而得到的松香的酯化合物(未改性松香酯)、用醇类酯化改性松香而得到的改性松香的酯化合物(聚合松香酯、稳定化松香酯、歧化松香酯、完全氢化松香酯、部分氢化松香酯等)等松香酯系树脂;用不饱和脂肪酸对未改性松香或改性松香进行改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香系树脂;用不饱和脂肪酸对松香酯系树脂进行改性而得到的不饱和脂肪酸改性松香酯系树脂;对未改性松

香、改性松香、不饱和脂肪酸改性松香系树脂或不饱和脂肪酸改性松香酯系树脂中的羧基进行还原处理而得到的松香醇系树脂；未改性松香、改性松香等松香系树脂(尤其是松香酯系树脂)的金属盐等。

[0167] 萜系增粘树脂,例如可列举: α -蒎烯聚合物、 β -蒎烯聚合物、二戊烯聚合物等萜系树脂、对这些萜系树脂进行改性(酚改性、芳香族改性、氢化改性、烃改性等)而得到的改性萜系树脂(例如萜酚系树脂、苯乙烯改性萜系树脂、芳香族改性萜系树脂、氢化萜系树脂)。

[0168] 酚系增粘树脂,例如可列举:各种酚类(例如苯酚、间甲酚、3,5-二甲酚、对烷基酚、间苯二酚)与甲醛的缩合物(例如烷基酚醛系树脂、二甲苯甲醛系树脂)、用碱催化剂使所述酚类与甲醛发生加成反应而得到的甲阶酚醛树脂、用酸催化剂使所述酚类与甲醛发生缩合反应而得到的线型酚醛树脂等。

[0169] 烃系增粘树脂(石油系增粘树脂),例如可列举:脂肪族系烃树脂[碳原子数4~5的烯烃或二烯(丁烯-1、异丁烯、戊烯-1等烯烃;丁二烯、1,3-戊二烯、异戊二烯等二烯)等脂肪烃的聚合物等]、脂肪族系环烃树脂[所谓的将“C4石油馏分”或“C5石油馏分”环化二聚化后聚合而成的脂环烃系树脂、环状二烯化合物(环戊二烯、二环戊二烯、亚乙基降冰片烯、二戊烯等)的聚合物或其氢化物、将下述的芳香烃树脂或脂肪族·芳香族系石油树脂的芳香环进行氢化而得到的脂环烃系树脂等]、芳香烃树脂[碳原子数8~10的含乙烯基的芳香烃(苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、茚、甲基茚等)的聚合物等]、脂肪族·芳香族系石油树脂(苯乙烯-烯烃系共聚物等)、脂肪族·脂环族系石油树脂、氢化烃树脂、香豆酮系树脂、香豆酮茚系树脂等。

[0170] 可配入粘合组合物中的增粘树脂的含量,相对于所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,优选5质量份以上,更优选10质量份以上,进一步优选20质量份以上,优选60质量份以下,更优选50质量份以下,进一步优选40质量份以下。通过将所述增粘树脂的含量调节在上述范围,可确保与被粘物充分的密合性。

[0171] (聚合性化合物)

[0172] 所述粘合组合物也可配入聚合性化合物。通过配入聚合性化合物并使粘合材料中的聚合性化合物聚合,能够赋予粘合材料以柔软性。

[0173] 所述聚合性化合物,可列举一分子内具有两个以上可聚合基的化合物。可聚合基,例如可列举烯属不饱和基等。予以说明,所述聚合性化合物能够单独使用或者两种以上合用。所述聚合性化合物,可列举具有两个以上(甲基)丙烯酰基的化合物,优选多官能单体、多官能低聚物。所述聚合性化合物一分子中的烯属不饱和基的数目优选两个以上,优选四个以下,更优选三个以下。

[0174] 所述具有两个以上(甲基)丙烯酰基的化合物,例如可列举:己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸乙烯基酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0175] 在所述粘合组合物中配入聚合性化合物的情况下,相对于多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,所述聚合性化合物的含量优选0.1质量份以上,更优选2.5质量份以

上,优选100质量份以下,更优选50质量份以下。

[0176] (光聚合引发剂)

[0177] 将所述聚合性化合物通过活性能量射线固化的情况下,优选在所述粘合组合物中配入光聚合引发剂。通过配入光聚合引发剂,能够使活性能量射线照射时的反应稳定。所述光聚合引发剂只要是通过光的作用产生自由基的光聚合引发剂就没有特别限定,例如可列举苯乙酮类、苯偶姻类、二苯甲酮类、噻吨酮类、酰基氧化膦类等光聚合引发剂。这些光聚合引发剂能够单独使用或者两种以上合用。此外,这些光聚合引发剂之中,从能够在分子间或分子内有效交联的方面出发,优选夺氢型的二苯甲酮类、分子内断裂型的苯乙酮类光聚合引发剂。

[0178] 在粘合组合物中配入光聚合引发剂的情况下,相对于多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,光聚合引发剂的含量优选0.01质量份以上,更优选0.1质量份以上,进一步优选0.5质量份以上,优选10质量份以下,更优选5质量份以下,进一步优选2质量份以下。所述光聚合引发剂的含量如果过少,则有固化速度下降或固化变得不充分的倾向,即便过多,固化性并不提高而有经济性下降的倾向。

[0179] 此外,所述粘合组合物也可配入所述光聚合引发剂的助剂。作为所述助剂,例如可合用三乙醇胺、三异丙醇胺、4,4'-二甲基氨基二苯甲酮(米希勒酮)、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、2-二甲基氨基乙基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸(正丁氧基)乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4-二甲基氨基苯甲酸2-乙基己酯、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等。这些助剂可单独使用,也可两种以上合用。

