

明 細 書

発明の名称：

粘着シート、これを用いた離型フィルム付き粘着シート、画像表示装置用積層体、フレキシブル画像表示装置、フレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート、及び粘着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、粘着シート、これを用いた離型フィルム付き粘着シート、画像表示装置用積層体、フレキシブル画像表示装置、フレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート、及び粘着剤組成物に関するものであり、更に詳しくは、屈折率が低く、フレキシブル性を有する粘着シート、これを用いた離型フィルム付き粘着シート、画像表示装置用積層体、フレキシブル画像表示装置、フレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート、粘着剤組成物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、巻き取ることができるローラブル、伸縮される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、表面保護フィルムやカバーレンズ、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、粘着シートが剥がれたり、被着体である部材にストレスがかかることで部材の亀裂が生じ、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折り畳み操作に対して、耐久性のある積層シートであることも求められている。

また更には、低温での耐久性に加えて、高温においては、粘着シート自身の糊はみだしの抑制や高温折り曲げ時の粘着シートの変形による折れ跡抑制等の観点からより高い弾性率を有することも求められている。

このようなフレキシブル画像表示装置における粘着シートには、光学特性は勿論のこと、フレキシブル性、特に折り曲げに対する高度な耐久性が必要となる。

[0004] 例えば、特許文献1には、繰り返し折り曲げた後に折り畳み部分で表示される画像に乱れを生じるおそれのない、粘着層付き積層フィルムが開示されている。

また、特許文献2には、実使用環境下に近い屈曲試験によっても、折れや剥がれが発生することのない、所定範囲のガラス転移温度及び貯蔵弾性率を有する両面粘着シートと画像表示装置用フレキシブル部材とを有する積層体が開示されている。

[0005] 更に、かかる積層シートには、粘着シートと部材シートとの屈折率の差に起因して、粘着シートと部材シートとの界面において光散乱等が発生し、積層シートの光透過性が低下したり、表示画像にムラが生じる問題がある。このような問題は、部材シートの表面に凹凸がある場合や、フレキシブル画像表示装置における屈曲部分において一層顕著となる。このため、粘着シートと部材シートとの屈折率差を減少させるために、低屈折率の粘着シートの要望が高まっている。

[0006] 例えば、特許文献3には、フッ素含有アクリル系モノマー（M1）をモノマー単位として含むアクリル系ポリマーを含有する粘着剤であって、屈折率が1.46以下である粘着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2020-196255号公報
特許文献2：国際公開第2018/173896号
特許文献3：特開2022-008016号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、上記特許文献1及び2に開示の技術は、折り曲げ時の耐久性は考慮しているものの、粘着シートの屈折率までは考慮したものではなかった。

また、特許文献3は、低屈折率ではあるものの、近年求められているフレキシブル性については考慮されておらず、フレキシブル性と低屈折率の両立において更なる改良が求められる。

- [0009] そこで、本発明ではこのような背景下において、低屈折率であるとともにフレキシブル性に優れた粘着シート、これを用いた離型フィルム付き粘着シート、フレキシブル画像表示装置、フレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート、及び粘着剤組成物を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] しかるに、本発明者はかかる事情に鑑み、単量体の屈折率がアクリル系共重合体の屈折率よりも低いラジカル重合性化合物を特定量用いることなどにより、屈折率が低く、かつ、フレキシブル性にも優れた粘着シートが得られることを見出した。

通常、アクリル系共重合体、とりわけフレキシブル画像表示装置に適したアクリル系共重合体に、低屈折率のラジカル重合性化合物をより多くの量配合する（或いは配合して粘着シートとする）と、相溶性が不十分であるために、相分離を起こして光学特性が低下する等の不具合が生じると考えられる。しかし、本発明においては、意外にもかかる不具合は生じず、低屈折率を有しながらフレキシブル性に優れ、本発明の目的を達成することができたも

のである。

[0011] 即ち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（x）を含有する粘着剤組成物から形成される粘着シートであって、

前記粘着シートの屈折率が1.470以下であり、

周波数1 Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 -30°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）と 80°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(80^{\circ}\text{C})$ ）との剪断貯蔵弾性率比（ $G'(-30^{\circ}\text{C})/G'(80^{\circ}\text{C})$ ）が1～65である粘着シート。

[2] 前記ラジカル重合性化合物（x）の含有量が、粘着剤組成物の総質量の20～95%である[1]に記載の粘着シート。

[3] 前記アクリル系共重合体が、アルキルの炭素数が3以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート（a1）由来の構造部位、及び水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）由来の構造部位を有するアクリル系共重合体である[1]又は[2]に記載の粘着シート。

[4] 前記アクリル系共重合体の重量平均分子量が50万以上である[1]～[3]のいずれかに記載の粘着シート。

[5] アクリル系粘着層を有する粘着シートであって、前記アクリル系粘着剤層が、アルキル基の炭素数が3以上のアルキル（メタ）アクリレート（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）並びに、ラジカル重合性化合物（x）を含むシラップ組成物から形成される硬化反応物であり、

前記粘着シートの屈折率が1.470以下であり、

周波数1 Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 -30°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）と 80°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(80^{\circ}\text{C})$ ）との剪断貯蔵弾性率比（ $G'(-30^{\circ}\text{C})/G'(80^{\circ}\text{C})$ ）が1～65である粘着シート。

[6] 前記ラジカル重合性化合物（x）由来の構造部位の含有量が、前記アクリル系粘着層の総質量の20～95%である[5]に記載の粘着シート

。

[7] 前記ラジカル重合性化合物(x)の屈折率が1.46未満である、
[1]～[6]のいずれかに記載の粘着シート。

[8] 前記ラジカル重合性化合物(x)がアルキレングリコール骨格を有する、[1]～[7]のいずれかに記載の粘着シート。

[9] 前記ラジカル重合性化合物(x)がウレタン結合を有する、[1]～[8]のいずれかに記載の粘着シート。

[10] 周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、
-30℃における剪断貯蔵弾性率(G' (-30℃))が1000kPa以下である、[1]～[9]のいずれかに記載の粘着シート。

[11] 周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、
80℃における剪断貯蔵弾性率(G' (80℃))が1kPa以上である、
[1]～[10]のいずれかに記載の粘着シート。

[12] 周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、
 $\tan \delta$ の極大値で定義されるガラス転移温度(T_g)が-20℃以下である、
[1]～[11]のいずれかに記載の粘着シート。

[13] 厚さ0.5～1.2mmとし、温度25℃にて10kPaの圧力を600秒印加した後のひずみ($\gamma_{\max}$)と、その後応力を除荷し600秒経過後のひずみ($\gamma_{\min}$)から下記式にて計算される復元率が80%以上である、
[1]～[12]のいずれかに記載の粘着シート。

$$\text{復元率}(\%) = [(\gamma_{\max} - \gamma_{\min}) / \gamma_{\max}] \times 100$$

[14] 前記粘着シートのゲル分率が30～95質量%である、[1]～[13]のいずれかに記載の粘着シート。

[15] [1]～[14]のいずれかに記載の粘着シートと、前記粘着シート上に積層された離型フィルムとを備えた離型フィルム付き粘着シート。

[16] 2つの画像表示装置構成部材と、前記2つの画像表示装置構成部材の間に介在する[1]～[14]のいずれかに記載の粘着シートとを備えた、画像表示装置用積層体。

[17] [16]に記載の画像表示装置用積層体を備えたフレキシブル画像表示装置。

[18] [1]～[14]のいずれかに記載の粘着シートからなるフレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート。

[19] アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物(x)を含有する粘着剤組成物であって、

前記アクリル系共重合体の重量平均分子量が50万以上であり、

前記ラジカル重合性化合物(x)の屈折率が1.46未満であり、

前記ラジカル重合性化合物(x)の含有量が、粘着剤組成物の総質量の20～95%である粘着剤組成物。

発明の効果

[0012] 本発明の粘着シートは、屈折率が低く、かつ、フレキシブル性にも優れる。そのため、フレキシブル画像表示装置に用いる粘着シート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、本発明の実施形態の一例について詳細に説明する。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。

なお、本発明において「フィルム」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。

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。

[0014] 本発明において、「x～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」あるいは「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。

更に、「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。

また、本発明において、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを包括する意味であり、「（メタ）アクリレート」とはアクリレート及びメタクリレートを包括する意味であり、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル及びメタクリロイルを包括する意味である。

[0015] <<粘着シート>>

本発明の第1の実施形態の一例に係る粘着シート（以下、「本粘着シート1」と称する）は、アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（x）を含有する粘着剤組成物から形成され、前記粘着シートの屈折率が1.470以下であり、更に、周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 -30°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）と 80°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(80^{\circ}\text{C})$ ）との剪断貯蔵弾性率比（ $G'(-30^{\circ}\text{C})/G'(80^{\circ}\text{C})$ ）が1～65である。

また、本発明の第2の実施形態の一例に係る粘着シート（以下、「本粘着シート2」と称する）は、アクリル系粘着剤層を有する粘着シートであって、前記アクリル系粘着剤層が、アルキル基の炭素数が3以上のアルキル（メタ）アクリレート（a1）〔以下、「アルキル（メタ）アクリレート（a1）」と称する〕、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）並びに、ラジカル重合性化合物（x）を含むシラップ組成物から形成される硬化反応物であり、前記粘着シートの屈折率が1.470以下であり、更に、周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 -30°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）と 80°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(80^{\circ}\text{C})$ ）との剪断貯蔵弾性率比（ $G'(-30^{\circ}\text{C})/G'(80^{\circ}\text{C})$ ）が1～65である。

以下、本粘着シート1及び本粘着シート2について説明する。

[0016] <本粘着シート1>

本粘着シート1は、アクリル系共重合体及びラジカル重合性化合物（x）を含有する粘着剤組成物から形成されるものである。

以下、前記粘着剤組成物に含まれる各成分について詳述する。

[0017] [アクリル系共重合体]

