



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119698450 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 25

(21) 申请号 202380062091.9

(22) 申请日 2023.11.30

(30) 优先权数据

2022-192752 2022.12.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/042945 2023.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/117223 JA 2024.06.06

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 河田晋治 增山义和 奥原千春

石立凉马 木田拓身 绪方雄大

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.

C09J 7/38 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

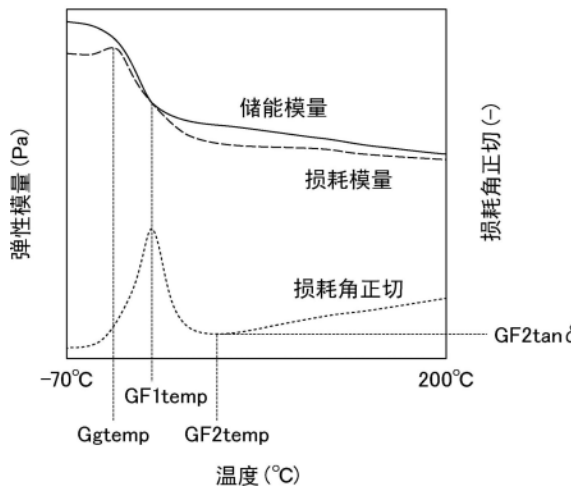
权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

粘合片和层叠体的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供通过紫外线固化而得到且耐冲击性优异的粘合片。另外,本发明的目的在于提供具有该粘合片的层叠体的制造方法。本发明为一种粘合片,其为含有光聚合引发剂的粘合剂组合物的固化物,通过在剪切法、测定温度 -70°C 至 200°C 、频率 1Hz 的条件下进行动态粘弹性测定而得到的粘弹性曲线图中,在将最低温侧损耗模量达到极大值的温度设为 G_{gtemp} ,且将比该 G_{gtemp} 更高温的区域中 $\tan \delta$ 达到极大值的温度中的处于最低温侧的温度设为 T_g 的情况下,在将储能模量与损耗模量之比达到最小的温度中的在 T_g 以上至 50°C 以下的温度区域中处于最低温侧的温度设为 $GF1temp$,将比该 $GF1temp$ 更高温的区域中损耗角正切达到极小值的温度中的最低温侧的温度设为 $GF2temp$,且将该 $GF2temp$ 时的损耗角正切设为 $GF2\tan \delta$ 时,上述 G_{gtemp} 与上述 $GF1temp$ 的温度差为 25.0°C 以上,上述 $GF2\tan \delta$ 为 0.34 以上。



1. 一种粘合片,其特征在于,其为含有光聚合引发剂的粘合剂组合物的固化物,通过在剪切法、测定温度-70°C至200°C、频率1Hz的条件下进行动态粘弹性测定而得到的粘弹性曲线图中,

在将最低温侧损耗模量达到极大值的温度设为Ggtemp,且将比该Ggtemp更高温的区域中tanδ达到极大值的温度中的处于最低温侧的温度设为Tg的情况下,在将储能模量与损耗模量之比达到最小的温度中的在Tg以上至50°C以下的温度区域中处于最低温侧的温度设为GF1temp,将比该GF1temp更高温的区域中损耗角正切达到极小值的温度中的最低温侧的温度设为GF2temp,且将该GF2temp时的损耗角正切设为GF2tanδ时,

所述Ggtemp与所述GF1temp的温度差为25.0°C以上,

所述GF2tanδ为0.34以上。

2. 根据权利要求1所述的粘合片,其中,在所述粘弹性曲线图中,将比所述GF2temp更高温的区域中储能模量达到极小值的温度设为GEtemp或者在比所述GF2temp更高温的区域中储能模量达到极小值的温度不存在的情况下将200°C设为GEtemp、将该GEtemp时的损耗角正切设为GEtanδ、将由式 $(GEtan\delta - GF2tan\delta) / (GEtemp - GF2temp)$ 求出的值设为delta tanδ时,所述delta tanδ为-0.006以上。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,所述Ggtemp与所述GF1temp的温度差为50.0°C以上。

4. 根据权利要求1、2或3所述的粘合片,其中,所述GF2tanδ为0.50以上。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的粘合片,其中,在25°C、50%RH的环境下熟化1天后的所述粘合片在25°C时对SUS基板的180°剥离粘接力为6N/cm以上。

6. 根据权利要求1、2、3、4或5所述的粘合片,其中,所述粘合剂组合物含有含氮化合物。

7. 根据权利要求6所述的粘合片,其中,所述含氮化合物包含马来酰亚胺衍生物。

8. 根据权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的粘合片,其中,所述粘合剂组合物包含选自夺氢型光聚合引发剂和聚合物型光聚合引发剂中的至少1种。

9. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7或8所述的粘合片,其中,所述粘合剂组合物含有热塑性树脂。

10. 根据权利要求1、2、3、4、5、6、7、8或9所述的粘合片,其中,所述粘合剂组合物含有增粘剂。

11. 一种层叠体的制造方法,其具有:在第一被粘物或隔离件上涂敷所述粘合剂组合物并进行曝光,由此形成权利要求1、2、3、4、5、6、7、8、9或10所述的粘合片的工序;以及在所述粘合片上贴附第二被粘物的工序,

涂敷所述粘合剂组合物的方法为喷墨印刷、丝网印刷、喷涂、旋涂、凹版胶印或反向胶印,所述粘合剂组合物被局部地涂敷于所述第一被粘物上。

粘合片和层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合片。另外,本发明涉及具有该粘合片的层叠体的制造方法。

背景技术

[0002] 在智能手机、PC等电子设备的内部,在电子部件的贴合中使用粘合剂。在利用粘合剂进行贴合的通常的方法中,首先,制作在粘合剂的两面分别配置有隔离件的粘合片,接下来,将粘合片裁断成所期望的形状。然后,从裁断后的粘合片剥离一个隔离件,进行露出的粘合剂的一个面与第一被粘物的贴合,接着,剥离另一个隔离件,进行露出的粘合剂的另一面与第二被粘物的贴合。在该方法的情况下,由于在裁断后粘合片的一部分被废弃,所以会产生废弃物。另外,有时气泡进入贴合面。

[0003] 对此,研究了在不制作粘合片的情况下将粘合剂组合物印刷成所期望的形状后进行与被粘物的贴合的方法。根据该方法,能够抑制废弃物的产生,还能够防止气泡进入贴合面。

[0004] 例如,在专利文献1中公开了用于提供辐射固化型的粘合剂组合物的发明,所述组合物能够进行微细的图案化,并且对金属、塑料等各种被粘物发挥高粘接性。在该专利文献1中记载了含有不含芳香环的烯属不饱和单体10~70重量%、光聚合引发剂1~10重量%和交联剂10~55重量%的辐射固化性粘合组合物。

[0005] 另外,在专利文献2中公开了用于提供光固化型粘接组合物的发明,所述光固化型粘接组合物提供即使在氧存在下进行光照射的情况下也具有与不存在氧的情况同等的粘接强度的层叠体。在该专利文献2中记载了一种光固化型粘接组合物,其包含(A) (甲基)丙烯酸酯低聚物、(B) 单官能的(甲基)丙烯酸系单体、(C) 2~4官能的(甲基)丙烯酸系单体、(D) 光反应引发剂、(E) 软化点为70~150°C的增粘剂和(F) 液态增塑剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2013-216742号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2016/163152号

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 如上所述,根据在不预先制作粘合片的情况下将粘合剂组合物印刷成所期望的形状之后形成粘合片并进行与被粘物的贴合的方法,能够抑制废弃物的产生,还能够防止气泡进入贴合面。另一方面,作为将粘合剂组合物固化的方法,从避免被粘物的加热的观点、削减CO₂排出量的观点出发,优选紫外线固化,但通过紫外线固化而得到的粘合片存在耐冲击性差的问题。

[0012] 本发明的目的在于提供通过紫外线固化而得到且耐冲击性优异的粘合片。另外,本发明的目的在于提供具有该粘合片的层叠体的制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本公开1涉及一种粘合片,其为含有光聚合引发剂的粘合剂组合物的固化物,通过在剪切法、测定温度-70°C至200°C、频率1Hz的条件下进行动态粘弹性测定而得到的粘弹性曲线图中,在将于最低温侧损耗模量达到极大值的温度设为Ggtemp,且将比该Ggtemp更高温的区域中tanδ达到极大值的温度中的处于最低温侧的温度设为Tg的情况下,在将储能模量与损耗模量之比达到最小的温度中的在Tg以上至50°C以下的温度区域中处于最低温侧的温度设为GF1temp,将比该GF1temp更高温的区域中损耗角正切达到极小值的温度中的最低温侧的温度设为GF2temp,且将该GF2temp时的损耗角正切设为GF2tanδ时,上述Ggtemp与上述GF1temp的温度差为25.0°C以上,上述GF2tanδ为0.34以上。

[0015] 本公开2涉及本公开1的粘合片,其中,在上述粘弹性曲线图中,将比上述GF2temp更高温的区域中储能模量达到极小值的温度设为GEtemp或者在比上述GF2temp更高温的区域中储能模量达到极小值的温度不存在的情况下将200°C设为GEtemp、将该GEtemp时的损耗角正切设为GEtanδ、将由式 $(GEtan\delta - GF2tan\delta) / (GEtemp - GF2temp)$ 求出的值设为delta tanδ时,上述delta tanδ为-0.006以上。