[0180] (硅烷偶联剂)

[0181] 所述粘合组合物中能够根据需要配入硅烷偶联剂。对所述硅烷偶联剂没有特别限制,例如可列举:3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷等含环氧基的硅烷偶联剂;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙基胺、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等含氨基的硅烷偶联剂;3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等含(甲基)丙烯酸基的硅烷偶联剂;3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等含异氰酸酯基的硅烷偶联剂等。

[0182] 相对于多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,能够配入粘合组合物中的硅烷偶联剂的含量优选0.01质量%以上,更优选0.02质量%以上,优选1质量份以下,更优选0.6质量份以下。通过将所述硅烷偶联剂的含量调节在上述范围,可提高将粘合材料应用于玻璃等亲水性被粘物的情况下在界面的耐水性。

[0183] (增塑剂)

[0184] 所述粘合组合物中也根据需要配入增塑剂。对所述增塑剂没有特别限制,例如可列举:石蜡油、加工油等油;液状聚异戊二烯、液状聚丁二烯、液状乙烯-丙烯橡胶等液状橡胶;四氢苯二甲酸、壬二酸、苯甲酸、苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸、己二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸及这些的衍生物;苯二甲酸二辛酯(DOP)、苯二甲酸二丁酯(DBP)、己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯(DINA)、琥珀酸异癸酯等。所述增塑剂可单独使用一种,也可合用两种以上。其中,优选液状橡胶。

[0185] 所述液状橡胶的重均分子量(Mw)优选5,000以上,更优选10,000以上,优选60,000万以下,更优选50,000万以下。通过将所述液状橡胶的Mw调节在上述范围,能够形成柔软性优异的粘合材料。重均分子量(Mw)的测定方法将后述。

[0186] 在所述粘合组合物中配入增塑剂的情况下,相对于多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分100质量份,增塑剂的含量优选1质量份以上,更优选5质量份以上,进一步优选10质量份以上,优选50质量份以下,更优选40质量份以下,进一步优选30质量份以下。通过将所述增塑剂的含量调节在上述范围,能够形成粘合力 and 复原性优异的粘合材料。

[0187] (粘合组合物的制备方法)

[0188] 所述粘合组合物可通过混合所述共聚物成分、交联剂以及根据需要使用的其他添加剂来制备。所述粘合剂组合物可含有来自制备共聚物成分的溶剂,还可为通过进一步添加适当溶剂而稀释为粘度适于形成粘合层的溶液。

[0189] 所述溶剂,例如可列举:己烷、庚烷等脂肪烃;甲苯、二甲苯等芳香烃;亚甲基氯、氯化乙烯等卤代烃;丙酮、甲乙酮、2-戊酮、异氟尔酮、环己酮等酮;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯;乙基溶纤剂等溶纤剂系溶剂;丙二醇单甲醚等二醇醚系溶剂等。这些溶剂可单独使用一种,也可两种以上混合使用。

[0190] 适当调节溶剂的用量以使粘合组合物成为适于涂布的粘度即可,没有特别限制,但从涂布性的观点出发,例如,溶剂的用量优选1质量%~90质量%,更优选10质量%~80质量%,进一步优选20质量%~70质量%。

[0191] (粘合组合物的用途)

[0192] 所述粘合组合物的用途优选用于形成可反复弯曲伸展使用的柔性显示器、柔性显示器中使用的粘合层(粘合材料)。

[0193] 所述可反复弯曲伸展使用的柔性显示器,例如可列举可折叠的折叠式显示器和可卷成筒状的卷轴式显示器等。柔性显示器有望应用于智能手机和平板终端等移动终端、可收纳的固定型显示器等。

[0194] [柔性显示器用粘合材料]

[0195] 本发明的柔性显示器用粘合材料是上述粘合组合物的固化物。所述粘合材料能够用作用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件的柔性显示器用粘合材料。

[0196] 所述固化物的凝胶分率优选50质量%以上,更优选60质量%以上,进一步优选大于70质量%,特别优选75质量%以上,优选100质量%以下。凝胶分率如果在上述范围,能够形成柔软性和复原性优异的粘合材料。凝胶分率能够通过粘合组合物中的交联剂的配入量、交联处理温度、交联处理时间等来控制。

[0197] [柔性显示器用粘合片]

[0198] 本发明的柔性显示器用粘合片具有用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件的粘合层和贴附在所述粘合层的至少一个表面上的柔性片部件,其特征在于,所述粘合层由上述粘合材料形成。

[0199] 所述粘合片的构成,可列举:具有粘合层和贴附在该粘合层一个表面上的第一柔性片部件的方式;具有粘合层、贴附在所述粘合层一个表面上的第一柔性片部件和贴附在所述粘合层另一个表面上的第二柔性片部件的方式。

[0200] 图1中示出了本发明的粘合片的一个例子。图1的粘合片10由粘合层12、夹持该粘合层12的第一柔性片部件14和第二柔性片部件16构成。粘合层12与第一柔性片部件14和第二柔性片部件16的具有离型性的表面相接。

[0201] (粘合层)

[0202] 粘合层由上述粘合材料形成。从充分确保与被粘物的接合性等观点出发,所述粘合层的厚度优选 $2\mu\text{m}$ 以上,更优选 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选 $10\mu\text{m}$ 以上。此外,从抑制粘合层挤出等观点出发,粘合层的厚度优选 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选 $70\mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0203] (柔性片部件)

[0204] 所述柔性片部件,可列举具有弯曲性的基材片、剥离片等。所述基材片是支撑粘合层的片部件,该片部件也可为功能性片部件。所述功能性片部件,可列举覆盖膜、屏蔽膜、偏光膜、相位差膜、光学补偿膜、辉度提高膜、扩散膜、防反射膜等。所述剥离片是将粘合层贴附在被粘物之前保护粘合层的片,将粘合层贴附在被粘物时从粘合层上剥离下来。