本粘着シート1で用いるアクリル系共重合体は、アルキル（メタ）アクリレート由来の構造部位、及び水酸基含有（メタ）アクリレート由来の構造部位を含むアクリル系共重合体であることが好ましく、とりわけ、アルキル基の炭素数が3以上のアルキル（メタ）アクリレート（a1）由来の構造部位、及び水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）由来の構造部位を含むアクリル系共重合体であることが粘着物性の点から好ましい。このようなアクリル系共重合体は、アルキル基の炭素数が3以上のアルキル（メタ）アクリレート（a1）、及び水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）を含む共重合成分を重合して得られるものである。

また、前記共重合成分には、アルキル基の炭素数が3以上のアルキル（メタ）アクリレート（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）以外の成分、例えば、アルキル基の炭素数が1又は2のアルキル（メタ）アクリレート及びビニルエステル系モノマーから選ばれる少なくとも1種の共重合性モノマー（a3）〔以下、「共重合性モノマー（a3）」と称する〕、官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a4）、その他の共重合性モノマー（a5）等が含まれていてもよい。

[0018] [アルキル（メタ）アクリレート（a1）]

前記アルキル（メタ）アクリレート（a1）としては、直鎖アルキル（メタ）アクリレート、分岐アルキル（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレートや脂環式（メタ）アクリレートが挙げられる。

脂肪族（メタ）アクリレートとしては、例えば、n-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-ヘプチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレ

ート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イコシル（メタ）アクリレート、ヘンイコシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキル（メタ）アクリレート；イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソイコシル（メタ）アクリレート等の分岐アルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

脂環式（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0019] これらのなかでも、粘着性や復元性の点から直鎖アルキル（メタ）アクリレートが好ましい。また、粘着性と低温における屈曲性のバランスをとる観点から、アルキル基の炭素数が3～18、更には3～16、特には3～12、殊には3～8の直鎖、分岐アルキル（メタ）アクリレートが好ましく、例えば、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが好ましい。

屈折率を低減する観点からはアルキル基の炭素数は4以上、特には6以上

、殊には8以上、18以下、特には16以下、殊には12以下のアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0020] また、低温における剪断貯蔵弾性率（ G' ）の増加を抑えて屈曲性を改善する観点から、特にアルキル（メタ）アクリレート（a1）は、アクリレートであることが好ましい。

[0021] アクリル系共重合体に対する、アルキル（メタ）アクリレート（a1）由来の構造部位の含有量は、低温における剪断貯蔵弾性率（ G' ）の増加を抑える点で、アクリル系共重合体の総質量の通常40～95%であり、好ましくは45～90%、特に好ましくは50～85質量%ある。アルキル（メタ）アクリレート（a1）由来の構造部位の含有量が前記下限値以上であると低温における剪断貯蔵弾性率（ G' ）の増加を抑えられ、上限値以下であると粘着性等その他の物性と両立できる点から好ましい。

[0022] [水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）]

前記水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）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、5-ヒドロキシペンチル（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、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性ヒドロキシ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のオキシアルキレングリコール構造を有する（メタ）アクリレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等の1級水酸基含有（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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の2級水酸基含有（メタ）アクリレート；2

、 2-ジメチル2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の3級水酸基含有（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上併せて用いることができる。

[0023] 前記水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）のなかでも、低温における剪断貯蔵弾性率（G'）を低減するという点で、炭素数1～10、更には1～6、殊には2～4のヒドロキシアルキル基を有する水酸基含有（メタ）アクリレート、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）アクリレート等が好ましく、特には1級水酸基含有（メタ）アクリレート、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）アクリレートが好ましい。

[0024] また、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）として、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを用いる場合、その割合〔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〕は質量基準で、95／5～30／70であることが好ましく、更には80／20～40／60、特には75／25～45／55、殊には70／30～50／50であることが好ましい。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが少なすぎると粘着剤として用いた際の粘着力が低下し、多すぎると粘着剤として用いた際の折り曲げ耐久性が低下する傾向がある。

[0025] なお、前記水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）としては、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）に不純物として含まれるジ（メタ）アクリレートの含有割合が少ないもの程好ましく、具体的には、0.5質量％以下のものを用いることが好ましく、特に好ましくは0.2質量％以下、更に好ましくは0.1質量％以下のものである。

[0026] アクリル系共重合体に対する、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）由来の構造部位の含有量は、アクリル系共重合体の総質量の通常5～60％であり、好ましくは8～45％、特に好ましくは10～35％、更に好まし

くは11～30%、殊に好ましくは12～25%である。

かかる含有量が少なすぎると粘着剤として用いた際の耐湿熱性が低下する傾向があり、多すぎるとアクリル系樹脂の自己架橋反応が起こりやすくなり、耐熱性が低下する傾向がある。

[0027] 〔共重合性モノマー (a3) 〕

本発明においては、共重合成分として、更に共重合性モノマー (a3) を含有することが、凝集力向上、更には粘着剤とした際の粘着力向上の点から好ましい。

[0028] 前記共重合性モノマー (a3) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの共重合性モノマー (a3) は単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。なかでも、粘着剤として使用した場合の凝集力向上の点から、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレートが好ましい。

[0029] アクリル系共重合体が共重合性モノマー (a3) 由来の構造部位を含有する場合、その含有量は、アクリル系共重合体の総質量の通常1～70%であることが好ましく、特に好ましくは10～60%、更に好ましくは15～45%である。かかる共重合性モノマー (a3) の含有量が少なすぎると、粘着剤として使用した場合の粘着力が低下する傾向があり、多すぎるとアクリル系共重合体の分子量が小さい場合に粘着剤として使用すると耐久性が低下する傾向がある。

[0030] また、共重合性モノマー (a3) として、メチル (メタ) アクリレート及び／又はエチル (メタ) アクリレートを用いる場合、アクリル系共重合体に対するメチル (メタ) アクリレート及び／又はエチル (メタ) アクリレート由来の構造部位の含有量は、アクリル系共重合体の総質量の通常1～40%であり、好ましくは2～30%、更に好ましくは3～25%であり、特に好ましくは4～10%である。メチル (メタ) アクリレート及び／又はエチル (メタ) アクリレート由来の構造部位の含有量が多すぎると、粘度上昇により加工時のハンドリング性が低下する傾向があり、少なすぎると粘着剤とし

て使用した際に粘着力が低下する傾向がある。

[0031] 〔官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）〕

本粘着シート1においては、アクリル系共重合体の共重合成分として官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）（但し、水酸基含有（メタ）アクリレート（a 2）を除く）を必要に応じて用いることができる。

[0032] 前記官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）としては、例えば、窒素原子を有する官能基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、アセトアセチル基含有モノマー、イソシアネート基含有モノマー、グリシジル基含有モノマー等が挙げられる。

これらのなかでも、凝集力や架橋促進作用を付与する点で、窒素原子を有する官能基含有モノマーが好ましく、特に好ましくはアミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマーであり、更に好ましくはアミノ基含有モノマーである。

[0033] 上記アミノ基含有モノマーとしては、例えば、アミノメチル（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリレート等の第1級アミノ基含有（メタ）アクリレート；*t*-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等の第2級アミノ基含有（メタ）アクリレート；エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の第3級アミノ基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0034] 上記アミド基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド；*N*-メチル（メタ）アクリルアミド、*N*-エチル（メタ）アクリルアミド、*N*-プロピル（メタ）アクリルアミド、*N*-*n*-ブチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド等の*N*-アルキル（メタ）アクリルアミド；*N*，*N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*，*N*-ジエチル（メタ）アクリルアミド、

N, N-ジプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-エチルメチルアクリルアミド、N, N-ジアリル（メタ）アクリルアミド等のN, N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシアルキル（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-（n-ブトキシメチル）（メタ）アクリルアミド等のアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0035] 上記カルボキシ基含有モノマーとしては、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、イタコン酸等が挙げられる。

[0036] 上記アセトアセチル基含有モノマーとしては、例えば、2-（アセトアセトキシ）エチル（メタ）アクリレート、アリルアセトアセテート等が挙げられる。

[0037] 上記イソシアネート基含有モノマーとしては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートやそれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0038] 上記グリシジル基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸アリルグリシジル等が挙げられる。

[0039] これらの官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）は、単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

[0040] アクリル系共重合体が、官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）由来の構造部位を有する場合、その含有量は、アクリル系共重合体の総質量の通常30%以下であり、好ましくは20%以下、更に好ましくは10%以下

、殊に好ましくは5%以下である。官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a4）由来の構造部位の含有量が多すぎるとアクリル系共重合体の耐熱性が低下する傾向がある。

[0041] [その他の共重合性モノマー（a5）]

本粘着シート1においては、アクリル系共重合体の共重合成分として、その他の共重合性モノマー（a5）を必要に応じて用いることができる。

[0042] 上記その他の共重合性モノマー（a5）としては、例えば、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブ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、ブトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキレングリコール骨格を有する（メタ）アクリレートや、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェニルジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールー（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物（メタ）アクリレート等の芳香族系（メタ）アクリル酸エステル系モノマーや、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アルキルビニルエーテル、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、イタコン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、アリルアルコール、アクリルクロライド、メチルビニルケトン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケ

トン等のモノマーが挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0043] また、アクリル系共重合体の高分子量化を目的とする場合には、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン等のエチレン性不飽和基を2つ以上有する化合物等を少量併用することもできる。この際、これらのエチレン性不飽和基を2つ以上有する化合物は反応性が高く、アクリル系共重合体の重合成分として用いた際に未反応で残存することは通常ないものである。なお、使用量が多すぎるとこれらのエチレン性不飽和基を2つ以上有する化合物が未反応で残存することとなり、アクリル系共重合体がゲル化する傾向がある。

[0044] アクリル系共重合体その他の共重合モノマー（a 5）由来の構造部位を含有する場合、その含有量は、アクリル系共重合体の総質量の通常50%以下であり、好ましくは40%以下、更に好ましくは20%以下である。上記その他の共重合性モノマー（a 5）の含有割合が多すぎると耐熱性が低下したり、粘着力が低下する傾向がある。

