

明 細 書

発明の名称：

粘着シート、フレキシブル画像表示部材及びフレキシブル画像表示装置 技術分野

[0001] 本発明は、曲面からなる画像表示装置や、折り曲げ可能な屈曲性画像表示装置等に好適に用いることができる粘着シート、該粘着シートを用いた、フレキシブル画像表示部材及びフレキシブル画像表示装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、有機発光ダイオード（O L E D）や量子ドット（Q D）を用いた、フレキシブル画像表示装置が開発され、広く商用化されつつある。

フレキシブル画像表示装置としては、画像表示面が曲面形状を有するベンダブル、繰り返し折り曲げが可能なフォルダブル、巻き取ることが可能なローラブル、伸縮可能なストレッチャブル等が挙げられる。

このような画像表示装置では、カバーレンズ、円偏光板、タッチフィルムセンサー、発光素子等の複数の部材シートが、透明な粘着シートで貼り合わされた積層構造をしており、それぞれの積層構造は、部材シートと粘着シートが積層してなる積層シートとみなすことができる。

[0003] 折り曲げ可能な屈曲性表示装置は、折り曲げた際の層間応力に起因する様々な課題が生じている。例えば、画面を折り畳んだ状態から開いたときに、屈曲状態に置かれたことによる影響が残らずに速やかに平らな状態に復元する積層シートが求められている。

また、折り畳み操作を繰り返すうちに、粘着シートの被着体である部材シートにストレスがかかることで亀裂が生じ、遂には破断する場合があります、特に過酷な条件となる低温での繰り返しでの折り畳み操作で耐久性のある積層シートであることも求められている。

[0004] このような折り曲げ可能な屈曲性表示装置の粘着シートに関しては、例え

ば、特許文献1では、アクリル重合体及び架橋剤を含む、粘着剤組成物の硬化後の貯蔵弾性率が -20°C の温度と 25°C の温度及び 200°C の温度において、それぞれ $60 \times 10^4 \sim 95 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $8 \times 10^4 \sim 11 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲を満たすことを特徴とするフォルダブルディスプレイ用粘着剤組成物が開示されている。

- [0005] また、特許文献2には、水酸基を有する単量体に由来する構成単位、及び（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体に由来する構成単位を含む（メタ）アクリル系共重合体と、架橋剤と、を含み、粘着剤層を形成した場合に、 -20°C における貯蔵弾性率が 0.05 MPa 以上 0.5 MPa 以下の範囲であり、 100°C における貯蔵弾性率に対する -20°C における貯蔵弾性率の割合が 15.0 以下であり、かつ、ゲル分率が 50 質量%以上であるフォルダブルディスプレイ用粘着剤組成物について開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第6845952号公報
特許文献2：特開2021-91772号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1に記載されているアクリル重合体と架橋剤からなる折り曲げ可能な屈曲性表示装置の粘着シートは、接着力と復元率が高いため、折り畳み時の剥離を軽減し、折り畳んだ状態から開いたときに速やかに平らな状態に復元できるものの、低温における貯蔵弾性率が高いため、繰り返しの折り畳み操作で粘着シートの被着体である部材シートにストレスがかかりやすく破断しやすい課題があると考えられる。
- [0008] また特許文献2に記載されている（メタ）アクリル重合体と架橋剤からなる折り曲げ可能な屈曲性表示装置の粘着シートは、低温における貯蔵弾性率が低いため、繰り返しの折り畳み操作による部材シートへのストレスは低減

しているが、復元性については言及していない。

[0009] そこで本発明では、折り畳んだ際、特に低温状態で折り畳んだ際に層間応力を小さくすることができ、部材シート又はフレキシブル部材の割れを抑制する耐久性（「低温屈曲耐久性」とも称する）に優れており、且つ、折り畳み操作を行った際に速やかに平らな状態に復元する回復性（「歪み回復性」とも称する）に優れた粘着シート、さらにはこれを用いたフレキシブル画像表示装置部材及びフレキシブル画像表示装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の粘着シートは、前記課題を解決するために、次の構成を有する。

[0011] [1]

（メタ）アクリル酸エステル共重合体及び架橋剤を含む粘着剤組成物から形成される粘着シートであって、

前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体が、当該共重合体を構成する成分として、（A）炭素数が1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体、（B）分子内にアルキレングリコール基を有し、かつ、（メタ）アクリロイル基を有する単量体、及び（C）窒素含有ビニル単量体を含み、

周波数1Hzの剪断モードで動的粘弾性測定より得られる -30°C における貯蔵剪断弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）が250kPa以下であり、かつ、歪み回復率（400%、1分）が70%以上である、粘着シート。

[2]

前記単量体成分（A）が、炭素数が8～12の直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体である、[1]記載の粘着シート。

[3]

前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、さらに、（D）水酸基含有単量体及び／又はカルボキシ基含有単量体を含む、[1]又は[2]記載の粘着シート。

[4]

前記粘着剤組成物は、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体 100 質量部に対して、前記架橋剤を 20～90 質量部含む、[1]～[3] のいずれか記載の粘着シート。

[5]

前記粘着剤組成物は、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体 100 質量部に対して、前記架橋剤を 30～90 質量部含む、[1]～[4] のいずれか記載の粘着シート。

[6]

前記架橋剤が、平均官能基数が 1.0 以上 2.0 未満の（メタ）アクリレートである、[1]～[5] のいずれか記載の粘着シート。

[7]

前記架橋剤は、単官能ウレタン（メタ）アクリレートを含む、[1]～[6] のいずれか記載の粘着シート。

[8]

前記単量体成分（B）が、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートである、[1]～[7] のいずれか記載の粘着シート。

[9]

前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分中に、前記アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが 2～4 質量%含まれる、[8] 記載の粘着シート。

[10]

前記粘着剤組成物が、光重合開始剤を含む、[1]～[9] のいずれか記載の粘着シート。

[11]

2つのフレキシブル部材が前記[1]～[10]のいずれか記載の粘着シートを介して貼り合わされた構成を備えた、フレキシブル画像表示装置部材。

[12]

〔 1 1 〕 記載のフレキシブル画像表示装置部材を有する、フレキシブル画像表示装置。

発明の効果

[0012] 本発明の粘着シートは、 -30°C といった低温の貯蔵弾性率が低く、かつ、歪み回復性に優れ、とりわけ、フレキシブル画像表示装置用として好適に利用することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明を詳細に説明する。但し、本発明が、次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0014] <用語の意味等>

本発明において「シート」とは、シート、フィルム、テープを概念的に包含するものである。

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及び「メタアクリル」を、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタアクリレート」をそれぞれ包括する意味である。

また、画像表示パネル、保護パネル等のように「パネル」と表現する場合、板体、シート及びフィルムを包含するものである。

[0015] 本明細書において、「 $X \sim Y$ 」(X , Y は任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「 X 以上 Y 以下」の意と共に、「好ましくは X より大きい」又は「好ましくは Y より小さい」の意も包含するものである。

また、「 X 以上」(X は任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「好ましくは X より大きい」の意を包含し、「 Y 以下」(Y は任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「好ましくは Y より小さい」の意も包含するものである。

さらに、「 X 及び／又は Y 」(X , Y は任意の構成)とは、 X 及び Y の少なくとも一方を意味するものであって、 X のみ、 Y のみ、 X 及び Y 、の3通りを意味するものである。