[0205] 一般而言,“片”在JIS的定义上是指薄的、一般其厚度比长度和宽度小的平板状制品。一般而言,“膜”是指厚度与长度和宽度相比极小的、最大厚度任意限定的薄的平板状制品,通常以成卷方式供给(日本工业规格JISK6900)。例如,就厚度而言,狭义上,有时将 $100\mu\text{m}$ 以上的称为片,将小于 $100\mu\text{m}$ 的称作膜。但片与膜并没有严格区分,本发明中语言上没有必要区分二者,因此本发明中即使称作“片”时也包括“膜”,称作“膜”时也包括“片”。

[0206] 所述柔性片部件,可列举高分子材料的片、玻璃片等。对柔性片部件的厚度没有特别限定,但从操作性优异等观点出发,优选 $2\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$,更优选 $2\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0207] 所述高分子材料,可列举:聚酰亚胺树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二酸乙二醇酯树脂等聚酯树脂;聚碳酸酯树脂;聚(甲基)丙烯酸酯树脂;聚苯乙烯树脂;聚酰胺树脂;聚丙烯腈树脂;聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚环烯烃树脂等聚烯烃树脂;聚苯硫醚树脂;氯化聚乙烯树脂;聚偏二氯乙烯树脂;聚乙烯醇树脂等。

[0208] 所述柔性片部件可由单层构成,也可由两层以上的层构成,所述单层由含有一种或两种以上的上述高分子材料的层构成,所述两层以上的层由含有一种或两种以上的上述高分子材料的层和含有一种或两种以上的与该层不同的高分子材料的层等构成。

[0209] 所述柔性片部件优选为与粘合层相接的表面上实施了离型处理的剥离片。离型处理中使用的离型剂,例如可列举硅酮系、氟系、醇酸系、不饱和聚酯系、聚烯烃系、蜡系等离型剂。

[0210] 优选所述粘合片具有贴附在所述粘合层一个表面上的第一柔性片部件和贴附在所述粘合层另一个表面上的第二柔性片部件,所述第一柔性片部件为第一剥离片,所述第二柔性片部件为第二剥离片,所述第一剥离片和第二剥离片以各自的剥离面与粘合层相接的方式贴附。予以说明,用两片剥离片夹持粘合层时,优选一个剥离片为剥离力大的重剥离型剥离片,另一个剥离片为剥离力小的轻剥离型剥离片。

[0211] (粘合片的制备)

[0212] 粘合片例如可通过如下方法制备:将上述的粘合组合物涂布在柔性片部件上,根据需要干燥加热处理进行固化,形成粘合层。

[0213] 粘合组合物的涂布,例如可采用反向凹版涂布法、直接凹版涂布法、模头涂布法、棒式涂布法、线棒涂布法、辊式涂布法、旋转涂布法、浸渍涂布法、喷雾涂布法、刮刀涂布法、

接触涂布法等各种涂布法；喷墨法；胶版印刷、丝网印刷、柔版印刷等各种印刷法。此外，涂布粘合组合物前，还可以在剥离片的表面上实施电晕处理、等离子处理、热风处理、臭氧处理、紫外线处理等表面处理。

[0214] 干燥加热工序只要能够去除粘合组合物中使用的溶剂等使其固化就没有特别限制，但优选在60℃~150℃的温度下进行20秒~300秒左右。特别地，加热温度优选100℃~130℃。

[0215] 在粘合层的一个表面上配置第一柔性片部件，在另一个表面上配置第二柔性片部件时，在第一柔性片部件上涂布粘合组合物而在第一柔性片部件上形成粘合层后，在该粘合层上贴附第二柔性片部件即可。进一步，粘合层还可根据需要进行养护。所述养护的条件，可列举例如60℃下3天~7天左右。

[0216] [柔性层叠部件]

[0217] 本发明的柔性层叠部件具备：第一柔性部件、第二柔性部件和将所述第一柔性部件和所述第二柔性部件相互贴合的粘合层，其特征在于，所述粘合层由上述粘合材料构成。由于柔性层叠部件的粘合层由上述粘合材料形成，因此即使在使柔性层叠部件反复弯曲的情况下，也可抑制弯曲部位起皱而被看出等外观不良。

[0218] 图2中示出了本发明的柔性层叠部件的一个例子。图2的柔性层叠部件20具备：第一柔性部件22、第二柔性部件24和位于所述第一柔性部件22与第二柔性部件24之间的贴合这些柔性部件的粘合层12。

[0219] 所述柔性层叠部件的构成，例如可列举：第一柔性部件和第二柔性部件二者都为弯曲性装置的构成部件的构成；第二柔性部件为弯曲性装置，第一柔性部件为贴合于所述弯曲性装置的功能性片部件的构成。所述弯曲性装置，例如可列举可折叠的折叠式显示器、可卷成筒状的卷轴式显示器。所述功能性片部件，可列举覆盖膜、屏蔽膜、偏光膜、相位差膜、光学补偿膜、辉度提高膜、扩散膜、防反射膜、透明导电膜、金属网膜、缓冲膜等。

[0220] 所述第一柔性部件和第二柔性部件是能够反复弯折(bent or curved)使用的部件。所述第一柔性部件和第二柔性部件，例如可列举柔性基板材料、功能性片部件、显示元件(有机EL组件、电子纸组件等)等。优选所述第一柔性部件和第二柔性部件中的至少一个为显示元件。所述柔性层叠部件能够用于柔性显示器。

[0221] (柔性层叠部件的制备方法)