[0045] 本粘着シート1で用いるアクリル系共重合体は、上記の共重合成分を適宜選択し、重合することにより得ることができる。

[0046] 前記アクリル系共重合体を重合する方法としては、例えば、溶液重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合等の従来公知の方法が挙げられ、なかでも、溶液重合が、安全に、安定的に、任意のモノマー組成でアクリル系共重合体を製造できる点で好ましい。

以下、本発明で用いられるアクリル系共重合体の好ましい製造方法の一例を示す。

[0047] まず、有機溶剤中に、前記の共重合成分、重合開始剤を混合あるいは滴下し、溶液重合してアクリル系樹脂溶液を得る。

[0048] [有機溶剤]

前記重合反応に用いられる有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、N-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。これらの溶剤のなかでも、酢酸エチルが好ましい。

[0049] [重合開始剤]

上記重合反応に用いられる重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤であるアゾ系重合開始剤や過酸化物系重合開始剤等を用いることができ、アゾ系重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられ、過酸化物系重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*t*-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、ジイソブチリルペルオキシド等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なかでも、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)が好ましい。

[0050] 上記重合開始剤の使用量は、共重合成分100質量部に対して、通常0.001～10質量部であり、好ましくは0.1～8質量部、特に好ましくは0.5～6質量部、更に好ましくは1～4質量部、殊に好ましくは1.5～3質量部、最も好ましくは2～2.5質量部である。上記重合開始剤の使用量が少なすぎると、アクリル系共重合体の重合率が低下し、残存モノマーが

増加したり、アクリル系共重合体の重量平均分子量が高くなる傾向がある。
使用量が多すぎると、後記のアクリル系共重合体のゲル化が発生する傾向がある。

[0051] [重合条件等]

溶液重合の重合条件については、従来公知の重合条件にしたがって重合すればよく、例えば、溶剤中に、重合成分、重合開始剤を混合あるいは滴下し所定の重合条件にて重合することができる。

[0052] 上記重合反応における重合温度は、通常40～120℃であるが、本発明においては、安定的に反応できる点から50～90℃が好ましく、特に好ましくは55～75℃、更に好ましくは60～70℃である。重合温度が高すぎるとアクリル系共重合体がゲル化しやすくなる傾向があり、低すぎると重合開始剤の活性が低下するため、重合率が低下し、残存モノマーが増加する傾向がある。

[0053] また、重合反応における重合時間（後述の追い込み加熱を行う場合は、追い込み加熱開始までの時間）は特に制限はないが、最後の重合開始剤の添加から0.5時間以上であることが好ましく、特に好ましくは1時間以上、更に好ましくは2時間以上、殊に好ましくは5時間以上である。重合時間の上限は通常72時間である。

なお、重合反応は、除熱がしやすい点で溶剤を還流しながら行うことが好ましい。

[0054] 上記アクリル系共重合体の製造においては、残存重合開始剤の量を低減させるため、追い込み加熱により、重合開始剤を加熱分解させることが好ましい。

[0055] 上記追い込み加熱温度は、上記重合開始剤の10時間半減期温度より高い温度で行うことが好ましく、具体的には通常40～150℃であり、ゲル化抑制の点から55～130℃であることが好ましく、特に好ましくは75～95℃である。追い込み加熱温度が高すぎると、アクリル系共重合体が黄変する傾向があり、低すぎると重合成分や重合開始剤が残存し、アクリル系共

重合体の経時安定性や熱安定性が低下する傾向がある。

かくして、アクリル系共重合体を得ることができる。

[0056] また、アクリル系共重合体は、側鎖に光活性部位、例えば、重合性炭素二重結合基が導入されていてもよい。これにより粘着剤組成物の架橋効率を高めることができ、より短時間で粘着剤組成物を架橋することができ生産性を上げることができる。

[0057] アクリル系共重合体の側鎖に重合性炭素二重結合基を導入する方法としては、例えば上述した水酸基含有（メタ）アクリレート（a 2）や官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）を含む共重合体を作製し、その後、これらの官能基と反応しうる官能基と重合性炭素二重結合基とを有する化合物を、重合性炭素二重結合基の活性を維持したまま縮合又は付加反応させる方法を挙げることができる。

[0058] これらの官能基の組み合わせとしては、エポキシ基（グリシジル基）とカルボキシ基、アミノ基とカルボキシ基、アミノ基とイソシアネート基、エポキシ基（グリシジル基）とアミノ基、水酸基とエポキシ基、水酸基とイソシアネート基等を挙げることができる。これらの官能基の組み合わせの中でも、反応制御のし易さから水酸基とイソシアネート基との組み合わせが好ましい。なかでも共重合体が水酸基を有し、前記化合物がイソシアネート基を有する組み合わせが好適である。

[0059] 重合性炭素二重結合基を有するイソシアネート化合物としては、上述した2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートやそれらのアルキレンオキサイド付加物等を挙げることができる。

[0060] 前記官能基と反応しうる官能基と重合性炭素二重結合基とを有する化合物の含有量は、粘着性や応力緩和性を向上させる観点から、アクリル系共重合体100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは1質量部以下、特に好ましくは0.1質量部以下である。なお、下限値は通常0質量部である。

[0061] アクリル系共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、低温における剪断貯蔵

弾性率 (G') の増加を抑える点から -20°C 以下であることが好ましく、より好ましくは -23°C 以下、更に好ましくは -25°C 以下、特に好ましくは -30°C 以下、殊に好ましくは -40°C 以下である。なお、高温における剪断貯蔵弾性率低下による糊はみだし等の懸念から、ガラス転移温度 (T_g) の下限値は通常 -70°C 、好ましくは -50°C である。

[0062] 本発明において、ガラス転移温度 (T_g) は、動的粘弾性測定装置を用いて、動的粘弾性を周波数 1 Hz の剪断モードにて測定した際の損失正接 ($\tan \delta$) が最大となった温度を読み取ることにより求められる。

例えば、アクリル系共重合体を、直径 8 mm の円柱体 (高さ 1.0 mm) に成型し、これを粘弾性測定装置 (T. A. Instruments 社製、「DHR 2」) を用いて、以下の測定条件下で、損失正接 ($\tan \delta$) を測定することができる。

[0063] (測定条件)

- ・ 測定治具: $\Phi 8\text{ mm}$ パラレルプレート
- ・ 歪み: 0.1%
- ・ 周波数: 1 Hz
- ・ 測定温度: $-60 \sim 100^{\circ}\text{C}$
- ・ 昇温速度: $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$

[0064] アクリル系共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、凝集力の高い粘着剤組成物が得られる観点から、 40 万以上であることが好ましく、より好ましくは 50 万以上、更に好ましくは 55 万以上、特に好ましくは 60 万以上である。

また、アクリル系共重合体の重量平均分子量 (M_w) の上限値は、取り扱い性や均一攪拌性の点から、 150 万以下であることが好ましく、より好ましくは 120 万以下、更に好ましくは 110 万以下、特に好ましくは 100 万以下である。

[0065] 本発明において、重量平均分子量 (M_w) 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 のアクリル系共重合体に対して、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 μ L
- ・ ポリスチレン換算
- ・ 溶媒: THF
- ・ 流速: 1.0 mL/分

[0066] 前記アクリル系共重合体の含有量は、粘着剤組成物の総質量の通常10～75%であり、好ましくは12～73%、より好ましくは20～71%、特に好ましくは30～69%である。

[0067] [ラジカル重合性化合物 (x)]

前記粘着剤組成物は、前記アクリル系共重合体に加えて、ラジカル重合性化合物 (x) を含有する。ラジカル重合性化合物は、単独で又は2種以上併せて用いることができる。

[0068] 前記ラジカル重合性化合物 (x) は、粘着シートの屈折率を低くする観点から、単量体の屈折率が1.46未満であることが好ましく、より好ましくは1.45以下、特に好ましくは1.44以下である。

通常、アクリル系共重合体の屈折率は、1.47程度であり、このアクリル系共重合体を用いて粘着シートを製造した場合、粘着シートの屈折率を1.470以下とすることは困難である。本発明においては、屈折率が低いラジカル重合性化合物 (x) を用いることで、粘着シートの屈折率を低くでき

る傾向がある。

- [0069] 前記ラジカル重合性化合物 (x) は、屈折率を低くする観点から、アルキレングリコール骨格を有することが好ましい。屈折率と化学構造には関連があり、エーテル結合を有する化合物は屈折率が低いことが知られている。そのため、アルキレングリコール骨格を有するラジカル重合性化合物を用いることにより、粘着シートの屈折率を 1.470 以下とすることができる傾向がある。
- [0070] 前記ラジカル重合性化合物 (x) に、アルキレングリコール骨格が含まれる場合、アルキレングリコール骨格としては、屈折率を低くし、屈曲時の高い復元性を維持しつつ、低温における剪断貯蔵弾性率を低下させる観点から、炭素数 2～10、更には 2～8、特に 2～6、殊には 2～4 のアルキレン鎖を有するアルキレングリコール骨格が好ましく、とりわけエチレングリコール骨格、プロピレングリコール骨格、ブチレングリコール骨格等が好ましく、より好ましくはプロピレングリコール骨格である。
- [0071] また、前記ラジカル重合性化合物 (x) は、ウレタン結合を有することが、フレキシブル性の観点から好ましい。
- [0072] 前記ラジカル重合性化合物 (x) の含有量は、アクリル系共重合体 100 質量部に対して、25～1900 質量部であることが好ましく、より好ましくは 35～740 質量部、更に好ましくは 40～400 質量部、特に好ましくは 45～240 質量部である。ラジカル重合性化合物 (x) の含有量を前記範囲とすることにより、屈折率が低く、フレキシブル性に優れた粘着シートとすることができる傾向がある。
- [0073] また、前記ラジカル重合性化合物 (x) の含有量は、粘着剤組成物の総質量の 20～95% であることが好ましく、より好ましくは 27～88%、更に好ましくは 29～80%、特に好ましくは 31～70% である。ラジカル重合性化合物 (x) の含有量を前記範囲とすることにより、屈折率が低く、フレキシブル性に優れた粘着シートとすることができる傾向がある。
- [0074] 前記ラジカル重合性化合物 (x) としては、例えば、単官能ラジカル重合