[0016] <<粘着シート>>

本発明の実施形態の一例に係る粘着シート（以下、「本粘着シート」とも称する）は、（メタ）アクリル酸エステル共重合体及び架橋剤を含む粘着剤組成物（以下、「本粘着剤組成物」とも称する）から形成される。

[0017] <（メタ）アクリル酸エステル共重合体>

前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、粘弾性と回復率を所定の範囲に調整するため、当該共重合体を構成する単量体成分として、（A）炭素数が1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体、（B）分子内にアルキレングリコール基を有し、かつ、（メタ）アクリロイル基を有する単量体、及び（C）窒素含有ビニル単量体を含むことが好ましい。

[0018] <単量体成分（A）>

前記（A）炭素数が1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、アルキル基の炭素数が1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体をいい、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル（（メタ）アクリル酸n-ブチル）、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸エイコシル等の直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

[0019] また、その他にも、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニル

、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸イソミスチリル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）アクリル酸2-プロピルヘプチル、（メタ）アクリル酸イソウンデシル、（メタ）アクリル酸イソドデシル、（メタ）アクリル酸イソトリデシル、（メタ）アクリル酸イソペンタデシル、（メタ）アクリル酸イソヘキサデシル、（メタ）アクリル酸イソヘプタデシル等の分岐鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0020] また、前記（A）炭素数が1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、粘弾性と回復率を所定の範囲に調整するため、とりわけ、炭素数が8～12の直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体が好ましく、それらの中でも、（メタ）アクリル酸オクチル（（メタ）アクリル酸n-オクチル）及び（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルから選ばれるいずれか1種以上のアルキル（メタ）アクリル酸エステルが、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分の主成分であることが好ましい。

なお、ここでの「主成分」とは、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分の中で最も多い質量比率を占める成分であることを意味し、具体的には、全単量体成分中の50質量%以上を占める単量体成分であり、中でも55質量%以上、その中でも60質量%以上を占める単量体成分であることが更に好ましい。

[0021] <単量体成分（B）>

前記（B）分子内にアルキレングリコール基を有し、かつ、（メタ）アクリロイル基を有する単量体としては、例えば炭素数1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキレングリコール、ジアルキレングリコール、トリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類が挙げられる。

接着力向上の点から、アルキレン基の炭素数は1～4であることが好ましく、特に2～3が好ましい。

アルキレン基の繰返し単位数（ n ）は、還元性の点から5～15が好ましく、更には7～13が好ましく、特に9～11が好ましい。

また、還元性の点から直鎖アルキレン基であることが好ましい。

さらに、低温における貯蔵剪断弾性率（ G' ）の増加を抑えて屈曲性を改善する観点から、特にアクリレートであることが好ましい。

[0022] また、その他にも、炭素数が1～18のアルキル基と炭素数1～4のアルキレングリコール基からなる官能基を導入したアルコシアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコシジアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコシトリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類や、フェノキシ基と炭素数1～4のアルキレングリコール基からなる官能基を導入したフェノシアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノシジアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノシトリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0023] これらの中でも、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリネオペンチルグリコール（メタ）アクリレート等のアルコシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが好ましく、中でもガラス転移温度（ T_g ）が低く、入手がしやすい点から、アルコシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート及びアルコシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートからなる群から選択される1種又は2種以上が好ましく、特にメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート及びエトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートからなる群から選択される1種又は2種以上が好ましい。

[0024] <単量体成分（C）>

前記（C）窒素含有ビニル単量体としては、例えば（メタ）アクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロールプロパン（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロイルピペリジン等を挙げることができる。

その他にも、アミノメチル（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレート、アミノイソプロピル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート、N-アルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレートモノマーも挙げられる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0025]（その他の単量体）

前記（A）～（C）と共重合可能なその他の単量体成分としては、例えば水酸基含有単量体（但し、（B）としてのアルキレングリコール（メタ）アクリレート類を除く）、カルボキシ基含有単量体、エポキシ基含有単量体、その他の共重合性単量体等を挙げることができる。

前記の中でも、（D）水酸基含有（メタ）アクリレート単量体及び／又はカルボキシ基含有（メタ）アクリレート単量体を使用することが、粘着シートの被着体に対する接着力向上の観点で特に好ましい。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0026]（水酸基含有単量体）

前記水酸基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

これらの中でも、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートから成る群より選択される、いずれか1種以上の水酸基含有（メタ）アクリレートを使用することが、粘着シートの被着体に対する接着力向上の観点から、特に好ましい。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0027] （カルボキシ基含有単量体）

前記カルボキシ基含有単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フ

マル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル等が挙げられる。これらの中でも（メタ）アクリル酸以外、とりわけ、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸及び2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルコハク酸が粘着シートの被着体に対する接着力向上の観点から特に好ましい。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0028] 前記エポキシ基含有単量体としては、例えばグリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル等を挙げることができる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0029] 前記その他の共重合性単量体としては、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有モノマー、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環系塩基性モノマー、マクロモノマー等を挙げることができる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0030] また、（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する単量体成分として、多官能（メタ）アクリレートを併用してもよい。該多官能（メタ）アクリレートとしては、粘着シートの損失剪断弾性率（ G'' （23℃））を調整しやすくする点、回復性を良好にするための適切な架橋ネットワーク形成をしやすくなる点から、2官能（メタ）アクリレートが好ましく、特に2官能ウレタン（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0031] 前記2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、ジ（アクリロキシエチル）イソシアヌレ

ート、アリル化シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0032] また、前記2官能ウレタン（メタ）アクリレートは、2個の（メタ）アクリロイルオキシ基（ $\text{CHR}=\text{C}(\text{=O})\text{O}-$ 、Rは水素原子又はメチル基）及びウレタン基（ $-\text{NHC}(\text{=O})\text{O}-$ ）を有するウレタン（メタ）アクリレートである。2官能ウレタンアクリレートは、通常、ジオールとジイソシアネートとの重縮合反応生成物であるポリウレタン鎖と、ポリウレタン鎖の両末端にそれぞれ結合した（メタ）アクリロイル基とを有する。

[0033] 前記2官能ウレタン（メタ）アクリレートの原料として用いられ得るジオールとしては、例えばポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール及びポリカプロラクトンジオールが挙げられる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0034] 前記2官能ウレタンアクリレートの原料として用いられ得るジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水素添加されたトリレンジイソシアネート、水素添加されたキシリレンジイソシアネート、水素添加されたジフェニルメタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0035] 前記2官能ウレタンアクリレートの原料として用いられ得る、水酸基を有する単官能アクリルモノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート及び1,4-シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0036] 前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分中において、前記（A）の炭素数が1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキル（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有量は、粘弾性を所定の範囲に調整する観点から、60～90質量%であることが好ましく、65～85質量%であることがより好ましく、70～80質量%であることが最も好ましい。

[0037] また、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分中において、前記（B）分子内にアルキレングリコール基を有し、かつ、（メタ）アクリロイル基を有する単量体の含有量は、低温における貯蔵剪断弾性率（ G' ）の増加を抑えて屈曲性を改善する観点から、1～5質量%であることが好ましく、1.5～4.5質量%であることがより好ましく、2～4質量%であることが最も好ましい。

なかでも、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分中において、前記アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート含有量は、2～4質量%であることが好ましい。

[0038] さらに、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分中において、前記（C）窒素含有ビニル単量体の含有量は、歪み回復性向上の観点から、0.1～5質量%であることが好ましく、0.5～4質量%であることがより好ましく、1～3質量%であることが最も好ましい。