[0222] 本发明的柔性层叠部件的制备方法没有特别限制，例如可列举如下(1)至(4)的方法。

[0223] 方法(1)：剥离贴附在粘合片的一个表面上的剥离片，将露出的粘合层贴附在第一柔性部件上后，剥离贴附在粘合片的另一个表面上的剥离片，将露出的粘合层与第二柔性部件贴附，得到柔性层叠部件。

[0224] 方法(2)：在第一柔性部件的一个表面上涂布粘合组合物，根据需要通过干燥加热处理进行固化形成粘合层后，在该粘合层上贴附剥离片的具有离型性的表面。将对剥离片进行剥离而露出的粘合层与第二柔性部件贴附，得到柔性层叠部件。

[0225] 方法(3)：在第一柔性部件的一个表面上涂布粘合组合物，根据需要通过干燥加热处理进行固化形成粘合层后，在该粘合层上贴附第二柔性部件，得到柔性层叠部件。

[0226] 方法(4)：在剥离片的具有离型性的表面上涂布粘合组合物，根据需要通过干燥加

热处理进行固化形成粘合层后,在该粘合层上贴附第一柔性部件。将对剥离片进行剥离而露出的粘合层与第二柔性部件贴附,得到柔性层叠部件。

[0227] 予以说明,在上述方法(1)至(4)的任何情形中,使用第一柔性部件和第二柔性部件的顺序可替换。

[0228] 粘合层的形成可使用与制备粘合片同样的各种涂布法或各种印刷法,干燥和固化工序中也同样。此外,还可根据需要进行养护。此外,制备柔性层叠部件时使用的剥离片,可使用与粘合片中使用的剥离片同样的剥离片。

[0229] 实施例

[0230] 下面根据具体实施例进一步详细说明本发明。本发明不受下述实施例的任何限制,在不改变其宗旨的范围内可适当变化进行实施。予以说明,根据下述方法评价聚合组合物的聚合率、聚合物成分的重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)、粘合层厚度以及粘合材料。

[0231] 予以说明,简略语的含义如下。

[0232] EHA:丙烯酸2-乙基己酯、LA:丙烯酸月桂酯、AA:丙烯酸、HBA:丙烯酸4-羟基丁酯、BTEE:乙基-2-甲基-2-正丁基碇基-丙酸酯、AIBN:偶氮双异丁腈、AcOEt:乙酸乙酯(聚合率)

[0233] 使用核磁共振(NMR)测定装置(Bruker BioSpin公司制,型号:AVANCE500(频率500MHz))测定¹H-NMR(溶剂:CDCl₃,内标:TMS)。从得到的NMR光谱求出来自单体的信号与来自聚合物的信号的积分比,计算单体的聚合率。

[0234] (重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn))

[0235] 使用高效液相色谱仪(东曹株式会社制,型号:HLC-8320GPC),进行凝胶渗透色谱(GPC)。色谱柱使用两根TSKgelSuperHZM-H(东曹株式会社制),流动相使用四氢呋喃溶液,检测器使用差示折射仪。测定条件设为:柱温40℃、样品浓度0.5mg/mL、样品注入量10μL、流速0.6mL/分钟。聚苯乙烯(分子量9,840,000、5,480,000、2,890,000、1,090,000、775,000、427,000、190,000、96,400、37,900、10,200、2,630、440)用作标准物质,制作标准曲线(校准曲线)。

[0236] 使用GPC软件(东曹株式会社制,Ecosec Peak Separation(Version 1.04)),通过高斯近似对测定的色谱图的保持时间6~11分钟进行波形分离,求出各聚合物成分的重均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、含有率。波形分离参数设定为Threshold:0.5、Smooth Width:8、start保持时间:6、end保持时间:11。

[0237] (粘合层厚度)

[0238] 使用厚度测定机(检测器产业株式会社(Tester Sangyo Co.,Ltd.)制,“TH-104”),测定粘合片整体的总厚度,从该总厚度中减去剥离片的厚度,求出粘合层的厚度。

[0239] (凝胶分率)

[0240] 测定切割成宽50mm、长120mm的金属网(400目)的质量W₂。从粘合片摘取80mg~120mg的粘合层(粘合材料),测定质量W₁。以粘合材料不脱落的方式用金属网包裹,制备试验片。将试验片放入玻璃瓶中,注入40g乙酸乙酯轻轻振荡后,常温(25℃)下静置72小时以上。静置后,从玻璃瓶中取出试验片,室温放置12小时以上,再在100℃的真空炉中干燥4小时。将干燥后的试验片冷却至室温,测定质量W₃,根据下式计算凝胶分率。

[0241] 凝胶分率(质量%) = (W₃-W₂)/W₁ × 100

[0242] (400%应变时的应力弛豫时间、400%应变后的复原率)

[0243] 用手压辊(handroller)使构成粘合片的粘合层(粘合材料)贴合层叠,制备厚度600 μm 的层叠物,将该层叠物作为试验片。使用粘弹性测定装置(安东帕公司制,MCR302),用直径8mm的平行板(用240号砂纸将接合面变粗糙)夹持样品,在25 $^{\circ}\text{C}$ 氛围下进行测定。

[0244] 测定中,在用1N的轴向力压缩试验片的状态下静置10分钟后,将轴向力变为0.05N,立刻施加剪切应力使之应变至400%。接着,在应变400%的状态下保持10分钟,测定剪切应力的变化,测定应力弛豫时间。然后,解除剪切应力(0kPa)并放置10分钟,测定经过10分钟后的最终应变,求出复原率。