性化合物、多官能ラジカル重合性化合物等が挙げられる。なかでも単官能ラジカル重合性化合物が好ましい。

[0075] [単官能ラジカル重合性化合物]

前記単官能ラジカル重合性化合物は、屈曲時の高い復元性を維持しつつ、低温における剪断貯蔵弾性率を低下させる観点から、ホモ重合した時の重合体のガラス転移温度が -40°C 以下であることが好ましく、より好ましくは -45°C 以下、更に好ましくは -50°C 以下である。

前記単官能ラジカル重合性化合物は、高温における剪断貯蔵弾性率低下による糊はみだし等の懸念から、ホモ重合した時の重合体のガラス転移温度が -80°C 以上であることが好ましく、より好ましくは -75°C 以上、更に好ましくは -70°C 以上である。

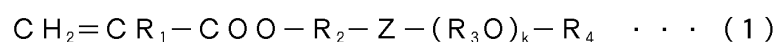
[0076] 前記単官能ラジカル重合性化合物としては、例えば、単官能（メタ）アクリル系モノマー、単官能（メタ）アクリル系オリゴマーが挙げられる。なかでも、単官能（メタ）アクリル系オリゴマーが好ましい。

[0077] 前記単官能（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、脂肪族アルキル（メタ）アクリレート、脂環式アルキル（メタ）アクリレートが挙げられ、具体的には *n*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の単官能直鎖脂肪族（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート等の単官能分岐脂肪族（メタ）

アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能脂環式（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0078] 前記単官能（メタ）アクリル系オリゴマーのとしては、例えば、下記一般式（1）で示されるものが挙げられる。

〔化1〕



式中、 R_1 は水素又はメチル基を表す。 R_2 は炭素数1～20のアルキレン基又は炭素数2～20のアルケニル基であり、鎖中にエーテル結合又は環状構造を有していてもよい。 R_4 は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数2～20のアルケニル基であり鎖中にエーテル結合又は環状構造を有していてもよい。 Z はウレタン結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレア結合のいずれかから選択される結合基である。 R_3 はエチレン基又はプロピレン基であるアルキレン基を表す。 k は繰り返し単位の $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_r$ と $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_s$ との合計繰り返し単位数である $r+s$ を表す、1～500の整数である。オキシエチレン構造とオキシプロピレン構造が併存する場合は、ランダム型又はブロック型であってもよい。

[0079] 前記一般式（1）の正数「 k 」は、屈折率を低減させるとともに、屈曲時の高い復元性を維持しつつ、低温における剪断貯蔵弾性率を低下させる観点から、10～500であることが好ましく、より好ましくは100～450、更に好ましくは200～400である。

[0080] なかでも、単官能（メタ）アクリル系オリゴマーとしては、単官能ウレタン（メタ）アクリレート、単官能ポリエステル（メタ）アクリレート、単官能エポキシ（メタ）アクリレート等が好ましく、単官能ウレタン（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0081] 前記単官能ウレタン（メタ）アクリレートは高極性でかつ鎖長が長いこと、ポリマー鎖が絡み合うことで高い復元性が得られることとなり、また、分子回転性の高いオキシプロピレン構造を有するため低い剪断貯蔵弾性率が得られることから、特に有効である。

[0082] 前記単官能（メタ）アクリル系オリゴマーの重量平均分子量（M_w）は、屈曲時の高い復元性を維持しつつ、低温における剪断貯蔵弾性率を低下させる観点から、3.0万以下であることが好ましく、より好ましくは2.8万以下、更に好ましくは2.5万以下である。

また、前記単官能（メタ）アクリル系オリゴマーの重量平均分子量（M_w）の下限値は、屈曲時の高い復元性を維持しつつ、ブリードアウトによる粘着性低下を防ぐ観点から、0.3万以上であることが好ましく、より好ましくは0.4万以上、更に好ましくは0.5万以上である。

なお、単官能（メタ）アクリル系オリゴマーの重量平均分子量（M_w）は、前述のアクリル系共重合体の「重量平均分子量の測定方法」に準じて求めることができる。

[0083] [多官能ラジカル重合性化合物]

前記多官能ラジカル重合性化合物としては、例えば多官能（メタ）アクリル系モノマー、多官能（メタ）アクリル系オリゴマーが挙げられる。

[0084] 前記多官能（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（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、グリセリングリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリプロポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ（メタ）アクリレート、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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレンジ

リコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの ε -カプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、 ε -カプロラクトン変性トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（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、プロポキシ化ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（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、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ（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、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等の3官能以上の（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0085] 前記多官能（メタ）アクリル系オリゴマーとしては、例えば、多官能ポリエステル（メタ）アクリレート系オリゴマー、多官能エポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマー、多官能ウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマー、多官能ポリエーテル（メタ）アクリレート系オリゴマー等の多官能（メタ）アクリル系オリゴマーを挙げることができる。

なお、多官能（メタ）アクリル系モノマーや多官能（メタ）アクリル系オリゴマーを用いた場合、これらは架橋剤としても作用することとなる。

[0086] [光重合開始剤]

前記粘着剤組成物には、アクリル系共重合体及びラジカル重合性化合物（ $\times$ ）の他に、更に光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は

、活性エネルギー線によってラジカルを発生する化合物であればよい。

[0087] 光重合開始剤は、ラジカル発生機構によって大きく2つに分類され、開始剤自身の単結合を開裂分解してラジカルを発生させることができる開裂型光重合開始剤と、励起した開始剤と系中の水素供与体とが励起錯体を形成し、水素供与体の水素を転移させることができる水素引抜型光重合開始剤と、に大別される。

[0088] 光重合開始剤としては、開裂型光重合開始剤及び水素引抜型光重合開始剤のいずれであってもよく、それぞれ単独に使用しても両者を混合して使用してもよく、更に各々について1種又は2種以上を併用してもよい。

[0089] 本発明においては、アクリル系共重合体自体に重合性炭素二重結合基のような官能基を必要とせず、効率的に架橋できる点から、水素引抜型光重合開始剤を用いることが好ましい。

[0090] 前記開裂型光重合開始剤としては、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-[4-{4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル}フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)、フェニルグリオキシリック酸メチル、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル

） 2， 4， 4－トリメチルペンチルホスフィンオキサイドや、それらの誘導体等を挙げることができる。

[0091] 前記水素引抜型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－t－ブチルアントラキノン、2－アミノアントラキノンやその誘導体等を挙げることができる。なかでも、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が好ましい。

[0092] 前記光重合開始剤を用いる場合、その含有量は、アクリル系共重合体100質量部に対して通常0.1～10質量部、なかでも0.5～6質量部、そのなかでも1～4質量部であることが好ましい。かかる含有量が前記下限値以上であると硬化不良を防げる傾向があり、前記上限値以下であると粘着剤組成物から析出する等の溶液安定性の低下を抑えやすく、脆化や着色の問題を抑制しやすい傾向がある。

[0093] 〔熱架橋剤〕

前記粘着剤組成物には、架橋密度をより向上して長期信頼性を改善する点から熱架橋剤を含有してもよい。

かかる熱架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、アミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤が挙げられる。これらのなかでもアクリル系共重合体との反応性に優れる点で、イソシアネート系架橋剤を用いることが好ましい。

[0094] 前記熱架橋剤を用いる場合、その含有量は、通常アクリル系共重合体 10 質量部に対して通常 0.01～10 質量部、好ましくは 0.02～7 質量部、より好ましくは 0.1～5 質量部である。

[0095] [その他の成分]

前記粘着剤組成物は、「その他の成分」として、本発明の効果を損なわない限度で必要に応じて、例えば、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、防錆剤、粘着付与樹脂、酸化防止剤、光安定化剤、金属不活性化剤、老化防止剤、吸湿剤、防錆剤、無機粒子、屈折率調整剤等の各種の添加剤を適宜含有させることが可能である。

また、必要に応じて、三級アミン系化合物、四級アンモニウム系化合物、ラウリル酸スズ化合物等の反応触媒を適宜含有してもよい。

これらは単独で又は 2 種以上併せて用いることができる。

[0096] (シランカップリング剤)

シランカップリング剤は、構造中に反応性官能基と、ケイ素原子と結合したアルコキシ基をそれぞれ 1 つ以上含有する有機ケイ素化合物である。前記反応性官能基としては、例えばエポキシ基、(メタ)アクリロイル基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基が挙げられ、これらのなかでも、耐久性のバランスの点からエポキシ基、メルカプト基が好ましい。

[0097] 前記ケイ素原子と結合したアルコキシ基としては、耐久性と保存安定性の点から炭素数 1～8 のアルコキシ基を含有することが好ましく、特に好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、シランカップリング剤は、反応性官能基及びケイ素原子と結合したアルコキシ基以外の有機置換基、例えばアルキル基、フェニル基等を有していてもよい。

[0098] 前記シランカップリング剤としては、例えば 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルト

リメトキシシラン等のシラン化合物であるモノマー型のエポキシ基含有シランカップリング剤や、前記シラン化合物の一部が加水分解縮重合したり、前記シラン化合物とメチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキル基含有シラン化合物が共縮合したシラン化合物であるオリゴマー型エポキシ基含有シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン化合物であるモノマー型のメルカプト基含有シランカップリング剤や、前記シラン化合物の一部が加水分解縮重合したり、前記シラン化合物とメチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキル基含有シラン化合物が共縮合したシラン化合物であるオリゴマー型メルカプト基含有シランカップリング剤；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリロイル基含有シランカップリング剤；N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0099] これらのなかでも、耐久性に優れる点から、エポキシ基含有シランカップ

リング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤が好ましく用いられ、なかでもエポキシ基含有シランカップリング剤が好ましい。