[0016] 本公开3涉及本公开1或2的粘合片,其中,上述Ggtemp与上述GF1temp的温度差为50.0°C以上。

[0017] 本公开4涉及本公开1、2或3的粘合片,其中,上述GF2tanδ为0.50以上。

[0018] 本公开5涉及权利要求1、2、3或4记载的粘合片,其中,在25°C、50%RH的环境下熟化1天后的上述粘合片在25°C时对SUS基板的180°剥离粘接力为6N/cm以上。

[0019] 本公开6涉及本公开1、2、3、4或5的粘合片,其中,上述粘合剂组合物含有含氮化合物。

[0020] 本公开7涉及本公开6的粘合片,其中,上述含氮化合物包含马来酰亚胺衍生物。

[0021] 本公开8涉及本公开1、2、3、4、5、6或7的粘合片,其中,上述粘合剂组合物包含选自夺氢型光聚合引发剂和聚合物型光聚合引发剂中的至少1种。

[0022] 本公开9涉及本公开1、2、3、4、5、6、7或8的粘合片,其中,上述粘合剂组合物含有热塑性树脂。

[0023] 本公开10涉及本公开1、2、3、4、5、6、7、8或9的粘合片,其中,上述粘合剂组合物含有增粘剂。

[0024] 本公开11涉及一种层叠体的制造方法,其具有:在第一被粘物或隔离件上涂敷上述粘合剂组合物并进行曝光,由此形成本公开1、2、3、4、5、6、7、8、9或10的粘合片的工序;以及在上述粘合片上贴附第二被粘物的工序,涂敷上述粘合剂组合物的方法为喷墨印刷、丝网印刷、喷涂、旋涂、凹版胶印或反向胶印,上述粘合剂组合物被局部地涂敷于上述第一被粘物上。

[0025] 以下,对本发明进行详述。

[0026] 本发明人等对于使粘合剂组合物紫外线固化而得到的粘合片,研究了使通过在特定的条件下进行动态粘弹性测定而得到的粘弹性曲线图显示特定的行为的粘合片。其结果发现,能够得到耐冲击性优异的粘合片,从而完成了本发明。

[0027] 关于本发明的粘合片,通过在剪切法、测定温度-70°C至200°C、频率1Hz的条件下进行动态粘弹性测定而得到的粘弹性曲线图中,在将于最低温侧损耗模量达到极大值的温

度设为Ggtemp,且将比该Ggtemp更高温的区域中tanδ达到极大值的温度中的处于最低温侧的温度设为Tg的情况下,在将储能模量与损耗模量之比达到最小的温度中的在Tg以上至50°C以下的温度区域中处于最低温侧的温度设为GF1temp,将比该GF1temp更高温的区域中损耗角正切达到极小值的温度中的最低温侧的温度设为GF2temp,且将该GF2temp时的损耗角正切设为GF2tanδ时,上述Ggtemp与上述GF1temp的温度差的下限为25.0°C,上述GF2tanδ的下限为0.34。将表示粘弹性曲线图中的上述Ggtemp、上述GF1temp、上述GF2temp与上述GF2tanδ的关系的示意图示于图1。通过满足上述Ggtemp与上述GF1temp的温度差为25.0°C以上、以及上述GF2tanδ为0.34以上这两者,从而本发明的粘合片的耐冲击性优异。

[0028] 上述Ggtemp与上述GF1temp的温度差的优选的下限为40.0°C,更优选的下限为50.0°C。另外,上述Ggtemp与上述GF1temp的温度差的优选的上限没有特别限定,实质上的上限为120.0°C。

[0029] 上述GF2tanδ的优选的下限为0.50。另外,上述GF2tanδ的优选的上限没有特别限定,实质上的上限为4.0。

[0030] 关于本发明的粘合片,在上述粘弹性曲线图中,将比上述GF2temp更高温的区域中储能模量达到极小值的温度设为GEtemp或者在比上述GF2temp更高温的区域中储能模量达到极小值的温度不存在的情况下将200°C设为GEtemp、将该GEtemp时的损耗角正切设为GETanδ、将由式 $(GETan\delta - GF2tan\delta) / (GEtemp - GF2temp)$ 求出的值设为delta tanδ时,上述delta tanδ的优选的下限为-0.006。通过使上述delta tanδ为-0.006以上,从而上述粘合片的耐冲击性变得更优异。上述delta tanδ的更优选的下限为0.002。

[0031] 另外,上述delta tanδ的优选的上限没有特别限定,实质上的上限为0.5。

[0032] 上述粘弹性曲线图具体而言例如可以通过使用动态粘弹性测定装置,在以下的条件下进行动态粘弹性测定而得到。作为上述动态粘弹性测定装置,例如可以使用MCR-702e (AntonPaar公司制)等。

[0033] <条件>

[0034] 剪切法:使用8mm平行板,通过TwinDrive进行测定

[0035] 测定温度:-70°C ~ 200°C

[0036] 升温速度:7°C/分钟

[0037] 频率:1Hz

[0038] 在以10°C/分钟从50°C降温至-70°C的过程中,以8N进行预压接,像下述(1)~(6)那样从低温进行测定。

[0039] (1)以20N的法向力以0.005%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于 $1500\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。

[0040] (2)在(1)之后,以8N的法向力以0.05%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于 $200\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。

[0041] (3)在(2)之后,以3N的法向力以0.5%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于 $150\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。在(3)的转矩值在120°C为止为 $150\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 以上的情况下,转移至(4)。

[0042] (4)在(3)之后,以1.5N的法向力以2%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于 $100\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。在(4)的转矩值在170°C为止为 $100\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 以上的情况下,转移至(5)。

[0043] (5)在(4)之后,以1N的法向力以5%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值

小于 $80\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。在(5)的转矩值在 190°C 为止为 $80\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 以上的情况、厚度小于 $30\mu\text{m}$ 的情况下,转移至(6)。

[0044] (6)在(5)之后,以 1N 的法向力以 10% 的应变升温,在该条件下进行测定直至达到 200°C 。在(6)的温度达到 200°C 之前厚度小于 $20\mu\text{m}$ 时,结束测定。至此在储能模量没有迎来极小点的情况下, 200°C 或测定结束时的温度成为上述 $G\text{Etemp}$ 。

[0045] 本发明的粘合片的玻璃化转变温度的优选的下限为 -30°C ,优选的上限为 20°C 。通过使上述玻璃化转变温度为该范围,从而能够使对各种基材的密合性更优异。上述玻璃化转变温度的更优选的上限为 10°C 。

[0046] 需要说明的是,可以求出由上述粘弹性曲线图导出的 $\tan\delta$ 峰温度作为上述玻璃化转变温度。

[0047] 关于本发明的粘合片,在 25°C 、 $50\%\text{RH}$ 的环境下熟化1天后的上述粘合片在 25°C 时对SUS基板的 180° 剥离粘接力的优选的下限为 $6\text{N}/\text{cm}$ 。通过使上述 25°C 时对SUS基板的 180° 剥离粘接力为 $6\text{N}/\text{cm}$ 以上,从而所得到的粘合片能够适合用于需要高粘接性的电子部件等的粘接。上述 25°C 时对SUS基板的 180° 剥离粘接力的更优选的下限为 $8\text{N}/\text{cm}$ 。

[0048] 另外,上述 25°C 时对SUS基板的 180° 剥离粘接力的优选的上限没有特别限定,实质上的上限为 $25\text{N}/\text{cm}$ 。

[0049] 上述 25°C 时对SUS基板的 180° 剥离粘接力具体而言例如可以通过以下的方法进行测定。

[0050] 即,首先,将后述的粘合剂组合物涂敷于脱模PET膜上后,以使合计的照射量成为 $900\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式同时照射波长 365nm 、照度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线和波长 405nm 、照度 $40\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光,由此使其固化,得到厚度 $100\mu\text{m}$ 的固化物(粘合片)。接下来,用易粘接性聚酯膜密封固化物的大气面,切割成规定的大小,制作层叠膜。然后,从层叠膜剥离脱模PET膜,使露出的面贴合于SUS基板,用 2kg 辊往复一次来进行压接,得到试验片。将所得到的试验片在 25°C 、 $50\%\text{RH}$ 的环境下熟化1天后,使用万能试验机以 $300\text{mm}/\text{min}$ 的速度进行 180° 剥离,由此能够测定 180° 剥离粘接力。作为上述万能试验机,例如可举出Tensilon RTI-1310(A&D公司制)等。

[0051] 本发明的粘合片是含有光聚合引发剂的粘合剂组合物的固化物。即,本发明的粘合片是通过对上述粘合剂组合物进行紫外线固化而得到的紫外线固化物。

[0052] 由于是上述粘合剂组合物的紫外线固化物,因此可以说本发明的粘合片是通过 CO_2 排出少的生产工序制作的。

[0053] 上述粘合剂组合物优选含有含氮化合物。通过含有上述含氮化合物,从而所得到的粘合片的表面固化性变得优异。

[0054] 作为上述含氮化合物,可举出马来酰亚胺衍生物、含氮乙烯基化合物等。其中,优选马来酰亚胺衍生物。

[0055] 上述马来酰亚胺衍生物的反应体系基本上通过夺氢(Type II)反应来进行。基于夺氢反应的光自由基聚合不易受到氧阻碍,因此能够提高表面固化性。另外,在基于夺氢反应的光自由基聚合中,不是像裂解(Type I)反应那样得到线性聚合物,而是得到支化聚合物,内聚力也变高。因此,上述粘合剂组合物通过含有上述马来酰亚胺衍生物,能够得到不易发生伴随表面固化性降低的渗出、伴随表面固化性和内聚力的降低的内聚破坏的粘合片。