[0245] 将应变变为400%后,剪切应力变为初期应力的0.368倍的时间作为应力弛豫时间。予以说明,将开始施加剪切应力起0.1秒后的剪切应力值作为初期应力。

[0246] 复原率基于下面的公式进行计算。

[0247] 复原率(%) = $\{(400 - \text{最终应变}) / 400\} \times 100$

[0248] (20kPa应力时的应变、施加20kPa应力后的复原率)

[0249] 用手压辊使构成粘合片的粘合层(粘合材料)贴合层叠,制备厚度600 μm 的层叠物,将该层叠物作为试验片。使用粘弹性测定装置(安东帕公司制,MCR302),用直径8mm的平行板(用240号砂纸将接合面变粗糙)夹持样品,在25 $^{\circ}\text{C}$ 氛围下进行测定。

[0250] 测定中,在用1N的轴向力压缩试验片的状态下静置10分钟后,将轴向力变为0.05N,施加20kPa的剪切应力进行10分钟的蠕变试验,测定经过10分钟后的应变(20kPa应变)。然后,解除剪切应力(0kPa)并放置10分钟,测定经过10分钟后的最终应变,求出复原率。予以说明,过于柔软而无法测定的样品评价为“ \times ”。

[0251] 复原率基于下面的公式进行计算。

[0252] 复原率(%) = $\{(20\text{kPa应变} - \text{最终应变}) / 20\text{kPa应变}\} \times 100$

[0253] (反复伸长试验)

[0254] 用手压辊使构成粘合片的粘合层(粘合材料)贴合层叠,制备厚度600 μm 的层叠物。将层叠物切割成宽10mm、长70mm的大小制作试验片。

[0255] 使用精密万能试验机(岛津制作所株式会社制,AUTOGRAPH(注册商标)AGX)进行试验。试验条件设为23 $^{\circ}\text{C}$ 50%的环境下、夹具间距离30mm、拉伸速度30mm/min。

[0256] 试验中,使试验片从拉伸应力为0kPa的状态伸长至拉伸应力变为50kPa后,再使试验片收缩至拉伸应力变为0kPa。反复12次该伸长和收缩,确认有无断裂。没有断裂的样品评价为“O”,有断裂的样品评价为“ \times ”。

[0257] (粘合力的测定)

[0258] 将粘合片的一个剥离片从粘合层剥离,在粘合层表面贴合聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(东洋纺ESTEL(注册商标)膜E5100:东洋纺株式会社制,厚度50 μm)的电晕处理面,切割成宽25mm、长100mm的大小,制作带基材的粘合片。根据JISZ0237(2009)的方法测定该带基材的粘合片对作为被粘物的聚酰亚胺膜或玻璃的粘合力。

[0259] 具体而言,将剥离片从粘合层剥离,使2kg的辊往复两次将粘合层面压接于聚酰亚胺膜(Kapton(注册商标)100V:东丽杜邦公司制,厚度25 μm)或白板玻璃(S9112,松浪硝子工业株式会社制,厚度1.0~1.2mm)。接着,使用岛津制作所制的精密万能试验机“AUTOGRAPH(注册商标)AGS-1kNX,50N载荷传感器”,以剥离速度300mm/min、剥离角度180 $^{\circ}$ 的条件,测定

粘合层的粘合力。

[0260] <聚合组合物的制备>

[0261] (合成例1:聚合组合物X_a)

[0262] 在带氩气导管和搅拌机的烧瓶中装入EHA(340.2g)、LA(240.0g)、AA(18.0g)、HBA(1.8g)、AIBN(26.1mg)、AcOEt(353.4g),氩气置换后,加入BTEE(105.0mg),60℃下反应24小时进行聚合。反应结束后,反应溶液中加入AcOEt,得到含有聚合组合物X_a的溶液。溶液的固体成分为26.2质量%。

[0263] (合成例2:聚合组合物X_b)

[0264] 与合成例1同样地得到了含有聚合组合物X_b的溶液。表1中示出了使用的单体、有机碲化合物、偶氮系聚合引发剂、溶剂、反应条件、聚合率。

[0265] (合成例3:聚合组合物Y_a)

[0266] 在带氩气导管和搅拌机的烧瓶中装入EHA(1334.0g)、LA(600.0g)、AA(60.0g)、HBA(6.0g)、AcOEt(1,333.3g),氩气置换后,升温至82℃,花费2小时滴加溶解在AcOEt(45g)中的AIBN(875.8mg)后,再反应4小时进行聚合。反应结束后,反应溶液中加入AcOEt,得到含有聚合组合物Y_a的溶液。溶液的固体成分为39.5质量%。

[0267] (合成例4:聚合组合物Y_b)

[0268] 与合成例3同样地得到了含有聚合组合物Y_b的溶液。表1中示出了使用的单体、偶氮系聚合引发剂、溶剂、反应条件、聚合率。

[0269] 表1中示出了各聚合组合物的聚合条件等。予以说明,聚合组合物中的各结构单元的含有率、每克聚合组合物中的官能团量、玻璃化转变温度根据聚合反应中使用的单体的装料比率和聚合率来计算。

[0270] 表1

[0271]