[0100] シランカップリング剤の含有量としては、アクリル系共重合体100質量部に対して、0.005～10質量部であることが好ましく、特に好ましくは0.01～5質量部、更に好ましくは0.05～1質量部である。かかる含有量が前記下限値以上であると耐久性が向上する傾向があり、前記上限値以下であると耐久性が向上する傾向がある。

[0101] (紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、単独で又は2種以上併せて用いることができる。

[0102] 紫外線吸収剤の含有量としては、アクリル系共重合体100質量部に対して、0.01～20質量部であることが好ましく、特に好ましくは0.1～15質量部、更に好ましくは0.5～10質量部である。かかる含有量が前記下限値以上であると耐光信頼性が向上する傾向があり、前記上限値以下であると耐黄変性が向上する傾向がある。

[0103] (防錆剤)

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、光学部材が腐食するのを防止することができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

防錆剤の含有量は、アクリル系共重合体100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましく、なかでも0.1質量部以上3質量部以下であることが好ましい。

[0104] 前記その他の成分の含有量は、アクリル系共重合体100質量部に対して5質量部以下であることが好ましく、特に好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0.5質量部以下である。かかる含有量が多すぎるとアクリル系共

重合体との相溶性が低下し、耐久性が低下する傾向がある。

[0105] 粘着剤組成物は、アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（×）、好ましくは更に光重合開始剤、必要に応じて更に熱架橋剤やその他の成分をそれぞれ所定量混合することにより調製される。

[0106] <本粘着シート1の製造方法>

次に、本粘着シート1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1を製造する方法の一例であり、本粘着シート1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。

[0107] 本粘着シート1の製造においては、アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（×）、更に光重合開始剤、必要に応じて熱架橋剤やその他の成分等を含む本粘着シート1形成用の粘着剤組成物を調製し、当該粘着剤組成物をシート状に成形し、架橋すなわち重合反応させて硬化させ、必要に応じて適宜加工を施すことにより、本粘着シート1を作製すればよい。

[0108] また、本粘着シート1の製造においては、前記と同様にして本粘着シート1形成用の粘着剤組成物を調製し、これを部材シート又はフレキシブル画像表示装置構成部材上にコーティングし、当該粘着剤組成物を硬化させることにより、本粘着シート1を形成してもよい。但し、本粘着シート1の製造方法は、この方法に限定するものではない。

[0109] 本粘着シート1形成用の粘着剤組成物を調製する際は、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、種々の原料を混練する際、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、予め全ての材料を熔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。

[0110] 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

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、射出成形、注液硬化法等を採用することができる。なかでも、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。

[0111] また、粘着剤組成物の硬化は、活性エネルギー線を照射することにより行うことができ、粘着剤組成物の成形体、例えばシート体に成形したものに、活性エネルギー線を照射することにより、本粘着シート1を製造することができる。なお、活性エネルギー線の照射の他に、加熱して更に硬化を図ることもできる。

[0112] 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モノマー成分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、アクリル系共重合体からも水素引抜反応を起こして、アクリル系共重合体が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。

したがって、本粘着シート1は水素引抜型光重合開始剤を用いて硬化してなるものであることが好ましい。

[0113] 前記活性エネルギー線照射における活性エネルギー線としては、例えば遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線、可視光線等の光線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、プロトン線、中性子線等の電離性放射線が挙げられる。なかでも、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。また、硬化速度、照射装置の入手のしやすさ、価格等からも、紫外線照射による硬化が有利である。

[0114] 紫外線照射の光源としては、150～450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、カーボンアークランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、LED等を用いることが挙げられる。なかでも、高圧水銀ランプを用いることが好ましい。

[0115] 活性エネルギー線照射量（積算光量）としては、硬化の点から、 $0.03 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ J/cm}^2$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 1.5 \text{ J/cm}^2$ の条件で行われる。

[0116] また、本粘着シート1の製造方法の別の実施態様として、粘着剤組成物を適切な溶剤に溶解させ、各種コーティング手法を用いて実施することもできる。

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1を得ることもできる。コーティングの場合、本粘着シート1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。

[0117] 例えば、粘着剤組成物を溶剤に溶解した後、離型フィルムにコーティングして乾燥し、活性エネルギー線照射により硬化し、本粘着シートを形成することができる。更に、必要に応じて離型フィルムを積層してもよい。この場合、離型フィルムにコーティングして乾燥し、活性エネルギー線照射により硬化し、その上に離型フィルムを積層してもよいし、また、離型フィルムにコーティングして乾燥し、離型フィルムを積層した後、活性エネルギー線照射により硬化し本粘着シート1を形成してもよい。

[0118] かかる溶剤としては、粘着剤組成物を溶解させるものであれば特に限定されることなく、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等のアルコール系溶剤が挙げられる。これらは単独で又は2種以上併せて用いることができる。なかでも、溶解性、乾燥性、価格等の点から酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、トルエンが好ましく、特に酢酸エチルが好適に用いられる。

[0119] 溶剤の含有量としては、乾燥性から、アクリル系共重合体100質量部に対して、600質量部以下が好ましく、500質量部以下がより好ましく、

400質量部以下が更に好ましく、300質量部以下が特に好ましい。一方、1質量部以上が好ましく、50質量部以上がより好ましく、100質量部以上が更に好ましく、150質量部以上が特に好ましい。

コーティング方法としては、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、バーコーティング等の慣用の方法により行なうことができる。

[0120] 前記乾燥後における粘着剤組成物中の溶剤含有量としては1質量%以下となることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下であり、最も好ましくは0質量%である。

[0121] 乾燥温度としては、通常40～150℃であり、より好ましくは45～140℃、更に好ましくは50～130℃、特に好ましくは55～120℃である。乾燥温度が前記温度範囲であると、離型フィルムの熱変形を抑えつつ、効率的かつ比較的安全に溶剤を除去できる。

[0122] 乾燥時間としては、通常1～30分間であり、より好ましくは3～25分間、更に好ましくは5～20分間である。乾燥時間が前記時間範囲であると、効率的かつ十分に溶剤を除去できる。

[0123] 乾燥方法としては、例えば、乾燥機、熱ロールによる乾燥、フィルムに熱風を吹き付ける乾燥等が挙げられる。なかでも、乾燥機を用いることが均一かつ容易に乾燥できる点から好ましい。これらは単独で又は2種以上併せて用いることができる。

[0124] 前記にて得られた本粘着シート1の少なくとも片面に、ブロッキング防止や異物付着防止の観点から、離型フィルムを設けることもできる。

[0125] 本粘着シート1は、粘着剤組成物からなる粘着層（本粘着シート）の片面又は両面に、離型フィルムを積層してなる構成を備えた離型フィルム付き粘着シート（粘着シート積層体）として提供することもできる。

本粘着シート1の両面に離型フィルムを設ける場合は、相対的に剥離力の低い軽剥離フィルムと、相対的に剥離力の高い重剥離フィルムが積層された積層体構成とするのが好ましい。

両面に離型フィルムを設けた離型フィルム付き粘着シートの使用時には、まず、一方の離型フィルム（軽剥離フィルム）を剥離して粘着シートの一方の面を露出させて、部材シート又はフレキシブル画像表示装置構成部材（第1部材とする）との貼り合わせを行い、他方の離型フィルム（重剥離フィルム）を剥離して露出した粘着シートの他方の面に、部材シート又はフレキシブル画像表示装置構成部材（第2部材とする）を貼り合わせればよい。

[0126] かかる離型フィルムとしては、公知の離型フィルムを適宜用いることができる。

離型フィルムの材質としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、アクリルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、フッ素樹脂フィルム等のフィルムに、シリコーン樹脂等の離型剤を塗布して離型処理したものや、離型紙等を適宜選択して用いることができる。

その中でも、ポリエステルフィルム、更にその中でもポチエチレンテレフタレート（PET）フィルム、特に2軸延伸PETフィルムが、透明性、機械強度、耐熱性、柔軟性などに優れている点で好ましい。上記基材に、シリコーン樹脂を主成分とする硬化型シリコーン系離型剤を硬化してなる離型層を設けた離型フィルムを使用することができる。

[0127] 一般的にフレキシブル性に優れた粘着シートを離型フィルム付き粘着シートとした場合、離型フィルムの剥離力が高いと、粘着シートが柔軟であるため、離型フィルムを剥離する際に粘着シートが変形して剥離痕がつきやすい傾向がある。

このため、フレキシブル性に優れた粘着シートに用いる離型フィルム、特に軽剥離フィルムは、従来、汎用的に使用していた軽剥離タイプの離型フィルムより、更に軽い力で剥離できる剥離フィルムが好ましい。

[0128] しかし、離型フィルムの軽剥離化のために、離型剤層の厚みを厚くすると、使用する離型剤の種類によっては、離型剤層由来の成分が粘着シートの表面に転着して、粘着シートの信頼性を損なう場合がある。このため、離型フ

ィルムとしては、粘着シートからの離型性が良好であり、かつ、粘着シートへの離型剤の移行性が少ないことが好ましい。

[0129] 本粘着シート1と離型フィルムとの剥離力は、 $0.05 \sim 1.5 \text{ N/cm}$ が好ましく、 $0.06 \sim 1.2 \text{ N/cm}$ がより好ましく、 $0.07 \sim 1.0 \text{ N/cm}$ が更に好ましい。本粘着シート1と離型フィルムとの剥離力は、試験速度： 300 m/分 の 180° 剥離試験による測定値である。本粘着シート1と離型フィルムとの剥離力が、上記範囲であれば、本粘着シート1から離型フィルムを剥離する際の剥離痕を防ぐことができる。

[0130] また、本粘着シート1から離型フィルムを剥離して露出した粘着面の、蛍光X線分析装置を用いて測定したケイ素原子のピーク強度は、 100 cps 以下であるのが好ましい。ピーク強度が 100 cps 以下であれば、粘着シート表面に移行した離型剤により、粘着シートを画像表示装置構成用積層体としたときの信頼性を損なうことがなく好ましい。かかる観点から、該ピーク強度は 90 cps 以下であるのがより好ましく、 80 cps 以下であるのが更に好ましく、 70 cps 以下であるのが殊に好ましい。なお下限は通常 0 cps である。