[0039] また、前記その他の単量体の含有量は、粘着シートの被着体に対する接着力向上の観点から、8～30質量%であることが好ましく、10～25質量%であることがより好ましく、12～20質量%であることが最も好ましい。

[0040] なお、前記多官能（メタ）アクリレートの含有量は、粘着シートの損失剪断弾性率（ G'' （23℃））を調整しやすくする観点、回復性を良好にするための適切な架橋ネットワーク形成をしやすくなる観点から、0～2質量%であることが好ましく、0.25～1.5質量%であることがより好ましく、0.5～1質量%であることが最も好ましい。

[0041] <架橋剤>

本粘着剤組成物には、低温での貯蔵弾性率を小さくし、所望の粘弾性に調整するために、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体以外に架橋剤が含まれる。

本粘着剤組成物に使用される架橋剤としては、例えば（メタ）アクリレート系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アミン系架橋剤、過酸化物系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属塩系架橋剤等が挙げられる。

なお、これらは1種又は2種以上を併用して使用することができる。

[0042] 本粘着剤組成物には、エージングレス、架橋度の調整のしやすさ等の点から架橋剤の中でも光照射により硬化する性質を有する化合物である光架橋剤を用いることが好ましく、これにより前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体と架橋構造を形成することができる。

なお、「架橋構造を形成している」とは、ポリマー鎖が化学結合を介して架橋している場合のみならず、ポリマー鎖内又はポリマー鎖間の水素結合、静電的相互作用、ファンデルワールス力等の相互作用による非共有結合によって（疑似）架橋している場合も含む。

また、架橋剤同士が化学結合を介して架橋している場合や、ポリマー鎖同士又はポリマー鎖と架橋剤とが絡み合うことによって、疑似的に架橋している場合も、上記架橋構造に含まれる。

[0043] 前記光架橋剤としては、（メタ）アクリル酸エステル共重合体と架橋構造を形成し易い観点から、分子内にエチレン性不飽和基を有する化合物であることが好ましく、特に（メタ）アクリレートであることが好ましく、とりわけ、ホモポリマーとしたとき、すなわち、そのみを重合させてポリマーとしたときのガラス転移温度が -30°C 以下であることが好ましく、 -35°C 以下の（メタ）アクリレートがより好ましい。該ガラス転移温度の下限値は通常 -80°C である。

光架橋剤が、かかる範囲のガラス転移温度を有することにより、前記（メ

タ) アクリル酸エステル共重合体のガラス転移温度を比較的低く設定することができるようになる。

これにより本粘着シートが、接着性を担保しながら、かつ、曲げ変形時の座屈に耐える柔軟性を付与し、屈曲耐久性を兼備できるという、特に優れた効果を奏することができる。

前記(メタ)アクリレートとしては、例えば多官能(メタ)アクリレートを挙げることができ、その他にも単官能(メタ)アクリレートも好適であり、更に好ましくは単官能ウレタン(メタ)アクリレートである。

[0044] なお、前記多官能(メタ)アクリレートは、少量の単官能(メタ)アクリレートを副生成物として含む混合物であってもよく、前記単官能(メタ)アクリレートは、少量の多官能(メタ)アクリレートを含む混合物であってもよい。

[0045] また、前記架橋剤は、平均官能基数が1.0以上2.0未満である(メタ)アクリレートであるのが好ましい。平均官能基数が上記下限値以上であれば、適度な架橋構造をもたせてシート形状を保持することができ、平均官能基数が上記上限値未満であれば、架橋密度が高くなりすぎず、貯蔵弾性率を低く制御することが容易となり、各種部材シートへの接着性やフレキシブル性に優れた粘着シートを得ることができる。かかる観点から、架橋剤の平均官能基数は1.05～1.8が好ましく、1.1～1.6であるのがより好ましい。

なお、本明細書における平均官能基数とは、架橋剤1分子中に存在する(メタ)アクリロイル基の平均個数を意味する。

なお、本出願における「単官能」とは平均官能基数が1.0以上1.2以下であるものをいう。

[0046] 架橋剤の平均官能基数を上記範囲に調整する方法としては、架橋剤として、(メタ)アクリロイル基の平均付加数が1.0以上2.0未満である(メタ)アクリレートオリゴマーを用いる方法や、架橋剤として、多官能(メタ)アクリレートと単官能(メタ)アクリレートの混合物を用いる方法が挙げ

られる。

- [0047] また、前記架橋剤は、アルキレングリコール骨格を有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。架橋剤が上記構造を有することにより、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体における単量体成分（B）との親和性が高まる結果、粘着剤組成物の相溶性が向上すると共に、低温における貯蔵弾性率の制御が容易となり、低温屈曲耐久性に優れた粘着シートを得やすい点で好ましい。

前記グリコール骨格としては、例えばポリエチレングリコール骨格、ポリプロピレングリコール骨格、ポリテトラメチレングリコール骨格、ポリヘキサメチレングリコール骨格等を挙げることができる。これらの中でもとりわけ、ポリエチレングリコール骨格及び／又はポリプロピレングリコール骨格が特に好ましい。

- [0048] 前記多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1，2-エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，12-ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート等の多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物；アリル（メタ）アクリレート；ビニル（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン；エポキシアクリレート；ポリエステルアクリレート；ウレタンアクリレート；ブチルジ（メタ）アクリレート；ヘキシルジ（メタ）アクリレート；等が挙げられる。

- [0049] 前記単官能ウレタン（メタ）アクリレートは、多価アルコール、ポリイソシアネート及びヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートを反応させるこ

とによって得ることができる。

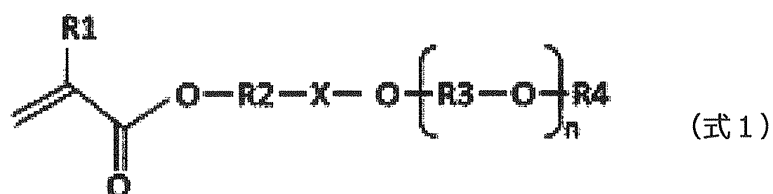
[0050] 前記多価アルコールとしては、例えばポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール等のポリC2-C6アルケニングリコール、及び水添ポリC2-C6アルケニングリコール；ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の炭素数1-10のアルキレングリコール又はこれらのアルキレングリコールから選択される1種類以上がエーテル結合により縮合したポリC2-C10アルキレングリコール等が挙げられる。

[0051] 前記ポリイソシアネートとしては、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート等が挙げられる。

[0052] 前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチロールシクロヘキシルモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシカプロラクトン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0053] 単官能ウレタン（メタ）アクリレートの中でも、ガラス転移温度が低く、歪み回復性向上の観点から、ポリプロピレングリコール骨格を有する単官能ウレタンアクリレートが好ましく、とりわけ、下記式1で表される単官能ウレタンアクリレートが特に好ましい。

[0054] [化1]



(ただし、式 1 中の R 1 は水素又はメチル基、X はウレタン結合、R 2、R 3 及び R 4 はアルキル基をそれぞれ表し、n は 2 以上の整数である。)

[0055] 架橋剤の重量平均分子量 (Mw) は、凝集力の高い粘着剤組成物が得られる観点から、1000～10万であることが好ましく、より好ましくは3000～5万、更に好ましくは5000～3万である。