[0056] 需要说明的是,在本说明书中,上述“马来酰亚胺衍生物”是指具有马来酰亚胺基的化合物。

[0057] 作为上述马来酰亚胺衍生物中的单官能马来酰亚胺,例如可举出:N-环己基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、4-羟基苯基马来酰亚胺、N-(4-羧基环己基甲基)马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(4-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(2,6-二乙基苯基)马来酰亚胺、N-(2-氯苯基)马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-苯基甲基马来酰亚胺、N-(2,4,6-三溴苯基)马来酰亚胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]马来酰亚胺、N-十八碳烯基马来酰亚胺、N-十二碳烯基马来酰亚胺、N-(2-甲氧基苯基)马来酰亚胺、N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺、N-(1-羟基苯基)马来酰亚胺等。其中,从提高反应率的观点出发,理想的是,选择不具有氢键合于杂原子的结构的马来酰亚胺衍生物。另外,从提高粘接力的观点出发,可以使用具有氢键合于杂原子的结构的马来酰亚胺衍生物。作为上述单官能马来酰亚胺,具体而言,优选选自N-环己基马来酰亚胺、4-羟基苯基马来酰亚胺和N-(4-羧基环己基甲基)马来酰亚胺中的至少1种。

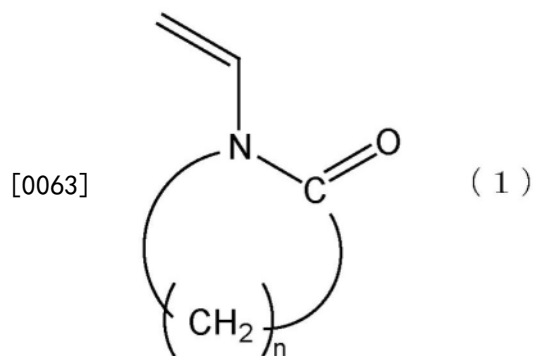
[0058] 另外,作为上述马来酰亚胺衍生物中的多官能马来酰亚胺,例如可举出:N,N'-亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-三亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-十二亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺、1,4-二马来酰亚胺环己烷、异佛尔酮双氨基甲酸酯双(N-乙基马来酰亚胺)、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-间甲苯双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-亚联苯基双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二甲基亚联苯基)双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二甲基二苯基甲烷)双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二乙基二苯基甲烷)双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基丙烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、N,N'-3,3'-二苯基砜双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺等。

[0059] 从提高反应率的观点出发,作为上述马来酰亚胺衍生物,可以并用上述单官能马来酰亚胺和这些多官能马来酰亚胺,但由于凝胶分率变高,所以不优选并用大量的多官能马来酰亚胺。

[0060] 作为上述含氮乙烯基化合物,优选具有乙烯基的酰胺化合物,更优选具有乙烯基的环状酰胺化合物。

[0061] 上述具有乙烯基的环状酰胺化合物优选具有内酰胺结构,更优选为下述式(1)所示的化合物。

[0062] [化学式1]



[0064] 式(1)中,n表示2~6的整数。

[0065] 作为上述式(1)所示的化合物,例如可举出N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基- ϵ -己内酰胺等。其中,优选N-乙烯基- ϵ -己内酰胺。

[0066] 上述具有乙烯基的酰胺化合物中,作为上述具有乙烯基的环状酰胺化合物以外的物质,例如可举出N-乙烯基乙酰氨等。

[0067] 上述粘合剂组合物100质量份中的上述含氮化合物的含量的优选的下限为0.4质量份,优选的上限为15质量份。通过使上述含氮化合物的含量为该范围,从而所得到的粘合片的表面固化性和对各种基材的密合性变得更优异。上述含氮化合物的含量的更优选的下限为1.5质量份,更优选的上限为12质量份。

[0068] 上述粘合剂组合物优选含有(甲基)丙烯酸系单体。通过含有上述(甲基)丙烯酸系单体,从而所得到的粘合剂组合物的固化性变得更优异。

[0069] 需要说明的是,在本说明书中,上述“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸,上述“(甲基)丙烯酸系单体”是指具有(甲基)丙烯酰基的单体,上述“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0070] 从对各种基材的密合性等观点出发,上述(甲基)丙烯酸系单体优选包含单官能(甲基)丙烯酸系单体。

[0071] 另外,在本说明书中,上述“单官能(甲基)丙烯酸系单体”是指1个分子中具有1个(甲基)丙烯酰基的单体。

[0072] 作为上述单官能(甲基)丙烯酸系单体,例如可举出单官能的(甲基)丙烯酸酯化合物、单官能的(甲基)丙烯酰胺化合物等。

[0073] 作为上述单官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、四氢糠醇丙烯酸多聚体酯(日文:テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル)、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯、酰亚胺(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸2-(((丁基氨基)羰基)氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸(3-丙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-丁基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)乙酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)丙酯、(甲基)丙烯酸

(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)丁酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)戊酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)己酯、 γ -丁内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-异丁基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-环己基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯等。

[0074] 需要说明的是,在本说明书中,上述“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0075] 作为上述单官能的(甲基)丙烯酰胺化合物,例如可举出:N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰基吗啉、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等。

[0076] 上述粘合剂组合物100质量份中的上述单官能(甲基)丙烯酸系单体的含量的优选的下限为15质量份,优选的上限为90质量份。通过使上述单官能(甲基)丙烯酸系单体的含量为该范围,从而所得到的粘合剂组合物的固化性变得更优异,并且所得到的粘合片对各种基材的密合性变得更优异。上述单官能(甲基)丙烯酸系单体的含量的更优选的下限为20质量份,更优选的上限为60质量份。

[0077] 上述(甲基)丙烯酸系单体可以包含多官能(甲基)丙烯酸系单体。上述多官能(甲基)丙烯酸系单体具有作为交联成分的作用。

[0078] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸系单体,例如可举出多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、多官能的(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能的环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0079] 需要说明的是,在本说明书中,上述“环氧(甲基)丙烯酸酯”表示使环氧化合物中的全部环氧基与(甲基)丙烯酸反应而得到的化合物。

[0080] 上述多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯例如可以通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物在催化剂量的锡系化合物的存在下与异氰酸酯化合物进行反应而得到。

[0081] 作为成为上述多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯化合物,例如可举出:异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化MDI、聚合MDI、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化XDI、赖氨酸二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯等。

[0082] 另外,作为成为上述多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯化合物,也可以使用通过多元醇与过量的异氰酸酯化合物的反应而得到的链延长了的异氰酸酯化合物。

[0083] 作为上述多元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、甘油、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇、聚己内酯二醇等。

[0084] 作为上述具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物,例如可举出羟基烷基单(甲基)丙烯酸酯、二元醇的单(甲基)丙烯酸酯、三元醇的单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯等。

[0085] 作为上述羟基烷基单(甲基)丙烯酸酯,例如可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0086] 作为上述二元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二

醇、聚乙二醇等。

[0087] 作为上述三元醇,例如可举出三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油等。

[0088] 作为上述多官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可举出: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、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(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、环氧乙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊二烯基二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、碳酸酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚醚二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚己内酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0089] 作为上述多官能的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚F型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚E型环氧(甲基)丙烯酸酯和它们的己内酯改性物等。

[0090] 上述粘合剂组合物100质量份中的上述多官能(甲基)丙烯酸系单体的含量的优选的下限为0.5质量份,优选的上限为10质量份。通过使上述多官能(甲基)丙烯酸系单体的含量为该范围,从而所得到的粘合剂组合物的内聚力变得更优异,并且所得到的粘合片对各种基材的密合性变得更优异。上述多官能(甲基)丙烯酸系单体的含量的更优选的下限为1.5质量份,更优选的上限为6质量份。

[0091] 上述(甲基)丙烯酸系单体优选包含能够成为供氢体的单体。

[0092] 上述能够成为供氢体的单体优选为具有选自醚键、乙酰基、苯氧基、苄基和酰胺键中的至少1种结构的单体。通过使上述能够成为供氢体的单体为具有选自醚键、乙酰基、苯氧基、苄基和酰胺键中的至少1种结构的单体,能够更容易地将氢供与夺氢反应。其中,上述能够成为供氢体的单体更优选为具有选自醚键、苯氧基和酰胺键中的至少1种结构的单体。

[0093] 上述(甲基)丙烯酸系单体优选包含50质量%以上的具有选自醚键、乙酰基、苯氧基、苄基和酰胺键中的至少1种结构的单体。通过使上述(甲基)丙烯酸系单体包含50质量%以上的具有选自醚键、乙酰基、苯氧基、苄基和酰胺键中的至少1种结构的单体,从而所得到的粘合剂组合物的表面固化性变得更优异。上述(甲基)丙烯酸系单体更优选包含70质量%以上的具有选自醚键、乙酰基、苯氧基、苄基和酰胺键中的至少1种结构的单体。