[0131] 離型フィルムの厚みは、特に制限されない。なかでも、例えば加工性及びハンドリング性の観点からは、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ であることが好ましく、そのなかでも $25 \sim 200 \mu\text{m}$ 、そのなかでも $35 \sim 190 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0132] 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。

[0133] 本粘着シート1は、粘着剤組成物から形成されてなるアクリル系粘着層のみからなる単層シートであっても、アクリル系粘着層や他の粘着剤層が複数積層されている複層シートであってもよい。

[0134] <本粘着シート2>

本粘着シート2は、前述のとおり、アクリル系粘着剤層を有し、前記アクリル系粘着剤層は、アルキル（メタ）アクリレート（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）並びにラジカル重合性化合物（x）を含むシラップ組成物から形成される硬化反応物である。

以下、前記アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）に含まれる各成分について詳述する。

[0135] [アルキル（メタ）アクリレート（a1）]

上記アルキル（メタ）アクリレート（a1）としては、前記本粘着シート1で説明したアルキル（メタ）アクリレート（a1）と同様のものが挙げられ、好ましいモノマーの種類等も前記本粘着シート1で説明したアルキル（メタ）アクリレート（a1）と同様である。

[0136] 前記アルキル（メタ）アクリレート（a1）由来の構造部位の含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の2～80%であることが低温における剪断貯蔵弾性率（G'）の増加を抑える点で好ましく、より好ましくは5～55%、特に好ましくは10～50%である。アルキル（メタ）アクリレート（a1）由来の構造部位の含有量が前記下限値以上であると低温における剪断貯蔵弾性率（G'）の増加を抑えられ、上限値以下であると粘着性等その他の物性と両立できる点から好ましい。

[0137] [水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）]

前記水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）としては、前記本粘着シート1で説明した水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）と同様のものが挙げられ、好ましいモノマーの種類等も前記本粘着シート1で説明した水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）と同様である。

[0138] 前記水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）由来の構造部位の含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の通常0.5～60%であり、好ましくは0.5～30%であり、特に好ましくは1～25%、更に好ましくは1.5～20%、殊に好ましくは2～20%である。

かかる含有量が上記下限値以上とすることにより粘着剤として用いた際の

耐湿熱性が低下するのが抑制され、上記上限値以下とすることにより粘着剤層の自己架橋反応が起こりやすくなり、耐熱性が低下するのが抑制される傾向がある。

[0139] [ラジカル重合性化合物 (x)]

前記ラジカル重合性化合物 (x) としては、前記本粘着シート 1 で説明したラジカル重合性化合物 (x) のうち、(a 3) ~ (a 5) と重複しないものが挙げられる。ラジカル重合性化合物 (x) の好ましい化合物や物性等は前記本粘着シート 1 で説明したラジカル重合性化合物 (x) と同様である。

[0140] 前記ラジカル重合性化合物 (x) 由来の構造部位の含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の 20 ~ 95 % であることが好ましく、より好ましくは 27 ~ 88 %、更に好ましくは 29 ~ 80 %、特に好ましくは 31 ~ 70 % である。ラジカル重合性化合物 (x) の含有量を前記範囲とすることにより、屈折率が低く、フレキシブル性に優れた粘着シートとすることができる傾向がある。

[0141] また、前記シラップ組成物には、前記本粘着シート 1 で説明した、共重合性モノマー (a 3)、官能基含有モノマー (a 4)、その他の共重合性モノマー (a 5) が含まれていてもよい。これらの好ましいモノマーの種類等は、前記本粘着シート 1 で説明したものと同様である。

[0142] アクリル系粘着剤層に共重合性モノマー (a 3) 由来の構造部位が含まれる場合、その含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の、通常 1 ~ 70 % であり、好ましくは 10 ~ 60 % であり、特に好ましくは 15 ~ 45 % である。

[0143] アクリル系粘着剤層に官能基含有モノマー (a 4) 由来の構造部位が含まれる場合、その含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の、通常 30 % 以下であり、好ましくは 20 % 以下であり、特に好ましくは 10 % 以下であり、殊に好ましくは 5 % 以下である。

[0144] アクリル系粘着剤層にその他の共重合性モノマー (a 5) 由来の構造部位が含まれる場合、その含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の

総質量の、通常50%以下であり、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは20%以下である。

[0145] 更に、アクリル系粘着剤層には、前述の本粘着シート1で説明した光重合開始剤が含まれることが好ましく、また、前述の本粘着シート1で説明した、架橋剤やその他の成分が含まれていてもよい。

[0146] [光重合開始剤]

前記光重合開始剤としては、前述の本粘着シート1で説明した光重合開始剤と同様のものであれば特に限定されないが、効率的に重合反応を進行させる観点からは開裂型光重合開始剤を含むのが好ましく、前述の開裂型光重合開始剤の中でも、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)エトキシフェニルホスフィンオキシドが特に好ましい。

また、架橋構造を効率的に形成する観点からは水素引抜型光重合開始剤を含むのが好ましく、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が特に好ましい。

前記光重合開始剤は、開裂型光重合開始剤及び／又は水素引抜型光重合開始剤からなる群より選択される2種以上を含むことができる。

[0147] 前記光重合開始剤を用いる場合、その含有量は、シラップ組成物に含まれるアルキル(メタ)アクリレート(a1)、水酸基含有(メタ)アクリレート(a2)、ラジカル重合性化合物(x)、共重合性モノマー(a3)、官能基含有モノマー(a4)、その他の共重合性モノマー(a5)等の共重合体成分100質量部に対して0.1~10質量部、なかでも0.5~6質量部、そのなかでも1~4質量部であることが好ましい。かかる含有量が前記

下限値以上であると硬化不良を防げる傾向があり、前記上限値以下であると粘着シートから析出する等の安定性の低下を抑えやすく、脆化や着色の問題を抑制しやすい傾向がある。

[0148] 〔熱架橋剤〕

熱架橋剤としては、アクリル系共重合体との反応性に優れる点で、イソシアネート系架橋剤を用いることが好ましい。

[0149] 前記熱架橋剤を用いる場合、その含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の通常1～30％であり、好ましくは5～20％である。

[0150] 〔その他の成分〕

その他の成分としては、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、防錆剤が好ましい。また、好ましいシランカップリング剤、紫外線吸収剤、防錆剤の種類等は、前記本粘着シート1で説明したのと同様である。

[0151] 前記シランカップリング剤を用いる場合、その含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の通常0.005～5％、好ましくは0.01～3％、更に好ましくは0.05～1％である。かかる含有量が前記範囲内であると、耐久性が向上する傾向がある。

[0152] アクリル系粘着剤層に紫外線吸収剤が含まれる場合、その含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の、通常0.001～20％であり、好ましくは0.1～15％、更に好ましくは0.5～10％である。かかる含有量が前記下限値以上であると耐光信頼性が向上する傾向があり、前記上限値以下であると耐黄変性が向上する傾向がある。

[0153] アクリル系粘着剤層に防錆剤が含まれる場合、その含有量は、アクリル系粘着剤層（シラップ組成物）の総質量の、通常5％以下であり、好ましくは1％以下、更に好ましくは0.5％以下である。かかる含有量が多すぎると相溶性が低下し、耐久性が低下する傾向がある。

[0154] ＜本粘着シート2の製造方法＞

次に、本粘着シート2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2を製造する方法の一例であり、本粘着シート2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。

[0155] 本粘着シート2の製造においては、通常アルキル（メタ）アクリレート（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）、ラジカル重合性化合物（x）、必要に応じて共重合性モノマー（a3）、官能基含有モノマー（a4）、その他の共重合性モノマー（a5）等の共重合体成分と光重合開始剤等を混練しシラップ組成物を調製する。次に、このシラップ組成物に、活性エネルギー線を照射し、前重合を行う。その後、追加の光重合開始剤や、熱架橋剤、その他の成分を添加したシラップ組成物を離型フィルム等に各種コーティング方法を用いてコーティングし、更に、活性エネルギー線を照射や加熱を行い硬化させることにより、本粘着シート2を得ることができる。

前記ラジカル重合性化合物（x）、熱架橋剤、その他の成分は、初めからシラップ組成物に添加していてもよく、また、前重合が終わった後のシラップ組成物に添加してもよい。更には、前重合と硬化を一工程で行ってもよい。

[0156] また、本粘着シート2の製造方法の別の実施態様として、前記シラップ組成物を溶剤に溶解した後、離型フィルムにコーティングして乾燥し、活性エネルギー線照射により、前重合と硬化を行うことにより、本粘着シート2を形成することができる。

[0157] 本粘着シート2の製造方法において、離型フィルム、活性エネルギー線、溶剤等や、混練方法、コーティング方法、乾燥条件等は、前記本粘着シート1の説明に従えばよい。

[0158] このようにして得られる本粘着シート2は、アクリル系粘着層のみを有する単層シートであっても、アクリル系粘着層や、その他の粘着剤層が複数積層されている複層シートであってもよい。また、本粘着シート2は、粘着剤組成物からなる粘着層（本粘着シート）の片面又は両面に、離型フィルムを積層してなる構成を備えた離型フィルム付き粘着シート（粘着シート積層体

）として提供することもできる。

[0159] <本粘着シートの物性>

本粘着シート1及び2（以下、単に「本粘着シート」と称する）は、次のような物性を有することができる。

[0160] 本粘着シートの屈折率は、1.470以下であり、好ましくは1.469以下であることが好ましく、1.467以下であることがより好ましく、1.465以下であることが更に好ましく、1.464以下であることが一層好ましい。なお、本粘着シートの屈折率の下限値に関しては、1.450以上が好ましく、1.460以上であることがより好ましい。