[0056] 本粘着シートにおいて、重量平均分子量 (Mw) は、例えば以下のようにして求めることができる。

(重量平均分子量の測定方法)

4 mg の架橋剤に対して、テトラヒドロフラン (THF) 12 mL を用いて溶解させたものを測定試料とし、ゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography: GPC) 分析装置 (東ソー社製、HLC-8320GPC) を用いて、下記の条件で分子量分布曲線を測定することで、重量平均分子量 (Mw) を求めることができる。

- ・ ガードカラム: TSK guard column HXL
- ・ 分離カラム: TSK gel GMHXL (4 本)
- ・ 温度: 40℃
- ・ 注入量: 100 μL
- ・ ポリスチレン換算
- ・ 溶媒: THF
- ・ 流速: 1.0 mL/分

[0057] 前記架橋剤の含有量は、前記 (メタ) アクリル酸エステル共重合体 100 質量部に対して、1～100 質量部の範囲内であることが好ましく、10～95 質量部の範囲内であることがより好ましく、15～95 質量部の範囲内であることが更に好ましく、30～90 質量部の範囲内であることがより特に好ましく、50～90 質量部であることが最も好ましい。中でも55 質量部以上80 質量部以下、その中でも60 質量部以上75 質量部以下であることが好ましい。かかる割合で架橋剤を含有することで、接着力と屈曲耐久性をバランスよく兼備することができる。

また、前記架橋剤の含有量は、歪み回復性に優れた粘着シートを得る観点からは、前記架橋剤の含有量の好適範囲に加えて、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体100質量部に対して、20～90質量部の範囲内であることが好ましく、22～88質量部の範囲内であることがより好ましく、25～85質量部の範囲内であることが更に好ましい。

[0058] <光重合開始剤>

本粘着剤組成物には、更に光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤としては、例えば紫外線や可視光線等の光、より具体的には、波長200～780nmの光を照射することにより活性なラジカル種を発生する化合物を、好ましい例として挙げるができる。

[0059] 光重合開始剤としては、開裂型及び水素引抜型のいずれも使用することができる。

ただし、水素引抜型の光重合開始剤を使用した場合、（メタ）アクリル酸エステル共重合体からも水素引抜反応を起こして、架橋剤のみならず、（メタ）アクリル酸エステル共重合体も架橋構造に取り込まれ、架橋点が多い架橋構造を形成することができるため好ましい。

[0060] 前記水素引抜型の光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-（メタ）アクリロイルオキシベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイル蟻酸メチル、ビス（2-フェニル-2-オキソ酢酸）オキシビスエチレン、4-（1, 3-アクリロイル-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキソトリデシル）ベンゾフェノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、3-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、又はこれらの誘導体等を挙げることができる。

[0061] 光重合開始剤の含有量としては、（メタ）アクリル酸エステル共重合体1

00質量部に対して、0.01～5質量部であることが好ましく、中でも0.03質量部以上4質量部以下、その中でも0.05質量部以上3質量部以下であることが好ましい。光重合開始剤がかかる範囲内であれば良好な架橋反応が進行することとなる。

[0062] <その他の成分>

本粘着剤組成物は、前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体、架橋剤、光重合開始剤の他に、その他成分を含有することができる。

前記「その他成分」については、特に制限するものではない。例えば、次に説明する防錆剤、シランカップリング剤等を挙げることができる。

[0063] 前記防錆剤としては、例えばトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類等が好ましく、タッチパネル上の透明電極が腐食するのを防止することができる。

前記防錆剤は、本粘着剤組成物（100質量%）中に0.01～5質量%含有することが好ましく、中でも0.1質量%以上3質量%以下含有することが好ましい。

[0064] 前記シランカップリング剤としては、例えばグリシジル基を含有するシランカップリング剤や、（メタ）アクリル基、ビニル基を有するシランカップリング剤等を挙げることができる。

これらを含有することで、粘着シートを用いて積層体にした際に、部材シート又はフレキシブル部材との密着性が向上し、湿熱環境下での発泡現象を抑制することができる。

[0065] シランカップリング剤は、本粘着剤組成物（100質量%）中に0.01～3質量%含有することが好ましく、中でも0.1質量%以上1質量%以下含有することが好ましい。

被着体によっては、シランカップリング剤は0.01質量%の含有量であっても効果を発現することができ、一方で、3質量%以下に調整することで脱アルコールによる発泡を抑えることができる。

[0066] 本粘着剤組成物はまた、その他成分として、例えば硬化促進剤、充填剤、

カップリング剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、安定剤、顔料等の添加剤のうちの1種又は2種類以上の組み合わせを含有してもよい。

これら添加剤の量は、典型的には、粘着シートの硬化に悪影響を与えないように、又は粘着シートの物理的特性に悪影響を与えないように選択するのが好ましい。

[0067] <本粘着シートの構成>

本粘着シートは、本粘着剤組成物から形成されてなる粘着層（「本粘着層」とも称する）のみからなる単層シートであっても、本粘着層と他の層とを備えた複層シートであってもよい。

本粘着シートが、他の層を備えた複層シートである場合、本粘着シートを構成する層の中で本粘着層が最も厚みが大きいことが好ましい。

また、本発明の効果を享受できる点から、本粘着層の厚みは本粘着シートの総厚みの10～90%を占めるのが好ましく、中でも20%以上80%以下、その中でも30%以上70%以下を占めるのが更に好ましい。

[0068] <本粘着シートの物性>

本粘着シートは、次のような物性を有することができる。

[0069] （貯蔵剪断弾性率）

本粘着シートは、周波数1 Hzの剪断モードで動的粘弾性測定により得られる、 -30°C の貯蔵剪断弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）が250 kPa以下であり、200 kPa以下であることが好ましく、更には180 kPa以下であることが好ましく、特には150 kPa以下であることが好ましい。

なお、本粘着シートの貯蔵剪断弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）の下限値に関しては、形状維持の観点から、10 kPa以上であるのが好ましい。

[0070] 本粘着シートの貯蔵剪断弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）が前記範囲であることで、例えば本粘着シートを部材シートに貼着して、積層シート又はフレキシブル画像表示装置部材を形成した際、特に低温から高温において、積層シート又はフレキシブル画像表示装置部材の折り曲げ時の層間応力を小さくすることができ、部材シート又はフレキシブル部材の割れを抑制することができ

る。

[0071] (損失正接 ($\tan \delta$) の極大点、及び、ガラス転移温度 (T_g))

本粘着シートは、周波数 1 Hz の剪断モードで、動的粘弾性測定により得られる損失正接 ($\tan \delta$) の極大点が -40°C 以下にあることが好ましい。当該損失正接 ($\tan \delta$) の極大点は、ガラス転移温度 (T_g) と解釈することができ、ガラス転移温度 (T_g) が前記範囲にあることで、本粘着シートの貯蔵剪断弾性率 ($G' (-30^\circ\text{C})$) を 250 kPa 以下に調整しやすくなる。

[0072] なお、「ガラス転移温度」とは、損失正接 ($\tan \delta$) の主分散のピークが現れる温度をいう。よって、周波数 1 Hz の剪断モードで動的粘弾性測定により得られる損失正接 ($\tan \delta$) の極大点が 1 点のみ観察される場合、言い換えれば、 $\tan \delta$ 曲線が単峰山形状を呈する場合、ガラス転移温度 (T_g) が単一であるとみなすことができる。