聚合组合物 No.		聚合组合物 Xa	聚合组合物 Xb	聚合组合物 Ya	聚合组合物 Yb	
聚合条件	乙烯基单体	种类	EHA	EHA	EHA	EHA
		用量(g)	340.2	333.0	1334.0	285.0
		种类	LA	LA	LA	LA
		用量(g)	240.0	240.0	600.0	200.0
		种类	AA	AA	AA	AA
		用量(g)	18.0	18.0	60.0	15.0
	有机碲化合物	种类	HBA	HBA	HBA	-
		用量(g)	1.8	9.0	6.0	-
	偶氮系聚合引发剂	种类	BTEE	BTEE	-	-
		用量(mg)	105.0	81.8	-	-
	溶剂	种类	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN
		用量(mg)	26.1	21.5	875.8	295.6
	溶剂	种类	AcOEt	AcOEt	AcOEt	AcOEt
		用量(g)	353.4	367.7	1378.3	409.4
	温度(℃)		60	60	82	82
反应时间(小时)		24	68	6	6	
聚合率(%)		86	94	97	97	
聚合组合物中的含有酸性基的结构单元的含有率(质量%)		3.0	3.0	3.0	3.0	
每克聚合组合物中的酸性基(mmol/g)		0.42	0.42	0.42	0.42	
聚合组合物中的含有OH基的结构单元的含有率(质量%)		0.3	1.5	0.3	0	
每克聚合组合物中的OH基(mmol/g)		0.02	0.10	0.02	0	
聚合组合物的Tg(℃)		-50	-50	-55	-50	

[0272] (聚合组合物X_a、X_b中的聚合物成分)

[0273] 对聚合组合物X_a进行凝胶渗透色谱分析,进行波形分离,结果仅确认到聚合物成

分 X_a1 。此外,对聚合组合物 X_b 进行凝胶渗透色谱分析,进行波形分离,结果仅确认到聚合物成分 X_b1 。表2示出了聚合物成分 X_a1 、 X_b1 的物性。

[0274] 表2

		聚合组合物 Xa	聚合组合物 Xb
通过波形分离确认到的聚合物成分		Xa1	Xb1
[0275] 聚合物成分的物性	重均分子量 (Mw) ($\times 10^4$)	157.5	251.6
	分子量分布 (Mw/Mn)	1.62	2.02
	含有率 (质量%)	100.0	100.0
聚合物成分中的 OH 基的有无		有	有
聚合物成分中的 COOH 基的有无		有	有

[0276] (聚合组合物 Y_a 、 Y_b 中的聚合物成分)

[0277] 对聚合组合物 Y_a 进行凝胶渗透色谱分析,进行波形分离,结果确认到聚合物成分 Y_a1 、 Y_a2 和 Y_a3 。对聚合组合物 Y_b 进行凝胶渗透色谱分析,进行波形分离,结果确认到聚合物成分 Y_b1 、 Y_b2 和 Y_b3 。表3示出了聚合物成分 $Y_a1\sim Y_a3$ 和 $Y_b1\sim Y_b3$ 的物性。

[0278] 表3

		聚合组合物 Ya			聚合组合物 Yb		
通过波形分离确认到的聚合物成分		Ya1	Ya2	Ya3	Yb1	Yb2	Yb3
[0279] 聚合物成分的物性	重均分子量 (Mw) ($\times 10^4$)	207.9	84.9	69.9	40.2	16.6	10.8
	分子量分布 (Mw/Mn)	1.24	1.65	8.71	1.22	1.69	6.25
	含有率 (质量%)	11.6	32.6	55.8	14.6	58.1	27.4
聚合物成分中的 OH 基的有无		有	有	有	无	无	无
聚合物成分中的 COOH 基的有无		有	有	有	有	有	有

[0280] <粘合组合物的制备>

[0281] (粘合组合物No.1)

[0282] 相对于合成例1中得到的聚合组合物 X_a 的溶液381.7质量份(聚合物成分100质量份),加入交联剂A(多耐德(注册商标)MHG-80B)0.154质量份和乙酸丁酯并搅拌,得到固体成分20质量%的粘合组合物No.1。粘合组合物No.1的聚合物成分 X_a1 、 Y_a1 、 Y_a2 和 Y_a3 所具有的第一反应性基为羟基,交联剂A所具有的第二反应性基为异氰酸酯基。

[0283] (粘合组合物No.2~11)

[0284] 除了将配比如表4、5所记载的那样进行变更以外,与粘合组合物No.1同样地制备了粘合组合物No.2~11。予以说明,表4、5所示的交联剂A的配入量为换算成固体成分的配入量。固体成分是指溶剂以外的成分。粘合组合物No.2~8的聚合物成分 X_a1 、 Y_a1 、 Y_a2 和 Y_a3 所具有的第一反应性基为羟基,交联剂A所具有的第二反应性基为异氰酸酯基。粘合组合物No.9~11的聚合物成分 X_b1 、 Y_b1 、 Y_b2 和 Y_b3 所具有的第一反应性基为羧基,交联剂B所具有的第二反应性基为环氧基。

[0285] <粘合片的制备>

[0286] 使用烘焙式涂布器,在第一剥离片(表面实施了离型处理的PET膜,CleanSepa(注册商标)HY-US20:东山薄膜株式会社制,厚75 μ m)的离型面上以干燥后的膜厚成为50 μ m的方式涂布粘合组合物后,使用恒温干燥器,进行60 $^{\circ}$ C下3分钟接合150 $^{\circ}$ C下3分钟的干燥。接合,在形成在第一剥离片上的粘合层上贴合第二剥离片(表面实施了离型处理的PET膜,CleanSepa(注册商标)HY-S10:东山薄膜株式会社制,厚38 μ m)的离型面后,在60 $^{\circ}$ C下熟化3