[0094] 另外,上述(甲基)丙烯酸系单体可以仅包含具有选自醚键、乙酰基、苯氧基、苄基和酰胺键中的至少1种结构的单体。

[0095] 上述粘合剂组合物含有光聚合引发剂。

[0096] 上述光聚合引发剂优选包含选自夺氢型光聚合引发剂和聚合物型光聚合引发剂中的至少1种。通过将选自上述夺氢型光聚合引发剂和上述聚合物型光聚合引发剂中的至少1种作为上述光聚合引发剂与后述的胺化合物组合使用,从而所得到的粘合片更不易发生伴随表面固化性降低的渗出、伴随表面固化性和内聚力的降低的内聚破坏。

[0097] 作为上述夺氢型光聚合引发剂,优选二苯甲酮系光聚合引发剂。作为上述二苯甲酮系光聚合引发剂,例如可举出:二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫醚、4-吗啉代二苯甲酮、4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮、2-羟基-1-(4-(4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基)-苄基)-2-甲基-丙烷-1-酮、1-(4-(4-苯甲酰基苯硫基)苄基)-2-甲苯磺酰基-2-甲基-1-丙酮、3-香豆素酮等。

[0098] 作为上述聚合物型光聚合引发剂,例如可举出(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苄基膦酸乙酯的聚合物、聚乙二醇二(β -4(4-(2-二甲基氨基-2-苄基)丁酰基苄基)哌嗪)丙酸酯、双(二苯甲酮-2-羧酸)聚乙二醇酯等。

[0099] 作为上述聚合物型光聚合引发剂中的市售品,例如可举出Omnipol TP、Omnipol 910、Omnipol 2702(均为IGM Resins公司制)等。

[0100] 作为上述光聚合引发剂,也可以使用裂解型光聚合引发剂。

[0101] 作为上述裂解型光聚合引发剂,例如可举出1-羟基环己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等。

[0102] 上述粘合剂组合物100质量份中的上述光聚合引发剂的含量的优选的下限为1质量份,优选的上限为15质量份。通过使上述光聚合引发剂的含量为该范围,从而所得到的粘合剂组合物的保存稳定性和固化性变得更优异,并且所得到的粘合片对各种基材的密合性变得更优异。上述光聚合引发剂的含量的更优选的下限为3质量份,更优选的上限为8质量份。

[0103] 上述粘合剂组合物优选含有胺化合物。

[0104] 如上所述,通过将上述胺化合物与选自上述夺氢型光聚合引发剂和上述聚合物型光聚合引发剂中的至少1种组合使用,从而所得到的粘合片更不易发生伴随表面固化性降低的渗出、伴随表面固化性和内聚力的降低的内聚破坏。

[0105] 作为上述胺化合物,例如可举出(双-N,N-(4-二甲基氨基苯甲酰基)氧亚乙基-1-基)-甲胺、双(2-吗啉代乙基)醚、癸二酸1-甲基10-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四甲酸酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯等。

[0106] 上述粘合剂组合物100质量份中的上述胺化合物的含量的优选的下限为0.5质量份,优选的上限为5质量份。通过使上述胺化合物的含量为0.5质量份以上,从而所得到的粘合剂组合物的表面固化性变得更优异。通过使上述胺化合物的含量为5质量份以下,从而所得到的粘合片不易发生内聚破坏。上述胺化合物的含量的更优选的下限为1.5质量份,更优选的上限为3质量份。

[0107] 上述粘合剂组合物优选含有热塑性树脂。

[0108] 作为上述热塑性树脂,优选在化合物中不含反应性双键、或者即使具有反应性双键也实质上不显示光自由基聚合反应性的化合物。

[0109] 作为上述热塑性树脂,例如可举出:无溶剂系丙烯酸系聚合物、通过使溶解于溶剂的聚合物干燥而得到的聚合物等。

[0110] 作为上述无溶剂系丙烯酸系聚合物,例如可举出:选自烷基的碳原子数为1~20的(甲基)丙烯酸系烷基酯中的至少1种单体的聚合物、或该单体与其他能够共聚的单体的共聚物等。

[0111] 作为上述无溶剂系丙烯酸系聚合物中的市售品,例如可举出ARUFON-UP1000系列、UH2000系列、UC3000系列(均为东亚合成公司制)、KURARITY LA系列、KURARITY LK系列(均为Kuraray公司制)等。

[0112] 上述粘合剂组合物100质量份中的上述热塑性树脂的含量的优选的下限为5质量份,优选的上限为45质量份。通过使上述热塑性树脂的含量为该范围,从而所得到的粘合剂组合物的粘度提高,能够形成厚的涂膜,印刷性变得更优异,还能够抑制高温下的粘合性的降低。上述热塑性树脂的含量的更优选的下限为10质量份,更优选的上限为25质量份。

[0113] 上述粘合剂组合物可以通过含有热固化性树脂、湿固化性树脂从而包含对热、湿气等触发因素显示反应性的物质。

[0114] 作为上述热固化性树脂,例如可举出环氧树脂、酚醛树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂等。其中,优选环氧树脂。

[0115] 作为上述环氧树脂,例如可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛型环氧树脂、联苯型环氧树脂、联苯酚醛型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、茚型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、蒎型环氧树脂、具有金刚烷骨架的环氧树脂、具有三环癸烷骨架的环氧树脂、骨架中具有三嗪核的环氧树脂等。

[0116] 在使用上述热固化性树脂的情况下,优选使上述粘合剂组合物中含有热固化剂。

[0117] 作为上述热固化剂,例如可举出氰酸酯化合物(氰酸酯固化剂)、酚化合物(酚热固化剂)、胺化合物(胺热固化剂)、硫醇化合物(硫醇热固化剂)、咪唑化合物、磷化合物、酸酐、活性酯化合物、双氰胺等。

[0118] 另外,在使用环氧树脂作为上述热固化性树脂的情况下,可以使粘合剂组合物中含有光阳离子聚合引发剂。由此,即使在第1阶段照射活性能量射线后,固化也容易缓慢进行。其结果是,所得到的粘合片的初始粘接力变得更优异。

[0119] 上述光阳离子聚合引发剂只要通过光照射而产生质子酸或路易斯酸就没有特别限定,可以为离子性光产酸型,也可以为非离子性光产酸型。

[0120] 作为上述离子性光产酸型的光阳离子聚合引发剂,例如可举出以下物质。即,可举出:阳离子部分为芳香族铊、芳香族碘鎓、芳香族重氮、芳香族铵、或(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe阳离子,阴离子部分由 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、或 $(\text{BX}_4)^-$ 构成的鎓盐等。上述X表示被至少2个以上的氟或三氟甲基取代了的苯基。

[0121] 作为上述芳香族铊盐,例如可举出:双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚双六氟磷酸盐、双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚双六氟铋酸盐、双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚双四氟硼酸盐、双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基-4-(苯硫基)苯基铊六氟磷酸盐、二苯

基-4-(苯硫基)苯基铈六氟铈酸盐、二苯基-4-(苯硫基)苯基铈四氟硼酸盐、二苯基-4-(苯硫基)苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基铈六氟磷酸盐、三苯基铈六氟铈酸盐、三苯基铈四氟硼酸盐、三苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈基)苯基)硫醚双六氟磷酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈基)苯基)硫醚双六氟铈酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈基)苯基)硫醚双四氟硼酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈基)苯基)硫醚四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0122] 作为上述芳香族重氮盐,例如可举出:苯基重氮六氟磷酸盐、苯基重氮六氟铈酸盐、苯基重氮四氟硼酸盐、苯基重氮四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0123] 作为上述芳香族铵盐,例如可举出:1-苄基-2-氰基吡啶鎓六氟磷酸盐、1-苄基-2-氰基吡啶鎓六氟铈酸盐、1-苄基-2-氰基吡啶鎓四氟硼酸盐、1-苄基-2-氰基吡啶鎓四(五氟苯基)硼酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶鎓六氟磷酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶鎓六氟铈酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶鎓四氟硼酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶鎓四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0124] 作为上述(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe盐,例如可举出:(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)六氟磷酸盐、(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)六氟铈酸盐、(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)四氟硼酸盐、(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0125] 作为上述非离子性光产酸型的光阳离子聚合引发剂,例如可举出硝基苄基酯、磺酸衍生物、磷酸酯、酚磺酸酯、重氮萘醌、N-羟基酰亚胺磺酸酯等。

[0126] 上述光阳离子聚合引发剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0127] 相对于上述环氧树脂100质量份,上述光阳离子聚合引发剂的含量的优选的下限为0.1质量份,优选的上限为10质量份。

[0128] 作为上述湿固化性树脂,例如可举出湿固化性氨基甲酸酯树脂、具有交联性甲硅烷基的树脂等。其中,优选湿固化性氨基甲酸酯树脂。湿固化性氨基甲酸酯树脂具有氨基甲酸酯键和异氰酸酯基,分子内的异氰酸酯基与水分进行反应而固化。优选在分子的末端具有异氰酸酯基。