[0073] 損失正接 ($\tan \delta$) の「極大点」とは、 $\tan \delta$ 曲線におけるピーク値、すなわち微分した際に正 (+) から負 (-) に変化する変曲点の中で、所定範囲又は全体範囲において最大の値を持つ点の意味である。

[0074] 種々の温度における弾性率 (貯蔵剪断弾性率) G' 、粘性率 (損失剪断弾性率) G'' 及び $\tan \delta = G'' / G'$ は、ひずみレオメーターを用いて測定することができる。

[0075] 貯蔵剪断弾性率 (G')、損失剪断弾性率 (G'')、及び損失正接 ($\tan \delta$) は、本粘着シートを構成する本粘着剤組成物の成分 (例えば、前記の (メタ) アクリル酸エステル共重合体を構成する単量体成分や架橋剤) の種類、配合量及びその重量平均分子量等を調整したり、さらに粘着シートのゲル分率等を調整したりすることによって、前記範囲に調整することができる。

ただし、この方法に限定されるものではない。

[0076] (歪み回復性)

本粘着シートは、実施例記載の方法で算出される歪み回復率 (400%、1 分) が、70% 以上であり、75% 以上であることが好ましく、更には 8

0%以上であることが好ましく、特に82%以上であることが好ましい。

なお、本粘着シートの歪み回復率(400%、1分)の上限値に関しては、粘着剤としての観点から99%以下であるのが好ましい。

[0077] 本粘着シートの歪み回復率(400%、1分)が前記範囲であることで、例えば本粘着シートを部材シートに貼着して、積層シート又はフレキシブル画像表示装置部材を形成した際、低温下で折り畳み操作を行った場合であっても、屈曲状態に置かれたことによる影響が残らない復元性に優れた粘着シートとすることができる。

[0078] 歪み回復率(400%、1分)は、本粘着シートを構成する本粘着剤組成物の成分(例えば、前記の(メタ)アクリル酸エステル共重合体を構成する単量体成分や架橋剤)の種類、配合量及びその重量平均分子量等を調整したり、さらに、粘着シートのゲル分率等を調整したりすることによって、前記範囲に調整することができる。

ただし、この方法に限定されるものではない。

[0079] (ゲル分率)

本粘着シートは、実施例記載の方法で算出されるゲル分率が45%質量以上であることが好ましく、50%質量以上であることが更に好ましく、60%質量以上であることがより好ましい。本粘着シートのゲル分率が前記下限値以上であることにより、形状を十分に保持することができる。

他方、本粘着シートのゲル分率は、90%質量%以下であることが好ましく、85%質量%以下であることが更に好ましく、80%質量%以下であることがより好ましい。

本粘着シートのゲル分率が前記上限値以下であることにより、接着力を高めることができる。

[0080] (厚み)

本粘着シートの厚みは、特に制限されるものではなく、その厚みが5 μ m以上であれば、ハンドリング性が良好であり、また、厚みが1000 μ m以下であれば、積層体の薄型化に寄与することができる。よって、本粘着シー

トの厚みは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、中でも $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

一方、上限に関しては、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、中でも $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0081] <本粘着シートの好ましい用途>

本粘着シートは、ディスプレイ部材を構成する部材（「ディスプレイ部材」とも称する）、とりわけ、ディスプレイを作製するのに用いるディスプレイ用のフレキシブル部材の貼合に使用することが好ましく、フレキシブルディスプレイを作製するのに用いるフレキシブルディスプレイ用の粘着部品として使用することが特に好ましい。

なお、フレキシブル部材については、後述するものと同一のものを使用することができる。

[0082] <本粘着シートの製造方法>

次に、本粘着シートの製造方法について説明する。

但し、以下の説明は、本粘着シートを製造する方法の一例であり、本粘着シートはかかる製造方法により製造されるものに限定されるものではない。

[0083] 本粘着シートは、（メタ）アクリル酸エステル共重合体（該共重合体を構成する単量体成分を重合して得られる部分重合体を含む）又は該共重合体を構成する単量体成分の混合物、架橋剤、光重合開始剤、その他の成分等を含有する本粘着剤組成物を調製し、本粘着剤組成物をシート状に成形し、（メタ）アクリル酸エステル共重合体及び／又は架橋剤を重合（「架橋」を包含する意であり、以下同様）させて硬化させ、必要に応じて適宜加工を施すことにより作製することができる。このようにして本粘着シートは、（メタ）アクリル酸エステル共重合体の重合体（「架橋物」を包含する意であり、以下同様）、すなわち硬化物を有するものとなる。

[0084] 本粘着剤組成物を調製する際、前記原料を、温度調節可能な混練機（例えば一軸押出機、二軸押出機、プラネタリーミキサー、二軸ミキサー、加圧ニーダー等）を用いて混練すればよい。

なお、種々の原料を混合する際、シランカップリング剤、酸化防止剤等の各種添加剤は、予め樹脂と共にブレンドしてから混練機に供給してもよいし、予め全ての材料を溶融混合してから供給してもよいし、添加剤のみを予め樹脂に濃縮したマスターバッチを作製し供給してもよい。

[0085] 本粘着剤組成物をシート状に成形する方法としては、公知の方法、例えばウェットラミネーション法、ドライラミネート法、Tダイを用いる押出キャスト法、押出ラミネート法、カレンダー法やインフレーション法、射出成型、注液硬化法等を採用することができる。中でも、シートを製造する場合は、ウェットラミネーション法、押出キャスト法、押出ラミネート法が好適である。

[0086] 本粘着シートに硬化性を付与するためには、上述のように、架橋剤及び／又は重合開始剤を用いて、本粘着剤組成物を重合、言い換えれば架橋させるのが好ましい。

本粘着剤組成物が光重合開始剤を含む場合、熱及び／又は活性エネルギー線を照射し硬化させることにより、本粘着剤組成物を重合させて硬化させることができる。

例えば、本粘着剤組成物を成形体、例えばシート体に成形したものに、熱及び／又は活性エネルギー線を照射することにより、本粘着シートを製造することができる。

ここで、照射する活性エネルギー線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、電子線等の電離性放射線、紫外線、可視光線等を挙げることができ、中でも光学装置構成部材へのダメージ抑制や反応制御の観点から紫外線が好適である。

[0087] また、活性エネルギー線の照射エネルギー、照射時間、照射方法等に関しては、特に限定されず、光重合開始剤を活性化させて、(メタ)アクリル酸エステル共重合体及び／又は架橋剤を重合できればよい。

光重合開始剤として水素引抜型光重合開始剤を用いた場合、(メタ)アクリル酸エステル共重合体からも水素引抜反応を起こして、架橋剤のみならず

、（メタ）アクリル酸エステル共重合体も架橋構造に取り込まれ、架橋点が多い架橋構造を形成することができる。

従って、本粘着シートは、水素引抜型光重合開始剤を用いて硬化して製造するのがより一層好ましい。

[0088] 前記とは異なる本粘着シートの製造方法として、前記と同様にして本粘着剤組成物を調製し、これを、離型処理された表面を有する何らかの部材、例えば、離型フィルムにコーティングし、当該粘着剤組成物を硬化させることにより、粘着層（「粘着シート」を包含する意味である）を形成して得る方法を挙げることができる。但し、これらの方法に限定するものではない。

[0089] 本粘着剤組成物を上述のようにコーティングする際、必要に応じて、本粘着剤組成物を適切な溶剤に溶解させるようにしてもよい。

[0090] 本粘着剤組成物をコーティングする方法としては、一般的な塗工方法であれば特に限定されることなく採用可能である。例えば、ロールコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、コンマコーティング、スクリーン印刷等の方法を挙げることができる。