本粘着シートの屈折率を調整する方法としては、例えば、アクリル系共重合体の構成部位として、前述したアルキル（メタ）アクリレート（a1）の中でも比較的屈折率の低いモノマー、例えば、アルキル基の炭素数が4以上、特には6以上、殊には8以上のアルキル（メタ）アクリレートを用い、その含有量を調整する方法や、アルキレングリコール構造を有する（メタ）アクリレートモノマーを構成部位として用いる方法の他、前記ラジカル重合性化合物（x）の構造や配合量を調整する方法等が挙げられる。また、粘着剤組成物の相溶性や透明性を損なわない範囲で、屈折率調整剤を添加してもよい。

[0161] 前記屈折率とは、本粘着シートの表面（アクリル系粘着剤層）の屈折率をいう。前記屈折率は、市販の屈折率測定装置（アッペ屈折率計）を用いて、測定波長589nm、測定温度25℃の条件で測定することができ、具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0162] （剪断貯蔵弾性率）

本粘着シートは、周波数1Hzの剪断モードで動的粘弾性測定により得られる、-30℃の剪断貯蔵弾性率（G'（-30℃））は1200kPa以下であることが好ましく、1000kPa以下であることがより好ましく、800kPa以下であることが更に好ましく、700kPa以下であることが特に好ましく、500kPa以下であることが殊に好ましく、400kPa

a以下であることがより一層好ましく、300kPa以下であることが更に一層好ましく、200kPa以下であることが殊更好ましい。

なお、本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 (G' (−30℃)) の下限値に関しては、高温における剪断貯蔵弾性率とのバランスから、100kPa以上であることが好ましい。

[0163] 本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 (G' (−30℃)) 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、積層体或いは画像表示装置用積層体を形成した際、特に低温から高温において、積層体又は画像表示装置用積層体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画像表示装置構成部材のデラミや割れを抑制することができる。

[0164] 本粘着シートは、周波数1Hzの剪断モードで動的粘弾性測定により得られる、−20℃の剪断貯蔵弾性率 (G' (−20℃)) は500kPa以下であることが好ましく、400kPa以下であることが更に好ましく、300kPa以下であることが特に好ましく、250kPa以下であることが一層好ましい。

なお、本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 (G' (−20℃)) の下限値に関しては、高温における剪断貯蔵弾性率とのバランスから、50kPa以上であることが好ましい。

[0165] 本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 (G' (−20℃)) 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、積層体或いは画像表示装置用積層体を形成した際、特に低温から高温において、積層体又は画像表示装置用積層体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画像表示装置構成部材のデラミや割れを抑制することができる。

[0166] 本粘着シートは、周波数1Hzの剪断モードで動的粘弾性測定により得られる、25℃の剪断貯蔵弾性率 (G' (25℃)) は高い粘着性が得られる観点から、100kPa以下であることが好ましく、50kPa以下である

ことが更に好ましく、40 kPa以下であることが特に好ましく、30 kPa以下であることが一層好ましい。

なお、本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 (G' (25℃)) の下限値に関しては、糊はみだし防止、及び粘着シートの形状維持の観点から、5 kPa以上であることが好ましい。

[0167] 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、60℃の剪断貯蔵弾性率 (G' (60℃)) は高い粘着性が得られる観点から、50 kPa以下であることが好ましく、40 kPa以下であることが更に好ましく、35 kPa以下であることが特に好ましく、30 kPa以下であることが一層好ましい。

なお、本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 (G' (60℃)) の下限値に関しては、糊はみだし防止、及び粘着シートの形状維持の観点から、1 kPa以上であることが好ましい。

[0168] 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、80℃の剪断貯蔵弾性率 (G' (80℃)) は高い粘着性が得られる観点から、50 kPa以下であることが好ましく、40 kPa以下であることが更に好ましく、35 kPa以下であることが特に好ましく、30 kPa以下であることが一層好ましい。

また、本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 (G' (80℃)) の下限値に関しては、糊はみだし防止、及び粘着シートの形状維持の観点から、1 kPa以上であることが好ましく、3 kPa以上であることがより好ましく、5 kPa以上であることが更に好ましく、8 kPa以上であることが特に好ましく、11 kPa以上であることが一層好ましく、15 kPa以上であることが殊に好ましい。

[0169] 本粘着シートは、周波数1 Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、-30℃における剪断貯蔵弾性率 (G' (-30℃)) と80℃における剪断貯蔵弾性率 (G' (80℃)) との剪断貯蔵弾性率比 (G' (-30℃) / G' (80℃)) が1～65であり、好ましくは1～50、より

好ましくは2～35、特に好ましくは3～30、殊に好ましくは4～20である。

本粘着シートは、剪断貯蔵弾性率比 ($G'(-30^{\circ}\text{C})/G'(80^{\circ}\text{C})$) が前記範囲であるため、フレキシブル性に優れるものである。すなわち、低温折り曲げ時の部材の破壊と高温折り曲げ時の折れ跡のどちらも防ぐことができるといった、柔軟性と凝集力を両立した粘着シートである。

[0170] (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 -20°C 以下にあることが好ましく、 -25°C 以下にあることが更に好ましく、 -30°C 以下にあることが特に好ましく、 -35°C 以下にあることが殊に好ましく、更には -40°C 以下にあることが一層好ましい。下限値は、通常 -80°C である。

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、本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 ($G'(-30^{\circ}\text{C})$) を1200 kPa以下に調整しやすくなる。

[0171] 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 ($\tan \delta$) の変曲点が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。

[0172] 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、所定範囲或いは全体範囲において最大の値を持つ点の意味である。

[0173] 種々の温度における剪断貯蔵弾性率 (G') 及び損失正接 ($\tan \delta$) は、レオメーターを用いて測定することができる。

[0174] 剪断貯蔵弾性率 (G') 及び損失正接 ($\tan \delta$) は、本粘着シートを構成する粘着剤組成物や、シラップ組成物に含まれる成分 (例えば、前記のアクリル系共重合体や、ラジカル重合性化合物等) の種類及びその重量平均分

子量等を調整したり、更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。但し、この方法に限定されるものではない。

[0175] (接着力)

本粘着シートのアクリル系粘着剤層の接着力は、被着体の材料等に応じて適宜決定されるが、例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (CPI)、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ITO層を蒸着したPETに貼着する場合には、1~50N/cmの粘着力を有することが好ましく、特に好ましくは2~30N/cm、更に好ましくは5~20N/cmである。前記接着力は、具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

[0176] (復元性)

本粘着シートは、厚さ0.5~1.2mmとし、温度25℃にて10kPaの圧力を600秒印加した後のひずみ ($\gamma_{\max(25)}$) と、その後応力を除荷し600秒経過後のひずみ ($\gamma_{\min(25)}$) から下記式にて計算される復元率が80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。

$$\text{復元率 (\%)} = [(\gamma_{\max(25)} - \gamma_{\min(25)}) / \gamma_{\max(25)}] \times 100$$

[0177] 本粘着シートは、厚さ0.5~1.2mmとし、温度-20℃にて10kPaの圧力を600秒印加した後のひずみ ($\gamma_{\max(-20)}$) と、その後応力を除荷し600秒経過後のひずみ ($\gamma_{\min(-20)}$) から下記式にて計算される復元率が70%以上であることが好ましく、75%以上であることがより好ましい。

$$\text{復元率 (\%)} = [(\gamma_{\max(-20)} - \gamma_{\min(-20)}) / \gamma_{\max(-20)}] \times 100$$

[0178] 本粘着シートがこのような復元性を有していれば、本粘着シートを部材シートに貼着し、低温又は高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折り跡が残らないフレキシブル性に優れた粘着シートとすることができる。なお、復元性は高い方が好ましいため、復元性の上限は100%である。

[0179] 本粘着シートにおいて、フレキシブル性を良好にするためには、ラジカル

重合性化合物（ $\times$ ）として、アルキレングリコール骨格を有する単官能ラジカル重合性化合物を用いることが好ましく、更にはアクリル系共重合体又はアクリル系粘着剤層が、水酸基含有（メタ）アクリレート由来の構造部位を含有することがより好ましい。

[0180] この際、一定範囲の長さを有するアルキレン基を有するオキシアルキレン構造を含有する単官能ラジカル重合性化合物がアクリル系共重合体に結合することで、ポリマー鎖同士の絡み合いが強くなり、これにより、伸長前後のエントロピー差が大きくなり、エントロピー弾性によって復元性を向上することができる。

但し、復元性の調整方法は、これらの方法に限定されるものではない。

[0181] （ゲル分率）

本粘着シートのゲル分率は、30～95質量%であることが好ましく、より好ましくは50～90質量%、更に好ましくは55～85質量%、特に好ましくは60～85質量%である。本粘着シートのゲル分率が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、上限値以下であることにより、粘着力を高めることができる。

前記ゲル分率は、架橋度（硬化度合い）の目安になるものであり、後述の実施例に記載の測定条件で測定することができる。

[0182] （透明性、ヘイズ）

本粘着シートは、目視観察にて透明性を有するものであり、透明性は各成分が均一に相溶していることを示すものである。

[0183] また、本粘着シートは、ヘイズが1.0%以下であることが好ましく、0.8%以下であることが更に好ましく、特に0.5%以下であることがより好ましい。

本粘着シートのヘイズが1.0%以下であることにより、画像表示装置用の用途に好適に使用することができる傾向がある。

本粘着シートのヘイズを前記範囲にするためには、本粘着シートが有機粒子等の粒子を含まないことが好ましい。

[0184] (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 $10\mu\text{m}$ 以上であれば、ハンドリング性が良好であり、また、厚みが $1000\mu\text{m}$ 以下であれば、本粘着シート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、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、なかでも $15\mu\text{m}$ 以上、特に $20\mu\text{m}$ 以上、更に $25\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

一方、上限に関しては、 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、なかでも $500\mu\text{m}$ 以下、特に $250\mu\text{m}$ 以下、更に $100\mu\text{m}$ 以下、殊には $75\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0185] <本粘着シートの好ましい用途>

本粘着シートは、画像表示装置構成部材の貼合に好適に使用されるものである。具体的には、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フレキシブル画像表示装置構成部材の貼合に好適に使用されるものであり、フレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シートとして使用される。