[0129] 上述湿固化性氨基甲酸酯树脂可以具有自由基反应性官能团。

[0130] 上述湿固化性氨基甲酸酯树脂可以通过使1个分子中具有2个以上羟基的多元醇化合物与1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物进行反应而得到。

[0131] 在使用上述湿固化性树脂的情况下,从提高湿固化时的固化速度的观点出发,优选使上述粘合剂组合物中含有湿固化促进剂。

[0132] 作为上述湿固化促进剂,例如可举出具有吗啉骨架的化合物、具有哌啶骨架的化合物、具有哌嗪骨架的化合物等。

[0133] 上述粘合剂组合物优选含有增粘剂。

[0134] 作为上述增粘剂,例如可举出松香系树脂、萜烯系树脂等。

[0135] 作为上述松香系树脂,例如可举出松香二醇等。

[0136] 上述松香二醇只要是在分子内分别具有松香骨架和羟基各2个的松香改性二醇就没有特别限定。分子内具有松香成分的二醇被称为松香多元醇,其中除了松香成分以外的骨架有聚丙二醇(PPG)那样的聚醚型、和缩合系聚酯多元醇、内酯系聚酯多元醇、聚碳酸酯

二醇那样的聚酯型。

[0137] 作为上述松香二醇,例如可举出:使松香与多元醇反应而得到的松香酯、使松香与环氧化合物反应而得到的环氧改性松香酯、具有松香骨架的聚醚等具有羟基的改性松香等。它们可以通过以往公知的方法来制造。

[0138] 作为上述松香成分,例如可举出:松香酸和作为其衍生物的脱氢松香酸、二氢松香酸、四氢松香酸、二松香酸、新松香酸、左旋海松酸等海松酸型树脂酸、将它们氢化而得到的氢化松香、将它们歧化而得到的歧化松香等。

[0139] 作为上述松香系树脂中的市售品,例如可举出:PINECRYSTAL D-6011、PINECRYSTAL KE-615-3、PINECRYSTAL KR-614、PINECRYSTAL KE-100、PINECRYSTAL KE-311、PINECRYSTAL KE-359、PINECRYSTAL KE-604、PINECRYSTAL D-6250(均为荒川化学工业公司制)等。

[0140] 作为上述萜烯系树脂,例如可举出萜烯酚系树脂等。

[0141] 上述萜烯酚系树脂是指作为由松脂、橘子皮等天然物得到的精油成分的萜烯系树脂与酚的共聚物,也包括该共聚物的至少一部分氢化而得到的部分氢化萜烯酚系树脂或完全氢化而得到的完全氢化萜烯酚系树脂。

[0142] 这里,完全氢化萜烯酚系树脂是通过将萜烯酚系树脂实质上完全氢化而得到的萜烯系树脂,部分氢化萜烯酚系树脂是通过将萜烯酚系树脂部分氢化而得到的萜烯系树脂。并且,萜烯酚系树脂具有来自萜烯的双键和来自酚类的芳香族环双键。因此,完全氢化萜烯酚系树脂是指萜烯部位和酚部位这两者的部位完全或几乎被氢化的树脂,部分氢化萜烯酚系树脂是指这些部位的氢化程度不完全而是部分氢化的树脂。作为上述进行氢化的方法、反应形式,没有特别限定。

[0143] 作为上述萜烯酚系树脂中的市售品,例如可举出YASUHARA CHEMICAL公司制的YS Polyester NH(完全氢化萜烯酚系树脂)等。

[0144] 上述粘合剂组合物100质量份中的上述增粘剂的含量的优选的下限为5质量份,优选的上限为50质量份。通过使上述增粘剂的含量为该范围,从而所得到的粘合片对各种基材的密合性变得更优异。上述增粘剂的含量的更优选的下限为15质量份,更优选的上限为35质量份。

[0145] 上述粘合剂组合物可以含有增塑剂。

[0146] 作为上述增塑剂,例如可举出有机酸酯、有机磷酸酯、有机亚磷酸酯等。

[0147] 作为上述有机酸酯,例如可举出一元有机酸酯、多元有机酸酯等。

[0148] 作为上述一元有机酸酯,例如可举出:通过丁酸、异丁酸、己酸、2-乙基丁酸、庚酸、正辛酸、2-乙基己酸、壬酸(正壬酸)、癸酸等一元有机酸与三乙二醇、四乙二醇、三丙二醇等二醇的反应而得到的二醇酯等。

[0149] 作为上述多元有机酸酯,例如可举出:通过己二酸、癸二酸、壬二酸等多元有机酸与碳原子数4~8的具有直链或支链结构的醇的反应而得到的酯化合物等。

[0150] 具体而言,上述有机酸酯例如可举出:三乙二醇二-2-乙基丁酸酯(3GH)、三乙二醇二-2-乙基己酸酯(3G0)、三乙二醇二辛酸酯、三乙二醇二正辛酸酯、三乙二醇二正庚酸酯(3G7)等。另外,可举出:四乙二醇二正庚酸酯(4G7)、四乙二醇二-2-乙基己酸酯、癸二酸二丁酯、壬二酸二辛酯、二丁基卡必醇己二酸酯、乙二醇二-2-乙基丁酸酯、1,3-丙二醇二-2-

乙基丁酸酯等。此外,可举出:1,4-丁二醇二-2-乙基丁酸酯、二乙二醇二-2-乙基丁酸酯、二乙二醇二-2-乙基己酸酯、二丙二醇二-2-乙基丁酸酯等。另外,可举出:三乙二醇二-2-乙基戊酸酯、四乙二醇二-2-乙基丁酸酯(4GH)、二乙二醇二辛酸酯、己二酸二己酯(DHA)、己二酸二辛酯、己二酸己基环己酯、己二酸二异壬酯、己二酸庚基壬酯等。另外,可举出:油改性癸二酸醇酸(日文:油变性セバシン酸アルキド)、磷酸酯与己二酸酯的混合物、由碳原子数4~9的烷基醇和碳原子数4~9的环状醇制作的混合型己二酸酯等。

[0151] 作为上述有机磷酸酯或有机亚磷酸酯,可举出:通过磷酸或亚磷酸与醇的缩合反应而得到的化合物。其中,适合为通过碳原子数1~12的醇与磷酸或亚磷酸的缩合反应而得到的化合物。

[0152] 作为上述碳原子数1~12的醇,例如可举出:甲醇、乙醇、丁醇、己醇、2-乙基丁醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、癸醇、十二烷醇、丁氧基乙醇、丁氧基乙氧基乙醇、苜醇等。

[0153] 作为上述有机磷酸酯或有机亚磷酸酯,例如可举出:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯、亚磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸异癸基苯酯、磷酸三异丙酯等。

[0154] 上述粘合剂组合物可以含有消泡剂。

[0155] 作为上述消泡剂,例如可举出有机硅系消泡剂、丙烯酸系聚合物系消泡剂、乙烯基醚聚合物系消泡剂、烯炔聚合物系消泡剂等。

[0156] 上述粘合剂组合物可以在不妨碍本发明目的的范围内进一步含有交联剂、粘度调节剂、硅烷偶联剂、敏化剂、热固化剂、固化延迟剂、抗氧化剂、储存稳定剂、分散剂、填充剂等公知的各种添加剂。

[0157] 另外,从防止紫外线反应性降低的观点出发,上述粘合剂组合物优选实质上不含有机溶剂,具体而言,上述粘合剂组合物100质量中的有机溶剂的含量优选为1.5质量份以下。

[0158] 作为制备上述粘合剂组合物的方法,例如可举出:使用混合机将上述含氮化合物、上述(甲基)丙烯酸系单体、上述光聚合引发剂、热塑性树脂和根据需要添加的添加剂等混合的方法等。作为上述混合机,例如可举出均质分散机、均质混合机、万能混合机、行星式混合机、捏合机、三辊机等。

[0159] 上述粘合剂组合物在25°C时的粘度的优选的下限为5mPa·s,优选的上限为25万mPa·s。通过使上述粘度为该范围,从而上述粘合剂组合物更适合用于印刷。上述粘度的更优选的下限为100mPa·s,更优选的上限为15万mPa·s。

[0160] 需要说明的是,上述粘度例如可以使用VISCOMETER TV-22(东机产业公司制)作为E型粘度计,根据粘合剂组合物的粘度区域使用适当的锥板,在25°C、10rpm的条件下进行测定。

[0161] 本发明的粘合片是通过对上述粘合剂组合物照射紫外线使其固化而形成的。本发明的粘合片可以是形成于基材(隔离件)上、并能够转印于被粘物的粘合片,本发明的粘合片也可以直接形成于被粘物上。在本发明的粘合片直接形成于被粘物上的情况下,能够使贴合的次数为最低限度,并且能够防止在贴合时气泡进入界面。另一方面,在本发明的粘合片形成于基材(隔离件)上的情况下,粘合片通过转印而配置于被粘物上,因此具有施工上的制约少的优点。

[0162] 本发明的粘合片的厚度优选为30 μm 以上,更优选为50 μm 以上。通过使上述粘合层的厚度为30 μm 以上,能够得到充分的密合性。另外,从应对电子设备的薄型化的观点出发,上述粘合层的厚度优选为1000 μm 以下,更优选为500 μm 以下。