[0091] このようなコーティング手法を用いた場合、前記の活性エネルギー線照射による硬化の他、熱硬化させることにより本粘着シートを得ることもできる。コーティングの場合、本粘着シートの厚みは塗工厚みと塗工液の固形分濃度によって調整できる。

[0092] なお、ブロッキング防止や異物付着防止の観点から、本粘着シートの少なくとも片面に、離型層が積層されてなる保護フィルムを設けることもできる。

また、必要に応じて、エンボス加工や種々の凹凸（円錐や角錐形状や半球形状等）加工を行ってもよい。また、各種部材シートへの接着性を向上させる目的で、表面にコロナ処理、プラズマ処理及びプライマー処理等の各種表面処理を行ってもよい。

[0093] <<本積層シート>>

本発明の実施形態の一例に係る積層シート（以下、「本積層シート」とも

称する)は、本粘着シートの少なくとも片面に部材シートを備えたものである。

[0094] 本積層シートは、例えば部材シート（以下「第1の部材シート」と称することがある）と、本粘着シートと、前記とは別の部材シート（以下「第2の部材シート」と称することがある）とが、この順で積層されてなる構成を備えた積層シートであることが好ましい。

本粘着シートを、第1の部材シート及び／又は第2の部材シートに貼着することにより、本積層シートを作製することができる。但し、このような製造方法に限定するものではない。

なお、第1の部材シートと第2の部材シートは同じでもよいし、異なるものでもよい。

[0095] <部材シート>

本積層シートを構成する部材シート、すなわち、本粘着シートに貼着される部材シート（「第1の部材シート」及びは「第2の部材シート」を包含する）としては、例えばシクロオレフィン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂及びポリウレタン樹脂からなる群から選択される1種又は2種以上の樹脂を主成分として含む樹脂シート、又は、薄膜ガラス等のガラスを挙げることができる。ここで、薄膜ガラスとは、前記で挙げた部材シートの厚みを有するガラスを指す。

[0096] なお、前記の「主成分」とは、部材シートを構成する樹脂成分の中で最も多い質量比率を占める成分であることを意味し、具体的には、部材シート又は該部材シートを形成する樹脂組成物の50質量%以上を占めるものであり、中でも55質量%以上、その中でも60質量%以上を占めることが更に好ましい。

[0097] フレキシブル画像表示装置の構成や本粘着シートの位置にも依るが、第1の部材シート及び第2の部材シートとしては、カバーレンズ、偏光板、位相差フィルム、バリアフィルム、タッチセンサーフィルム、発光素子等を挙げ

ることができる。

特に、画像表示の構成を考慮すると、第1の部材シートは、タッチ入力機能を有することが好ましい。本積層シートが前述した第2の部材シートを有する場合、第2の部材シートもタッチ入力機能を有していてもよい。

[0098] <本積層シートの厚み>

本積層シートの厚みは、特に制限されるものではない。例えば、画像表示装置に使用される場合の一例としては、本積層シートはシート状であり、その厚みが0.01mm以上であれば、ハンドリング性が良好であり、また、厚みが1mm以下であれば、積層体の薄型化に寄与することができる。よって、本積層シートの厚みは、0.01mm以上であることが好ましく、更には0.03mm以上、特には0.05mm以上であることが好ましい。

一方、上限に関しては、1mm以下であることが好ましく、更には0.7mm以下、特には0.5mm以下であることがより好ましい。

本粘着シートは、本粘着剤組成物からなる粘着層の片面又は両面に、離型フィルムを積層して離型フィルム付き粘着シートとして提供することもできる。

[0099] <本積層シートの製造方法>

次に本積層シートの製造方法について説明する。

但し、以下の説明は、本積層シートを製造する方法の一例であり、本積層シートはかかる製造方法により製造されるものに限定されるものではない。

[0100] 本積層シートは、本粘着シートの製造方法と同様に本粘着剤組成物を調製し、例えば第1の部材シート及び／又は第2の部材シート上に、該本粘着剤組成物を塗布して硬化させるようにして、本積層シートを製造すればよい。

この際、本粘着剤組成物の調製方法、コーティング方法、本粘着剤組成物の硬化方法等は、本粘着シートの製造方法と同様である。

[0101] また、予め製造した本粘着シートを、第1の部材シート及び／又は第2の部材シートに貼り合せて本積層シートを製造するようにしてもよい。

[0102] なお、接着性を向上させる目的、本粘着シート、第1の部材シート及び第

2の部材シートのそれぞれの表面に、コロナ処理、プラズマ処理及びプライマー処理等の各種表面処理を行ってもよい。

[0103] 本積層シートが、本粘着シートの片面にのみ部材シートが積層された構成である場合、部材シートが積層されていない本粘着シートの片面に、離型層が積層されてなる保護フィルムを設けることもできる。

[0104] <本フレキシブル画像表示装置部材>

本発明の実施形態の一例に係るフレキシブル画像表示装置部材（以下、「本フレキシブル画像表示装置部材」とも称する）は、2つのフレキシブル部材が、本粘着シートを介して貼り合わされた構成を有するフレキシブル画像表示装置部材である。

[0105] 本フレキシブル画像表示装置部材の構成要素のうち、本粘着シートについては上述の通りであり、粘着シート以外の要素について、以下説明する。

[0106] （フレキシブル部材）

本フレキシブル画像表示装置部材を構成するフレキシブル部材としては、例えば有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ等のフレキシブルディスプレイ、カバーレンズ（カバーフィルム）、偏光板、偏光子、位相差フィルム、バリアフィルム、視野角補償フィルム、輝度向上フィルム、コントラスト向上フィルム、拡散フィルム、半透過反射フィルム、電極フィルム、透明導電性フィルム、金属メッシュフィルム、タッチセンサーフィルム等のディスプレイ用のフレキシブル部材を挙げることができる。これらのうちのいずれか1種又は2種のうちの2つを組み合わせ使用すればよい。例えば、フレキシブルディスプレイと、その他のフレキシブル部材との組み合わせや、カバーレンズと、その他のフレキシブル部材との組み合わせを挙げることができる。

[0107] なお、フレキシブル部材とは、屈曲可能な部材、とりわけ、繰り返し屈曲可能な部材であることを意味する。特に、屈曲半径が25mm以上の湾曲形状に固定が可能な部材、とりわけ、屈曲半径25mm未満、より好ましくは屈曲半径3mm未満での繰り返しの曲げ作用に耐えることができる部材であ

ることが好ましい。

- [0108] 上述の構成において、フレキシブル部材の主成分は、例えばシクロオレフィン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂及びガラス等を挙げることができ、これらのうちに1種の樹脂であっても、又は2種以上の樹脂であってもよい。

なお、ここでの「主成分」とは、フレキシブル部材を構成する成分の中で最も多い質量比率を占める成分であることをいい、具体的にはフレキシブル部材を形成する樹脂組成物の50質量%以上を占めるものであり、更には55質量%以上、特には60質量%以上を占めることが好ましい。また、フレキシブル部材は、薄膜ガラスからなるものであってもよい。

- [0109] <本フレキシブル画像表示装置部材の製造方法>

本フレキシブル画像表示装置部材の製造方法としては、特に制限されるものではなく、上述のように、本粘着剤組成物をフレキシブル部材上に塗布して形成してもよいし、予め当該本粘着剤組成物を用いてシート状に成形した後、フレキシブル部材と貼合してもよい。