天,制备被两片剥离片夹持的粘合层。由各粘合组合物形成的粘合层(粘合材料)的评价结果如表4所示。

[0287] 表4

粘合组合物 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	
配比(固体成分质量份)	(甲基)丙烯酸系共聚物成分	100.0	87.5	75.0	50.0	25.0	15.0	-	-	
	聚合组合物 Xa	-	12.5	25.0	50.0	75.0	85.0	100.0	100.0	
	聚合组合物 Ya	-	-	-	-	-	-	-	-	
交联剂 A		0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.154	0.232	
固体成分(质量%)		20	20	22	26	29	32	35	35	
聚合物成分(质量份)	Xa1 (Mw/Mn: 1.62, Mw($\times 10^4$): 157.5、具有 OH 基)	100.0	87.5	75.0	50.0	25.0	15.0	-	-	
	Ya1 (Mw/Mn: 1.24, Mw($\times 10^4$): 207.9、具有 OH 基)	-	1.5	2.9	5.8	8.7	9.9	11.6	11.6	
	Ya2 (Mw/Mn: 1.65, Mw($\times 10^4$): 84.9、具有 OH 基)	-	4.1	8.2	16.3	24.5	27.7	32.6	32.6	
	Ya3 (Mw/Mn: 8.71, Mw($\times 10^4$): 69.9、具有 OH 基)	-	7.0	14.0	27.9	41.9	47.4	55.8	55.8	
总聚合物成分中的聚合物成分(A)的含有率(质量%)		100.0	93.0	86.0	72.1	58.2	52.6	44.2	44.2	
总聚合物成分中的聚合物成分(B)的含有率(质量%)		0.0	7.0	14.0	27.9	41.9	47.4	55.8	55.8	
摩尔比(共聚物的 OH 基/交联剂的摩尔量)		18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	12.0	
摩尔比(共聚物的 OH 基/交联剂的 NCO 基)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	
粘合材料的评价结果	凝胶分率(质量%)		88	86	82	74	68	65	60	65
	应变 400%	复原率(%)	83	85	81	78	77	75	86	88
		弛豫时间(s)	16	15	14	10	5	3	2	3
	应力 20kPa	复原率(%)	88	88	87	-	-	-	-	85
		经过 10 分钟后的应变(%)	258	341	349	×	×	×	×	718
	重复伸长试验		○	○	○	○	○	○	×	×
	粘合力(N/25mm)	被粘物: 玻璃	5.7	6.7	7.4	7.5	8.9	10.4	9.5	8.4
		被粘物: PI 膜	6.1	6.4	7.6	8.6	10.9	12.4	15.7	12.9

[0289] 表5

粘合组合物 No.		9	10	11	
配比(固体成分质量份)	(甲基)丙烯酸系共聚物成分	50.0	63.9	70.4	
	聚合组合物 Xb	50.0	36.1	29.6	
	聚合组合物 Yb	0.071	0.136	0.120	
增塑剂		0.0	27.8	40.9	
固体成分(质量%)		22	20	20	
聚合物成分(质量份)	Xb1 (Mw/Mn: 2.02, Mw($\times 10^4$): 251.6、具有 COOH 基)	50.0	63.9	70.4	
	Yb1 (Mw/Mn: 1.22, Mw($\times 10^4$): 40.2、具有 COOH 基)	7.3	5.3	4.4	
	Yb2 (Mw/Mn: 1.69, Mw($\times 10^4$): 16.6、具有 COOH 基)	29.0	21.0	17.2	
	Yb3 (Mw/Mn: 6.25, Mw($\times 10^4$): 10.8、具有 COOH 基)	13.7	9.8	8.0	
总聚合物成分中的聚合物成分(A)的含有率(质量%)		86.3	90.2	92.0	
总聚合物成分中的聚合物成分(B)的含有率(质量%)		13.7	9.8	8.0	
摩尔比(共聚物的 COOH 基/交联剂的摩尔量)		240.0	125.2	141.9	
摩尔比(共聚物的 COOH 基/交联剂的环氧基)		60.0	31.3	35.5	
粘合材料的评价结果	凝胶分率(质量%)		73	69	66
	应变 400%	复原率(%)	91	93	93
		弛豫时间(s)	31	316	127
	应力 20kPa	复原率(%)	94	88	85
		经过 10 分钟后的应变(%)	346	309	381
	重复伸长试验		○	○	○
粘合力(N/25mm)	被粘物: 玻璃	6.6	6.6	5.3	
	被粘物: PI 膜	8.8	7.6	8.4	

[0291] 交联剂A:多耐德(デュラネート)(注册商标)MHG-80B(旭化成株式会社制,异氰酸酯系交联剂(六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯产物、官能团数6、固体成分浓度80质量%、NCO量15.1质量%))

[0292] 交联剂B:TETRAD(注册商标)-C(三菱瓦斯化学株式会社制,1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、官能团数4、固体成分浓度100质量%、环氧基量9.8mmol/g)

[0293] 增塑剂:クラプレン(注册商标)LIR-410(液状异戊二烯系橡胶、重均分子量30000)

[0294] 粘合组合物No.1是粘合剂组合物含有(A)(甲基)丙烯酸系共聚物成分但不含(B)(甲基)丙烯酸系共聚物成分的情形。由该粘合组合物No.1形成的粘合材料,施加20kPa的剪切应力时的应变量小,柔软性差。此外,对玻璃的粘合力也低。

[0295] 粘合组合物No.2和3是粘合剂组合物含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分且总聚合物成分中的(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%的情形。由这些粘合组合物No.2和3形成的粘合材料,应变至400%后的复原率、施加20kPa的剪切应力时的应变量和反复伸长试验均良好。此外,对玻璃和PI膜的粘合力也均良好。

[0296] 粘合组合物No.4~8是粘合剂组合物含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分但总聚合物成分中的(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率小于75质量%的情形。其中,由粘合组合物No.4~6形成的粘合材料,应变至400%后的复原率差。此外,由粘合组合物No.7和8形成的粘合材料,在反复伸长试验中发生断裂。

[0297] 粘合组合物No.9~11是粘合剂组合物含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分且总聚合物成分中的(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%的情形。由这些粘合组合物No.9~11形成的粘合材料,应变至400%后的复原率、施加20kPa的剪切应力时的应变量和反复伸长试验均良好。此外,对玻璃和PI膜的粘合力也均良好。