[0163] 具有通过在第一被粘物或隔离件上涂敷上述粘合剂组合物并进行曝光而形成本发明的粘合片的工序、以及在上述粘合层上贴附第二被粘物的工序,涂敷上述粘合剂组合物的方法为喷墨印刷、丝网印刷、喷涂、旋涂、凹版胶印或反向胶印,上述粘合剂组合物被局部地涂敷于上述第一被粘物上的层叠体的制造方法也是本发明之一。在上述隔离件上形成本发明的粘合片的情况下,进行将所得到的粘合片转印至第一被粘物上的工序后,进行在上述粘合层上贴附第二被粘物的工序。

[0164] 作为上述第一被粘物和上述第二被粘物的材质,例如可举出不锈钢、铝等金属、树脂等。

[0165] 发明效果

[0166] 根据本发明,能够提供通过紫外线固化而得到且耐冲击性优异的粘合片。另外,根据本发明,能够提供具有该粘合片的层叠体的制造方法。

附图说明

[0167] 图1是表示粘弹性曲线图中的 G'_{temp} 、 $G''_{1\text{temp}}$ 、 $G''_{2\text{temp}}$ 与 $G''_{2\text{tan}\delta}$ 的关系的示意图。

具体实施方式

[0168] 以下,举出实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0169] (实施例1~18、比较例1~7)

[0170] (1) 粘合剂组合物的制备

[0171] 按照表1~3中记载的配合比,将除了交联剂以外的各材料用行星式搅拌机(THINKY公司制,“Awatori Rentaro”)混合,得到了粘合剂组合物。

[0172] 表中以缩写记载的材料的具体情况如下所述。

[0173] (含氮化合物)

[0174] • CHMI:N-环己基马来酰亚胺(日本触媒公司制)

[0175] • NVC:N-乙烯基- ϵ -己内酰胺(东京化成工业公司制)

[0176] ((甲基)丙烯酸系单体)

[0177] • CBA:乙基卡必醇丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制,“VISCOAT # 190”,含有醚键)

[0178] • MEDOL-10:(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲基丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制,含有醚键)

[0179] • IDAA:丙烯酸异癸酯(大阪有机化学工业公司制)

[0180] • IBOA:丙烯酸异冰片酯(日本触媒公司制)

[0181] • VISCOAT # 216:丙烯酸-2-丁基氨基甲酰基氧基乙酯(大阪有机化学工业公司制,含有酰胺键)

[0182] • 4-HBA:丙烯酸4-羟基丁酯(Mitsubishi Chemical公司制)

- [0183] • UA-160TM:聚醚系多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯(新中村化学工业公司制)
- [0184] • AB-6:在单末端具有丙烯酰基的丙烯酸系化合物(东亚合成公司制)
- [0185] • HPVMM-L1253:在单末端具有甲基丙烯酰基的烯炔系化合物(Kraton Polymer Japan公司制)
- [0186] (光聚合引发剂)
- [0187] • Omnirad 184:1-羟基环己基苯基酮(IGM Resins公司制,裂解型光聚合引发剂)
- [0188] • Omnirad TP0:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(IGM Resins公司制,裂解型光聚合引发剂)
- [0189] • Esacure Tzt:2,4,6-三甲基二苯甲酮与4-甲基二苯甲酮的混合物(IGM Resins公司制,夺氢型光聚合引发剂)
- [0190] • Esacure 3644:3-香豆素酮(IGM Resins公司制,夺氢型光聚合引发剂)
- [0191] • Ominopol TP:(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦酸乙酯的聚合物(IGM Resins公司制,聚合物型光聚合引发剂)
- [0192] • Ominopol 910:聚乙二醇二(β -4(4-(2-二甲基氨基-2-苄基)丁酰基苯基)哌嗪)丙酸酯(IGM Resins公司制,聚合物型光聚合引发剂)
- [0193] • Ominopol 2702:双(二苯甲酮-2-羧酸)聚乙二醇酯(IGM Resins公司制,聚合物型光聚合引发剂)
- [0194] (热塑性树脂)
- [0195] • LA2140:丙烯酸系嵌段共聚物(Kuraray公司制)
- [0196] • LK9333:丙烯酸系嵌段共聚物(Kuraray公司制)
- [0197] • 丙烯酸系聚合物A:通过后述的方法合成
- [0198] • 丙烯酸系聚合物B:通过后述的方法合成
- [0199] (增粘剂)
- [0200] • KE-359:松香系树脂(荒川化学工业公司制)
- [0201] (交联剂)
- [0202] • Millionate MR:聚合MDI(东曹公司制)
- [0203] • CORONATE L:甲苯二异氰酸酯(东曹公司制)
- [0204] (胺化合物)
- [0205] • ADK STAB LA-52:四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四甲酸酯
- [0206] • Eversorb 93:癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯与癸二酸1-甲基10-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯的混合物
- [0207] (消泡剂)
- [0208] • KS-66:在硅油中配合了微粉末二氧化硅的油复合物型消泡剂(信越化学工业公司制)
- [0209] (丙烯酸系聚合物A)
- [0210] 在具备温度计、搅拌机、氮导入管、冷却管的2L容量的可分离式烧瓶中投入作为聚合溶剂的乙酸乙酯50质量份,通过加热使其回流后,投入作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)0.4质量份。将丙烯酸丁酯77质量份、丙烯酸2-乙基己酯17质量份、丙烯酸2-羟基乙酯0.01质量份、丙烯酸6质量份和作为链转移剂的1-硫代甘油0.15质量份混合,使用滴液

漏斗,用2小时滴加到可分离式烧瓶内。将开始滴加的时间作为聚合开始时间,从聚合开始起在60°C进行6小时聚合反应,由此得到了丙烯酸系聚合物溶液。将所得到的溶液加热干燥,得到了丙烯酸系聚合物A。

[0211] (丙烯酸系聚合物B)

[0212] 在具备温度计、搅拌机、氮导入管、冷却管的2L容量的可分离式烧瓶中投入作为聚合溶剂的乙酸乙酯80质量份,通过加热使其回流后,投入作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)0.1质量份。将丙烯酸2-乙基己酯18质量份、丙烯酸正庚酯79质量份、丙烯酸2-羟基乙酯0.2质量份、丙烯酸3质量份和作为链转移剂的十二烷基硫醇0.05质量份混合,使用滴液漏斗,用2小时滴加到可分离式烧瓶内。将开始滴加的时间作为聚合开始时间,从聚合开始起在80°C进行6小时聚合反应,由此得到了丙烯酸系聚合物溶液。将所得到的溶液加热干燥,得到了丙烯酸系聚合物B。

[0213] (2) 粘合片的制作

[0214] (实施例1~4、6、7、9~18、比较例2)

[0215] 利用涂抹器以使厚度成为100 μm 的方式将所得到的粘合剂组合物涂敷在脱模PET膜(NIPPA公司制,“1-C”,厚度38 μm)的内侧处理面上。需要说明的是,对于实施例2、3、7、9、12、13、16、17的粘合剂组合物,在涂敷前在粘合剂组合物中以成为表1~3中记载的含量的方式混合交联剂。接下来,在不密封涂敷层上表面的情况下,在大气环境下,使用间歇式UV LED固化装置,以使合计的照射量成为900 mJ/cm^2 的方式同时照射波长365 nm 、照度20 mW/cm^2 的紫外线和波长405 nm 、照度40 mW/cm^2 的光,由此使粘合剂组合物固化,得到了粘合片。作为上述间歇式UV LED固化装置,使用M UVBA(AITEC公司制)。然后,用经单面脱模处理的PET片(NIPPA公司制“1-E”,厚度50 μm)将粘合片的大气面密封,得到了包含粘合片的层叠体。

[0216] 需要说明的是,通过本方法得到的粘合片是不对粘合剂组合物进行加热而是仅进行紫外线照射而形成的,因此可以说削减 CO_2 排出量的效果优异。另外,在本方法中,可以说不使用进行加热而制作的丙烯酸系聚合物A、B而得到的粘合片的削减 CO_2 排出量的效果更优异。

[0217] (实施例5、8、比较例1)

[0218] 利用涂抹器以使厚度成为100 μm 的方式将所得到的粘合剂组合物涂敷在脱模PET膜(NIPPA公司制,“1-C”,厚度38 μm)的内侧处理面上。需要说明的是,对于实施例5、比较例1的粘合剂组合物,在涂敷前在粘合剂组合物中以成为表1、3中记载的含量的方式混合交联剂。接下来,用脱模PET膜(NIPPA公司制“1-E”,厚度50 μm)将大气面密封。在被密封的状态下使用间歇式UV LED固化装置,以合计的照射量成为1500 mJ/cm^2 的方式同时照射波长365 nm 、照度4 mW/cm^2 的紫外线和波长405 nm 、照度4 mW/cm^2 的光,由此使粘合剂组合物固化,得到了包含粘合片的层叠体。

[0219] 需要说明的是,通过本方法得到的粘合片也是不对粘合剂组合物进行加热而是仅进行紫外线照射而形成的,因此可以说削减 CO_2 排出量的效果优异。另外,在本方法中,可以说不使用进行加热而制作的丙烯酸系聚合物A、B而得到的粘合片的削减 CO_2 排出量的效果更优异。

[0220] (比较例3~7)