- [0110] <本画像表示装置>

本発明の実施形態の一例に係る画像表示装置（以下、「本画像表示装置」とも称する）は、本積層シート又は本フレキシブル画像表示装置部材を組み込んでなる画像表示装置である。例えば、本積層シートを、他の画像表示装置構成部材に積層することで、本積層シートを備えたフレキシブル画像表示装置を形成することができる。

- [0111] 「フレキシブル画像表示装置」とは、繰り返し折り曲げても折り曲げの跡を残さず、折り曲げを解放した際には折り曲げる前の状態まで素早く回復することができ、折り曲げても歪みなく画像を表示できる画像表示装置をいう。

より具体的には、屈曲半径が25mm以上の湾曲固定形状が可能な部材、とりわけ、屈曲半径25mm未満、より好ましくは屈曲半径3mm未満での

繰り返しの曲げ作用に耐えることができる部材からなる画像表示装置を挙げることができる。

- [0112] 本積層シートは、低温における環境下で折り畳み操作をしても、積層シートのデラミや割れを防止でき、復元性も良好であるので、フレキシブル性に優れた画像表示装置を製造できることが特徴の一つである。

実施例

- [0113] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。尚、例中「部」、「%」とあるのは、質量基準を意味する。

- [0114] まず、実施例及び比較例で用いた（メタ）アクリル酸エステル共重合体、架橋剤等を含む粘着剤組成物の詳細について説明する。

- [0115] （１）（メタ）アクリル酸エステル共重合体（Ⅰ～Ⅴ）

表１に、実施例及び比較例で用いた（メタ）アクリル酸エステル共重合体（Ⅰ～Ⅴ）の組成（単量体成分の質量割合）を示す。

- [0116] [表1]

（メタ）アクリル酸エステル共重合体の組成（質量部）		I	II	III	IV
単量体（Ａ）成分	n-オクチルアクリレート（NOAA）	69.3	69.1	69.1	-
	エチルアクリレート（EA）	10	8.1	6.2	-
	2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）	-	-	-	75
単量体（Ｂ）成分	メトキシポリエチレングリコール-メタクリレート（n≒9）	1.9	1.9	1.9	-
	メトキシポリエチレングリコール-アクリレート（n≒9）	1.9	1.9	1.9	-
単量体（Ｃ）成分	ジメチルアクリルアミド（DMAA）	1.9	1.9	1.9	-
単量体（Ｄ）成分	2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）	15	15.1	15.1	25
	2-アクリロイルオキシエチル-コハク酸	-	1.9	1.9	-
	2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸	-	-	1.9	-

- [0117] （２）架橋剤

架橋剤として、光架橋剤である、プロピレングリコール骨格含有単官能ウレタンアクリレート（重量平均分子量（Mw）：約１００００、ＡＧＣ社製「PEM-X264」）を用いた。

[0118] (3) 光重合開始剤

光重合開始剤として、水素引抜型光重合開始剤である、4-メチルベンゾフェノンと2,4,6-トリメチルベンゾフェノンとの混合物（IGM社製、EsacureTZT）を用いた。

[0119] (4) シランカップリング剤

シランカップリング剤として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた。

[0120] (5) 酢酸エチル

溶剤として酢酸エチルを用いた。

[0121] (6) 粘着剤組成物の作製

表1に記載の(メタ)アクリル酸エステル共重合体(I~IV)に、前記架橋剤、光重合開始剤、シランカップリング剤を表2の通りに配合し、固形分濃度が35%となるように酢酸エチルを添加して実施例及び比較例の粘着剤組成物を作製した。

[0122] [表2]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(メタ) アクリル酸 エステル 共重合体	I	部	100	-	-	-	100	-	-	-
	II	部	-	100	100	-	-	100	-	-
	III	部	-	-	-	100	-	-	100	-
	IV	部	-	-	-	-	-	-	-	100
架橋剤		部	52	50	75	50	-	-	-	-
光重合開始剤		部	3	3	3	3	3	3	3	3
シランカップリング剤		部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3	0.4
UV照射量 (J/cm ²)			0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1

[0123] <粘着シートの作製>

実施例1~4及び比較例1~4では、以下のようにして粘着シートを得た。

表2に示した質量比で原料を配合し、均一に混合して粘着剤組成物を調製した。続いてシリコーン離型処理された厚み100μmの離型フィルム（三菱ケミカル社製PETフィルム）上に、アプリケーションで溶剤乾燥後の厚み

が50 μm となるように塗布した。塗布後、温度90℃に加熱した乾燥機内に入れて10分間保持し、粘着剤組成物が含有する溶剤を揮発させた。

[0124] その後、溶剤を乾燥させた当該粘着剤組成物の表面に、シリコン離型処理された厚み75 μm の離型フィルム（三菱ケミカル社製PETフィルム）を積層し、高圧水銀ランプを用いて前記離型フィルムを介して前記粘着剤組成物に対して、波長365 nmの積算光量が表2に記載の照射量となるように紫外線照射を行い、粘着シートの表裏両面に離型フィルムが積層された離型フィルム付き粘着シートを得た。

[0125] <粘着シートの測定／評価>

実施例及び比較例で得た粘着シートの測定・評価を次のように行った。

[0126] <動的粘弾性>

実施例及び比較例で作製した離型フィルム付き粘着シートから離型フィルムを取り除き、粘着シートを複数層積層することで、厚み0.8 mmの積層体とした。得られた積層体から、直径10 mmの円柱体（高さ1.0 mm）を打ち抜き、これを測定サンプルとした。

当該測定サンプルについて、粘弾性測定装置（T. A. Instruments社製、製品名「DHR 20」）と ϕ 8 mmの平行プレートを用いて、周波数1 Hz、歪0.1%の剪断モードにて動的粘弾性測定を行い、各温度の貯蔵剪断弾性率（G'）、損失剪断弾性率（G''）、損失正接（ $\tan \delta$ ）を得た。

[0127] （測定条件）

- ・粘着治具： ϕ 8 mm平行プレート、
- ・歪み：0.1%
- ・周波数：1 Hz
- ・測定温度：-50～100℃
- ・昇温速度：5℃／分の条件

[0128] <ゲル分率>

実施例及び比較例で作製した離型フィルム付き粘着シートから離型フィル

ムを取り除き、粘着シートを複数層積層することで、厚み0.8 mmの積層体とした。得られた積層体を測定サンプルとした。

この測定サンプルを酢酸エチルに24時間浸漬した後、70℃で4.5時間乾燥させ、その後に残留したゲル成分の質量分率を求めゲル分率とした。

なお、結果は2つのサンプルの測定値の平均とした。

[0129] <接着力>

実施例及び比較例で作製した離型フィルム付き粘着シートから、一方の離型フィルムを剥がして露出した粘着面に、高圧水銀ランプを用いて波長365 nmの積算光量が2 J/cm²となるように紫外線照射処理をした厚み50 μmのポリエステルフィルム（三菱ケミカル社製PETフィルム）を裏打ちフィルムとしてハンドローラーにてロール貼合した。これを幅10 mmの短冊状に切り出し、残る離型フィルムを剥がして露出した粘着面をガラス上にハンドローラーでロール貼合した。その後、オートクレーブ処理（60℃、ゲージ圧0.2 MPa、20分間）を施して仕上げ貼着し、ガラス/粘着シート/ポリエステルフィルムからなる接着力測定用サンプルを作製した。