[0298] 本发明包括如下实施方式。

[0299] (实施方式1)一种柔性显示器用粘合组合物,其用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件,其特征在于,含有多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分和交联剂,作为所述(甲基)丙烯酸系共聚物成分,至少含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分,所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(M_w/M_n)为3.0以下,所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布(M_w/M_n)大于3.0,所述交联剂具有与所述第一反应性基反应的所述第二反应性基,所述多个(甲基)丙烯酸系共聚物成分中的所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%。

[0300] (实施方式2)根据实施方式1所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的重均分子量为10万~300万。

[0301] (实施方式3)根据实施方式1或2所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的重均分子量为10万以上。

[0302] (实施方式4)根据实施方式1~3中任一项所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的重均分子量为80万以下。

[0303] (实施方式5)根据实施方式1~4中任一项所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述交联剂为异氰酸酯系交联剂和/或环氧系交联剂。

[0304] (实施方式6)根据实施方式5所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述异氰酸酯系交联剂为选自脂肪族二异氰酸酯化合物、脂肪族二异氰酸酯化合物与脂肪族二元醇化合物的加成产物、脂肪族二异氰酸酯化合物的加合物、脂肪族二异氰酸酯化合物的缩二脲产物和脂肪族二异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯产物中的至少一种。

[0305] (实施方式7)根据实施方式5所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,所述环氧系交联剂为选自脂肪族环氧化合物、脂环式环氧化合物、芳香族环氧化合物和杂环式环氧化合物中的至少一种。

[0306] (实施方式8)根据实施方式1~7中任一项所述的柔性显示器用粘合组合物,其中,

所述第一反应性基为羟基和/或羧基。

[0307] (实施方式9) 一种柔性显示器用粘合材料,其用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件,其特征在于,所述粘合材料为实施方式1~8中任一项所述的粘合组合物的固化物。

[0308] (实施方式10) 根据实施方式9所述的柔性显示器用粘合材料,其中,所述固化物的凝胶分率为50质量%以上。

[0309] (实施方式11) 一种柔性显示器用粘合片,其具有用于贴合构成柔性显示器的一个柔性部件与另一个柔性部件的粘合层和贴附在所述粘合层的至少一个表面上的柔性片部件,其特征在于,所述粘合层由实施方式9或10所述的粘合材料形成。

[0310] (实施方式12) 根据实施方式11所述的柔性显示器用粘合片,其中,所述粘合片具有贴附在所述粘合层的一个表面上的第一柔性片部件和贴附在所述粘合层的另一个表面上的第二柔性片部件,所述第一柔性片部件为第一剥离片,所述第二柔性片部件为第二剥离片,所述第一剥离片和所述第二剥离片以各自的剥离面与粘合层相接的方式进行贴附。

[0311] (实施方式13) 一种柔性层叠部件,其具备:第一柔性部件、第二柔性部件和将所述第一柔性部件与所述第二柔性部件相互贴合的粘合层,其特征在于,所述粘合层由实施方式9或10所述的粘合材料构成。

[0312] (实施方式14) 根据实施方式13所述的柔性层叠部件,其中,所述第一柔性部件和所述第二柔性部件中的至少一个为显示元件。

[0313] (实施方式15) 一种柔性显示器,其特征在于,其具备实施方式13或14所述的柔性层叠部件。

[0314] (实施方式16) 一种(甲基)丙烯酸系共聚物混合物,其用于柔性显示器用粘合组合物,其特征在于,至少含有(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分和(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分,所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布 M_w/M_n 为3.0以下,所述(B) (甲基)丙烯酸系共聚物成分具有第一反应性基且分子量分布 M_w/M_n 大于3.0,所述第一反应性基为羟基和/或羧基,所述(甲基)丙烯酸系共聚物混合物中的所述(A) (甲基)丙烯酸系共聚物成分的含有率为75质量%~99质量%。

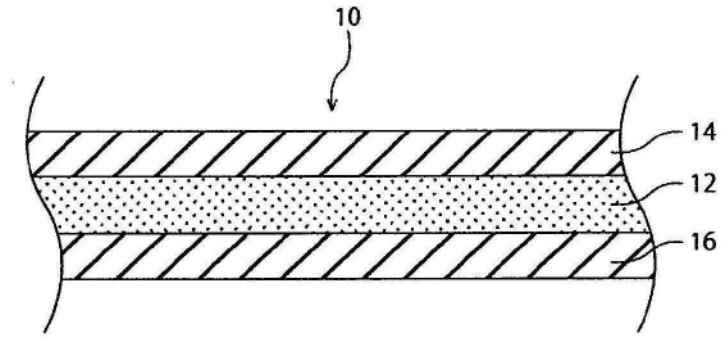


图1

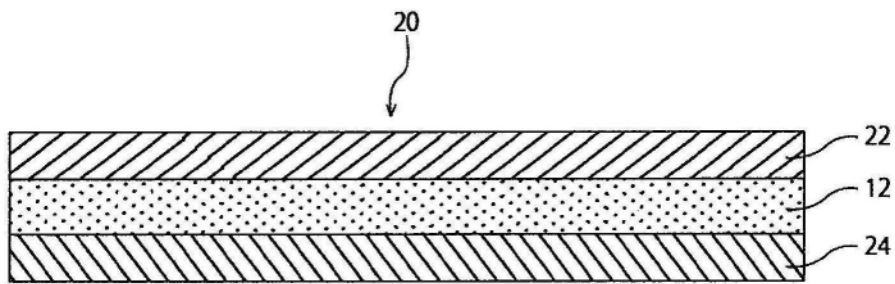


图2