[0221] 在具备温度计、搅拌机、氮导入管、冷却管的2L容量的可分离式烧瓶中投入作为聚

合溶剂的乙酸乙酯70质量份和丙酮40质量份,通过加热使其回流后,投入作为聚合引发剂的2,2'-偶氮二(异丁腈)0.05质量份。接下来,使用滴液漏斗,用2小时将所得到的粘合剂组合物滴加到可分离式烧瓶内。将开始滴加的时间作为聚合开始时间,从聚合开始起在60°C进行6小时聚合反应,由此得到了聚合物溶液。

[0222] 在所得到的聚合物溶液中以成为表3中记载的含量的方式混合交联剂后,使用涂抹器以使干燥后的厚度成为100 μm 的方式涂敷在脱模PET膜(NIPPA公司制,“1-C”,厚度38 μm)上,得到了粘合片。干燥按照40°C时20分钟、60°C时20分钟、110°C时10分钟的顺序进行。然后,用经单面脱模处理的PET片(NIPPA公司制“1-E”,厚度50 μm)将粘合片的大气面密封,得到了包含粘合片的层叠体。

[0223] 需要说明的是,通过本方法得到的粘合片是将粘合剂组合物加热而形成的,因此可以说削减CO₂排出量的效果差。

[0224] (3) 动态粘弹性测定

[0225] 从所得到的包含粘合片的层叠体剥离两个脱模PET膜,在以下的条件下对粘合片进行动态粘弹性测定,得到了粘弹性曲线图。作为上述动态粘弹性测定装置,使用MCR-702e(AntonPaar公司制)等。根据所得到的粘弹性曲线图导出Ggtemp、GF1temp、Ggtemp与GF1temp的温度差、GF2temp、GF2tan δ 、GEtemp、GETan δ 和delta tan δ 。另外,求出根据所得到的粘弹性曲线图导出的tan δ 峰温度作为玻璃化转变温度(Tg)。将结果示于表1~3。

[0226] <条件>

[0227] 剪切法:使用8mm平行板,通过TwinDrive进行测定

[0228] 测定温度:-70°C~200°C

[0229] 升温速度:7°C/分钟

[0230] 频率:1Hz

[0231] 在以10°C/分钟从50°C降温至-70°C的过程中,以8N进行预压接,像下述(3-1)~(3-6)那样从低温进行测定。

[0232] (3-1)以20N的法向力以0.005%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于1500 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。

[0233] (3-2)在(3-1)之后,以8N的法向力以0.05%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于200 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。

[0234] (3-3)在(3-2)之后,以3N的法向力以0.5%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于150 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。在(3-3)的转矩值在120°C为止为150 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 以上的情况下,转移至(3-4)。

[0235] (3-4)在(3-3)之后,以1.5N的法向力以2%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于100 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。在(3-4)的转矩值在170°C为止为100 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 以上的情况下,转移至(3-5)。

[0236] (3-5)在(3-4)之后,以1N的法向力以5%的应变升温,在该条件下进行测定直至转矩值小于80 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 。在(3-5)的转矩值在190°C为止为80 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ 以上的情况、厚度小于30 μm 的情况下,转移至(3-6)。

[0237] (3-6)在(3-5)之后,以1N的法向力以10%的应变升温,在该条件下进行测定直至200°C。在(3-6)的温度达到200°C之前厚度小于20 μm 时,结束测定。至此在储能模量没有迎

来极小点的情况下,200°C或测定结束时的温度成为上述GEtemp。

[0238] <评价>

[0239] 对于实施例和比较例中得到的各粘合片进行以下的评价。将结果示于表1~3。

[0240] (180°剥离粘接力)

[0241] 将包含所得到的粘合片的层叠体以成为宽度75mm、长度125mm的方式切下后,剥离一个脱模PET膜,转印至易粘接性聚酯膜(东洋纺公司制,“Cosmoshine A4100”)的内侧处理面,以成为宽度25mm、长度200mm(被粘接面25mm×125mm)的方式切割,得到了层叠膜。然后,从层叠膜剥离另一个脱模PET膜,将露出的面贴合于宽度80mm、长度125mm、厚度1mm的SUS 304-BA基板,用2kg辊往复一次,由此进行压接,得到了试验片。

[0242] 将所得到的试验片在25°C、50%RH的环境下熟化1天后,使用万能试验机(A&D公司制,“Tensilon RTI-1310”)以300mm/min的速度进行180°剥离,由此测定180°剥离粘接力。

[0243] (耐冲击性)

[0244] 将包含所得到的粘合片的层叠体切下25mm×25mm后,剥离两个脱模PET膜。接下来,借助粘合片,将在中央开有20mm×20mm×3mm的孔的40mm×40mm×3mm的SUS基板与25mm×25mm×3mm的SUS基板贴合,得到了层叠体。对于所得到的层叠体,使用万能试验机(A&D公司制,“Tensilon RTI-1310”)以62N进行压接,制作试验片。使用落锤式冲击试验机(IMATEK公司制,“IM1C-15型”),用16Φ、总质量5kg的落锤子从51mm的高度通过自然落下对试验片的中央部进行冲击。根据ms v. s. N的谱图,算出第一个峰的面积(能量)作为冲击吸收率ΔE(J)。此外,将极大点作为峰值力(耐冲击试验力(N))。按照以下的基准评价了耐冲击性。

[0245] ◎: ΔE超过0.345J的情况或峰值力超过1.60N的情况

[0246] ○: ΔE为0.120J以上且0.345J以下且峰值力为1.20N以上且1.60N以下的情况

[0247] ×: ΔE小于0.120J且峰值力为1.20N以上且1.60N以下、或者ΔE为0.120J以上且0.345J以下且峰值力小于1.20N的情况

[0248] ××: ΔE小于0.120J且峰值力小于1.20N的情况

[0249]

[表1]

		实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
含氮化合物	CHMI	-	2	-	-	2	2.5	-	-	8	10
	NVC	50	-	50	-	2	-	50	15	-	2.5
	CBA	80	-	80	50	50	40	40	40	-	-
	MEDOL-10	-	40	-	20	30	40	40	-	-	40
	IDAA	-	40	-	-	10	-	-	70	40	40
	IBOA	-	20	-	-	20	20	20	10	10	20
	VISCOAT # 216	20	-	-	30	-	-	-	20	20	-
	4-HBA	-	5	5	-	5	-	-	5	5	-
	UA-160TM	5	-	1	5	-	2	25	3	3	2
	AB-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
光聚合引发剂	HPVM-L1253	-	-	-	-	-	-	-	25	25	-
	Omnirad 184	-	-	-	-	0.5	-	-	0.2	-	-
	Omnirad TPO	-	-	-	-	0.5	-	-	0.3	-	-
	Esacure TZT	-	2	-	3.2	2	4	4	-	-	4
	Esacure 3644	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Omnipol TP	2	1	2	2	1	2	2	-	1	2
	Omnipol 910	2	1	2	1	1	-	-	-	-	-
	Omnipol 2702	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
	LA2140	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LK9333	-	40	-	-	40	-	20	-	20	20
热塑性树脂	丙烯酸系聚合物A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸系聚合物B	-	-	150	-	-	-	-	-	40	-
增粘剂	KE-359	24	35	24	30	35	35	35	50	50	35
	Millionate MR	-	2	2.5	-	2	-	-	-	2	-
脲化合物	CORONATE L	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
	ADK STAB LA-52	-	3	-	3	3	3	3	-	3	-
消泡剂	Eversorb 93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	KS-68	0.26	0.23	-	0.18	-	0.23	-	-	0.81	0.23
评价	G1temp(°C)	-21.01	-27.73	-18.8	-9.8	-16.7	-33.22	-21.84	-13.8	-14.8	-18.8
	GF1temp(°C)	11.59	17.27	22.2	24.2	26.2	21.02	25.13	23.3	19.2	22.2
	G1temp与GF1temp的温度差(°C)	32.6	45.0	41.0	34.0	42.9	54.2	47.0	37.1	34.0	41.0
	GF2temp(°C)	-35.61	58.27	41.3	52.2	48.3	84.03	42.36	48.3	52.2	41.3
	GF2tanδ	0.422	0.439	0.783	0.833	0.811	0.439	0.792	0.815	0.452	0.783
	GFtemp(°C)	199.39	199.2	125.2	199.3	199.3	156.71	156.6	199.3	148.3	125.2
	GFtanδ	0.729	0.5267	0.2956	0.6725	0.03141	0.483	0.632	0.4954	0.4363	0.2956
	delta tanδ	8.78x10 ⁻⁷	6.31x10 ⁻⁴	-5.80x10 ⁻³	-1.09x10 ⁻³	-5.09x10 ⁻³	6.05x10 ⁻⁴	2.49x10 ⁻³	-2.12x10 ⁻³	1.56x10 ⁻³	-5.80x10 ⁻³
	Tg(°C)	8.73	-1.80	0.20	5.10	4.20	-2.30	3.35	4.20	5.10	0.20
	180°剥离粘接力	12.5	9.83	7.60	7.66	9.25	9.90	7.36	9.84	6.07	7.60
A/E(J)	0.341	0.284	0.179	0.232	0.130	0.270	0.253	0.311	0.137	0.179	
耐冲击性	1.36	1.51	1.40	1.34	1.24	1.61	1.96	1.68	1.24	1.40	
评价	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q	

[0250]