前記サンプルについて、温度23℃、湿度50%RHの環境で、剥離角180°、剥離速度300 mm/分でポリエステルフィルム及び粘着シートをガラスから引き剥がし、ガラスと粘着シートとの界面の剥離力（N/cm）を測定した。なお、結果は3つのサンプルの測定値の平均値とした。

[0130] <歪み回復性>

実施例及び比較例で作製した離型フィルム付き粘着シートから離型フィルムを取り除き、粘着シートを複数層積層することで、厚み0.8 mmの積層体とした。得られた積層体から、直径10 mmの円柱体（高さ1.0 mm）を打ち抜き、これを測定サンプルとした。

当該測定サンプルについて、粘弾性測定装置（T. A. I n s t r u m e n t s社製、製品名「DHR 20」）とφ8 mmの平行プレートを用いて、25℃で、下記式による歪み（%）で、400%歪ませ10分間保持した。

$$\text{歪み (\%)} = \text{半径 (r)} \times \text{ねじれ角 (\theta)} / \text{厚み (l)} \times 100$$

その後歪みの付与を解放し、生じる歪みの回復を測定した。歪みの付与を解放してから1分後の歪み回復値より下記式を用いて歪み回復率（400%、1分）を算出した。

$$\text{歪み回復率 (400\%, 1分)} = (\text{1分後の歪み回復値 (\%)} / 400 (\%))$$

[0131] <低温屈曲耐久性>

実施例及び比較例で作製した離型フィルム付き粘着シートから離型フィルムを取り除き、厚み23 μm の環状オレフィンポリマー（COP）フィルムと厚み50 μm の透明ポリイミドフィルム（CPI）をそれぞれハンドローラーにてロール貼合した。その後、オートクレーブ処理（60℃、ゲージ圧0.2MPa、20分間）を施して仕上げ貼着し、COP／粘着シート／CPIの3層からなる積層シートを作製した。得られた積層体を幅40mmの短冊状に切り出し、測定サンプルとした。

当該測定サンプルについて、折曲環境試験機（ユアサシステム機器社製、製品名「ETS with CHAMBER CL09 type-D01」）を用いてCOP側が内側に折り曲げとなる状態で、温度−20℃、曲げR=2、折り曲げ速度60r／分、折曲回数10万回の条件下で折曲試験を行った。

[0132] 折り曲げ試験後の測定サンプルについて以下の通り評価を行った。

○（Good）：折り曲げ試験後の測定サンプル屈曲部にフィルムの割れが見られず、優れた低温における屈曲耐久性が確認された。

×（Poor）：折り曲げ試験後の測定サンプル屈曲部にフィルムの割れが生じており、低温での屈曲耐久性に劣ることが確認された。

[0133] 粘着シートの測定及び評価によって得られた結果を表3に示す。

[0134]

[表3]

測定及び評価結果	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
G'(-30℃)[kPa]	189	214	169	232	916	1057	1508	3900
tanδの極大点(Tg)[℃]	-44	-43	-45	-41	-34	-33	-31	-27
ゲル分率(%)	58	58	62	59	69	72	74	33
接着力(N/cm)	2.4	2.4	1.8	2.4	3.6	3.4	2.8	14.9
歪み回復率(400%、1分)[%]	77	75	84	76	72	72	75	18
低温屈曲耐久性	○	○	○	○	×	×	×	×

[0135] 実施例の粘着シートは、特定組成の（メタ）アクリル酸エステル共重合体及び架橋剤を含む粘着剤組成物から形成されることにより、低温での低い貯蔵弾性率と歪み回復性を両立しており、低温状態で繰り返し折り畳んだ際の部材シートの割れを抑制する耐久性と折り畳み操作を行った際に速やかに平らな状態に復元する回復性に優れ、フレキシブル画像表示装置の粘着シートとして好適に使用できるものであった。

[0136] 一方、比較例の粘着シートは、低温での低い貯蔵弾性率と歪み回復性のいずれか、又は両方を満たさず、低温状態で繰り返し折り畳んだ際に部材シートの割れが生じた。このため、フレキシブル画像表示装置の粘着シートとして劣るものであった。

[0137] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明によれば、 -30°C といった低温の貯蔵弾性率が低いため、低温状態で折り畳んだ際に層間で剥離が生じない耐久性（「低温屈曲耐久性」とも称する）に優れており、かつ折り畳み操作を行った際に速やかに平らな状態に復元する回復性（「歪み回復性」とも称する）に優れたフレキシブル画像表示装置用の粘着シートを得ることができる。このため、得られた粘着シートは、ベンダブル、フォルダブル、ローラブル、ストレッチャブル等の様々なフレキシブル画像表示装置の粘着シートとして有用であり、とりわけ、繰

り返し折り曲げが生じるフォルダブル画像表示装置の粘着シートに好適である。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル酸エステル共重合体及び架橋剤を含む粘着剤組成物から形成される粘着シートであって、
- 前記(メタ) アクリル酸エステル共重合体が、当該共重合体を構成する成分として、(A) 炭素数が1～20の分岐鎖状又は直鎖状のアルキル(メタ) アクリル酸エステル単量体、(B) 分子内にアルキレングリコール基を有し、かつ、(メタ) アクリロイル基を有する単量体、及び(C) 窒素含有ビニル単量体を含み、
- 周波数1 Hzの剪断モードで動的粘弾性測定より得られる -30°C における貯蔵剪断弾性率($G'(-30^{\circ}\text{C})$)が250 kPa以下であり、かつ、歪み回復率(400%、1分)が70%以上である、粘着シート。
- [請求項2] 前記単量体成分(A)が、炭素数が8～12の直鎖状のアルキル(メタ) アクリル酸エステル単量体である、請求項1記載の粘着シート。
- [請求項3] 前記(メタ) アクリル酸エステル共重合体は、さらに、(D) 水酸基含有単量体及び／又はカルボキシ基含有単量体を含む、請求項1又は2記載の粘着シート。
- [請求項4] 前記粘着剤組成物は、前記(メタ) アクリル酸エステル共重合体100質量部に対して、前記架橋剤を20～90質量部含む、請求項1～3のいずれか一項記載の粘着シート。
- [請求項5] 前記粘着剤組成物は、前記(メタ) アクリル酸エステル共重合体100質量部に対して、前記架橋剤を30～90質量部含む、請求項1～4のいずれか一項記載の粘着シート。
- [請求項6] 前記架橋剤が、平均官能基数が1.0以上2.0未満の(メタ) アクリレートである、請求項1～5のいずれか一項記載の粘着シート。
- [請求項7] 前記架橋剤は、単官能ウレタン(メタ) アクリレートを含む、請求項1～6のいずれか一項記載の粘着シート。

- [請求項8] 前記単量体成分（B）が、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートである、請求項1～7のいずれか一項記載の粘着シート。
- [請求項9] 前記（メタ）アクリル酸エステル共重合体を構成する全単量体成分中に、前記アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが2～4質量％含まれる、請求項8記載の粘着シート。
- [請求項10] 前記粘着剤組成物が、光重合開始剤を含む、請求項1～9のいずれか一項記載の粘着シート。
- [請求項11] 2つのフレキシブル部材が前記請求項1～10のいずれか一項記載の粘着シートを介して貼り合わされた構成を備えた、フレキシブル画像表示装置部材。
- [請求項12] 請求項11記載のフレキシブル画像表示装置部材を有する、フレキシブル画像表示装置。