[表2]

		实施例										
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
含氮化合物	CHMI	-	2	2	3	-	2	-	-	-	-	
	NVC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
(甲基)丙烯酸系单体	CBA	50	-	-	40	-	30	30	50	30	50	
	MEDOL-10	-	40	40	-	40	-	-	30	-	30	
	IDAA	70	40	40	-	40	50	50	10	50	10	
	IBOA	10	20	20	-	20	20	20	20	20	20	
	VISCOAT #216	20	-	-	49	-	-	-	-	-	-	
	4-HBA	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	UA-160TM	3	-	1	5	5	-	-	-	-	5	
	AB-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	HPVM-L1253	25	-	-	-	-	25	-	-	-	-	
	Omnirad 184	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
光聚合引发剂	Omnirad TPO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Esacure T2T	-	2	4	3	3	3	3	4	3	4	
	Esacure 3644	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Omnipol TP	1	1	2	1	2	1	1	2	2	2	
	Omnipol 910	1	-	-	1	1	1	1	-	-	-	
	Omnipol 2702	4	-	-	-	-	-	-	4	-	-	
	LA2140	20	-	-	52	-	-	-	-	-	-	
	LK9333	-	-	-	-	52	5	23	52	52	52	
	丙烯酸系聚合物A	-	100	-	-	-	30	40	-	-	-	
	丙烯酸系聚合物B	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	
增粘剂	KE-359	50	50	50	40	35	45	40	35	40	35	
	Millionate MR	-	2.5	-	-	-	2	2	-	2	-	
交联剂	CORONATE L	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	
	ADK STAB LA-52	5	-	3	-	3	4	3	3	3	3	
胺化合物	Eversorb 93	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	
	KS-66	0.31	-	0.32	0.24	0.24	-	-	0.26	-	0.26	
消泡剂	Ggtemp(°C)	-38.73	-62.15	-61.41	-37.15	-28.7	-20.9	-29.8	-36.21	-29.8	-36.21	
	GF1temp(°C)	13.2	-11.89	-11.4	15.62	-0.8	4.2	-0.7	16.04	-0.7	16.04	
	Ggtemp与GF1temp的温度差(°C)	51.9	50.3	50.0	52.8	27.9	25.1	29.1	52.3	29.1	52.3	
	GF2temp(°C)	52.2	41.19	38.17	58.79	31.3	30.1	34.2	55.46	34.2	55.46	
	GF2tanδ	0.342	0.387	0.439	0.351	0.533	0.588	0.513	0.444	0.513	0.444	
	GEtemp(°C)	149.2	249.38	154.69	156.6	199.2	199.2	199.1	151.96	199.1	151.96	
	GETanδ	1.48	0.0132	1.12	1.32	1.764	0.508	1.047	0.383	1.047	0.383	
	delta_tanδ	1.17x10 ⁻²	2.01x10 ⁻³	5.84x10 ⁻³	1.25x10 ⁻²	7.33x10 ⁻³	4.04x10 ⁻³	3.24x10 ⁻³	1.61x10 ⁻³	3.24x10 ⁻³	1.61x10 ⁻³	
	Tg(°C)	-0.80	-16.2	-17.3	2.17	-16.8	-12.8	-16.7	3.32	-16.7	3.32	
	180°剥离粘接力	8.13	10.2	11.5	6.48	6.99	7.18	6.43	9.13	6.43	9.13	
评价	ΔE(J)	0.364	0.531	0.587	0.346	0.358	0.346	0.352	0.352	0.346	0.352	
	峰值力(N)	1.69	1.76	2.07	1.48	1.52	1.57	1.62	1.29	1.62	1.29	
	评价	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	

[0251]

[表3]

		比较例						
		1	2	3	4	5	6	7
含氮化合物	CHMI							
	NVC							
(甲基)丙烯酸系单体	CBA	30						
	MEDOL-10					40		40
	IDAA	50	70		70	40		40
	JBOA	20	10		10	20		20
	VISCOAT #216		20		20			
	4-HBA		5		5			5
	UA-160TM							
	AB-6				25			
	HPVM-L1253							
	Omnirad 184		1					
光聚合引发剂	Omnirad TPO		1					
	Esacure T2T	2						
	Esacure 3644							
	Omnipol TP							
	Omnipol 910	1						
	Omnipol 2702							
	LA2140	40						
	UK9333			50	20			15
	丙烯酸系聚合物A					100		
	丙烯酸系聚合物B			100				
增粘剂	KE-359	30	20	30	50	50	30	30
	Milionate MR	2			2			2
	CORONATE L			2		3	2	
胺化合物	ADK STAB LA-52	3		3	3	3		
	Eversorb 93							
消泡剂	KS-66		0.15					
	Ggtemp(°C)	-8.73	-14.7	-33.7	-3.7	-34.28	-20.9	-11.8
Ggtemp与GF1temp的温度差(°C)	GF1temp(°C)	21.2	13.3	-4.8	21.1	13.7	6.2	12.2
	GF2temp(°C)	29.9	28.0	28.9	24.8	48.0	27.1	24.0
	GF2tanδ	66.2	57.2	37.2	69.2	49.65	45.2	25.2
	GFtemp(°C)	0.316	0.301	0.541	0.278	0.326	0.348	0.310
	GFtanδ	199.27	199.1	199.1	199.2	156.59	199.2	199.1
delta tanδ	delta tanδ	3.57×10 ⁻³	2.77×10 ⁻³	6.70×10 ⁻⁴	0.5292	1.82	0.1172	0.6587
	Tg(°C)	1.20	-4.90	-20.7	4.30	1.03	-11.7	-0.80
180°剥离粘接力	180°剥离粘接力	8.58	5.88	7.04	9.40	6.56	5.34	8.17
	ΔE(J)	0.059	0.091	0.198	0.130	0.273	0.100	0.099
耐冲击性	峰值力(N)	0.682	0.801	1.045	1.092	1.184	0.835	0.886
	评价	x x x	x x x	x	x	x	x x	x x

[0252] 产业上的可利用性

[0253] 根据本发明,能够提供通过紫外线固化而得到且耐冲击性优异的粘合片。另外,根据本发明,能够提供具有该粘合片的层叠体的制造方法。

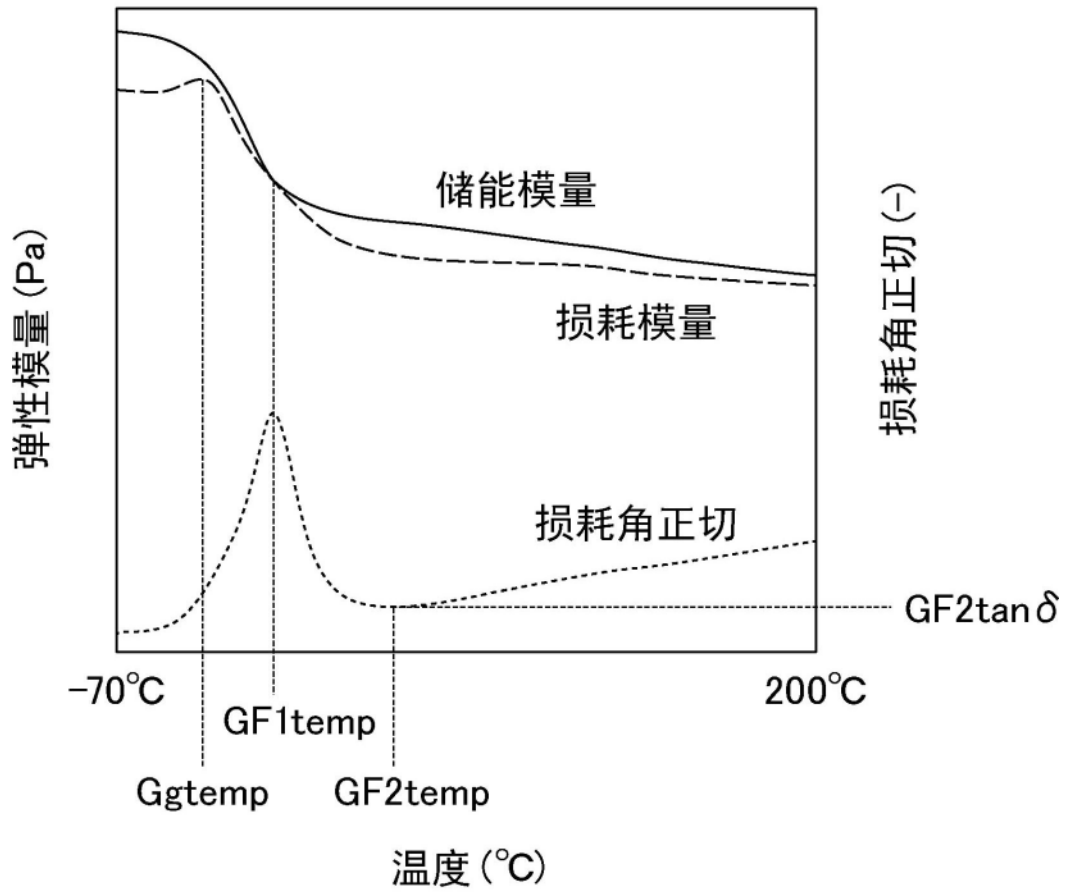


图1