なお、フレキシブル画像表示装置構成部材については、後述するものと同一のものを使用することができる。

[0186] <<画像表示装置用積層体>>

本発明の実施形態の一例に係る画像表示装置用積層体（以下、「本画像表示装置用積層体」と称することがある）は、2つの画像表示装置構成部材が、本粘着シートを介して積層してなる構成を有する画像表示装置用積層体である。本画像表示装置用積層体は、2つのフレキシブル画像表示装置構成部材が、本粘着シートを介して積層してなる構成を有するフレキシブル画像表示装置用積層体（以下、「本フレキシブル画像表示装置用積層体」と称することがある）であることが好ましい。

[0187] 本画像表示装置用積層体の構成要素のうち、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。

[0188] (画像表示装置構成部材)

本画像表示装置用積層体を構成する画像表示装置構成部材としては、例えばフレキシブル画像表示装置構成部材が挙げられる。前記フレキシブル画像表示装置構成部材としては、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画像表示装置構成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画像表示装置構成部材との組み合わせを挙げることができる。

[0189] なお、フレキシブル画像表示装置構成部材とは、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、曲率半径が25 mm以上の湾曲形状に固定が可能な部材、とりわけ、曲率半径25 mm未満、より好ましくは、曲率半径3 mm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。

[0190] 上述の構成において、フレキシブル画像表示装置構成部材の主成分としては、樹脂シート又はガラス等が挙げられる。

かかる樹脂シートの材質としては、例えばポリエステル樹脂、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アラミド樹脂等を挙げることができ、これらは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。なかでも、ポリエステル樹脂、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、アラミド樹脂、及びポリウレタン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂を主成分として含む樹脂シートであることが好まし

い。

ここで「主成分」とは、フレキシブル画像表示装置構成部材を構成する成分の中で最も多い重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画像表示装置構成部材を形成する樹脂組成物（樹脂シート）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、フレキシブル画像表示装置構成部材は、薄膜ガラスからなるものであってもよい。

[0191] 上述の構成において、2つのフレキシブル画像表示装置構成部材のいずれか一方、すなわち第1のフレキシブル画像表示装置構成部材は、特に、ASTM D882に準拠して測定した25℃の引張強度が10～900MPaであることが好ましく、なかでも15～800MPa、そのなかでも20～700MPaであることが更に好ましい。

一方のフレキシブル画像表示装置構成部材の25℃引張強度（ASTM D882）が前記範囲であれば屈曲時にも割れにくくなり好ましい。

[0192] また、他方のフレキシブル画像表示装置構成部材、すなわち、第2のフレキシブル画像表示装置構成部材に関しては、ASTM D882に準拠して測定した25℃の引張強度が10～900MPaであることが好ましく、なかでも15～800MPa、そのなかでも20～700MPaであることが更に好ましい。

他方のフレキシブル画像表示装置構成部材の25℃引張強度（ASTM D882）が前記範囲であれば屈曲時にも割れにくくなり好ましい。

[0193] 前記引張強度の高いフレキシブル画像表示装置構成部材としては、ポリイミドフィルムやポリエステルフィルム、アラミドフィルム等を挙げることができ、これらの引張強度としては一般に900MPa以下である。

他方、前記引張強度がやや低いフレキシブル画像表示装置構成部材としては、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、シクロオレフィンポリマー（COP）フィルム等を挙げることができ、これらの引張強度としては通

常 1 0 M P a 以上である。

本フレキシブル画像表示装置用積層体は、このような引張強度がやや低い材料からなるフレキシブル画像表示装置構成部材を備えたものであっても、本粘着シートの作用により割れ等の不具合を抑制することができる。

[0194] <本画像表示装置用積層体の製造方法>

本画像表示装置用積層体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、例えば、粘着剤組成物を画像表示装置構成部材上、好ましくはフレキシブル画像表示装置構成部材上に塗布して粘着シートを形成してもよいし、予め粘着シートを形成した後に、画像表示装置構成部材、好ましくはフレキシブル画像表示装置構成部材と貼合してもよい。

[0195] <<フレキシブル画像表示装置>>

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（以下、「本フレキシブル画像表示装置」と称することがある）は、2つのフレキシブル画像表示装置構成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用積層体を組み込んでなる画像表示装置である。例えば、2つのフレキシブル画像表示装置構成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用積層体を、他の画像表示装置構成部材に積層することで、該積層体を備えた本フレキシブル画像表示装置を形成することができる。

[0196] 「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復元することができる、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、曲率半径が25mm以上の湾曲固定形状が可能な部材、とりわけ、曲率半径25mm未満、より好ましくは、曲率半径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。

[0197] 本積層体は、高温における環境下で折り畳み操作をしても、積層体のデラ

ミヤ割れを防止でき、復元性も良好であるため、フレキシブル性に優れたフレキシブル画像表示装置を製造できることが特徴の一つである。

[0198] <粘着剤組成物>

本発明の実施形態の一例に係る粘着剤組成物（以下、「本粘着剤組成物」と称する）は、アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（ x ）を含有し、前記アクリル系共重合体の重量平均分子量が50万以上であり、前記ラジカル重合性化合物（ x ）の屈折率が1.46未満であり、前記ラジカル重合性化合物（ x ）の含有量が、粘着剤組成物の総質量の20～95%である。

以下、本粘着剤組成物に含まれる各成分について詳述する。

[0199] [アクリル系共重合体]

前記アクリル系共重合体としては、前記本粘着シート1で説明したアクリル系重合体と同様のものが挙げられ、好ましいモノマーの種類や含有量等も同様である。

[0200] アクリル系共重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、凝集力の高い粘着剤組成物が得られる観点から、50万以上であり、好ましくは55万以上、特に好ましくは60万以上である。

また、アクリル系共重合体の重量平均分子量（ M_w ）の上限値は、取り扱い性や均一攪拌性の点から、150万以下であることが好ましく、より好ましくは120万以下、更に好ましくは110万以下、特に好ましくは100万以下である。

[0201] アクリル系共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、低温における剪断貯蔵弾性率（ G' ）の増加を抑える点から -20°C 以下であることが好ましく、より好ましくは -23°C 以下、更に好ましくは -25°C 以下、特に好ましくは -30°C 以下、殊に好ましくは -40°C である。なお、高温における剪断貯蔵弾性率低下による糊はみだし等の懸念から、ガラス転移温度（ T_g ）の下限値は通常 -70°C 、好ましくは -50°C である。

[0202] 前記アクリル系共重合体の含有量は、粘着剤組成物の総質量の通常10～

75%であり、好ましくは12~73%、より好ましくは20~71%、特に好ましくは30~69%である。

[0203] [ラジカル重合性化合物(x)]

前記ラジカル重合性化合物(x)としては、前記本粘着シート1で説明したラジカル重合性化合物(x)と同様のものが挙げられ、好ましい化合物や物性等は前記本粘着シート1で説明したラジカル重合性化合物(x)と同様である。

[0204] 前記ラジカル重合性化合物(x)は、本粘着剤組成物からなる粘着シートの屈折率を低くする観点から、単量体の屈折率が1.46未満であり、好ましくは1.45以下、特に好ましくは1.44以下である。

通常、アクリル系共重合体の屈折率は、1.47程度であり、このアクリル系共重合体を含有する粘着剤組成物から粘着シートを製造した場合、粘着シートの屈折率を1.470以下とすることは困難である。本発明においては、屈折率が低いラジカル重合性化合物(x)を用いることで、本粘着剤組成物からなる粘着シートの屈折率を低くできる傾向がある。

[0205] 前記ラジカル重合性化合物(x)の含有量は、粘着剤組成物の総質量の20~95%であり、好ましくは27~88%、より好ましくは29~80%、特に好ましくは31~70%である。ラジカル重合性化合物(x)の含有量を前記範囲とすることにより、本粘着剤組成物からなる粘着シートの屈折率を低くすることができ、更にフレキシブル性に優れたものとすることができる。

[0206] また、前記ラジカル重合性化合物(x)の含有量は、アクリル系共重合体100質量部に対して25~1900質量部であることが好ましく、より好ましくは35~740質量部、更に好ましくは40~400質量部、特に好ましくは45~240質量部である。ラジカル重合性化合物(x)の含有量を前記範囲とすることにより、本粘着剤組成物からなる粘着シートの屈折率を低くすることができ、更にフレキシブル性に優れたものとすることができる。

[0207] 更に、本粘着剤組成物には、前述の本粘着シート1で説明した光重合開始剤が含まれることが好ましく、また、前述の本粘着シート1で説明した、熱架橋剤やその他の成分が含まれていてもよい。好ましい光重合開始剤、熱架橋剤、その他の成分の種類、含有量等は、本粘着シート1と同様である。

[0208] 本粘着剤組成物は、アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（×）、好ましくは更に光重合開始剤、必要に応じて更に熱架橋剤やその他の成分をそれぞれ所定量混合することにより調製される。

[0209] 本粘着剤組成物を調製する際は、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、種々の原料を混練する際、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、予め全ての材料を熔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。

[0210] このようにして得られる本粘着剤組成物を用いて粘着シートを製造した場合、低屈折率であるとともにフレキシブル性にも優れた粘着シートとすることができる。

実施例

[0211] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明は、以下の実施例により何ら限定されるものではない。

なお、例中、「部」とあるのは、質量基準を意味する。

また、ガラス転移温度、重量平均分子量に関しては、前述の記載の方法に準じて測定をおこなった。

[0212] <アクリル系共重合体の製造>

常法に従い表1に示す通りの共重合成分組成にて、アクリル系共重合体（1）～（7）を製造した。

得られたアクリル系共重合体（1）～（7）のモノマー組成（出来上がり成分由来の構造単位）、重量平均分子量、ガラス転移温度（T_g）、屈折率

の結果を下記の表 1 に併せて示す。なお、アクリル系共重合体の出来上がり成分由来（重合後）の構造部位の含有量は、共重合成分の組成と略同じである。

[0213] [表1]

	共重合成分(部)								重量平均 分子量	ガラス 転移温度	屈折率
	2EHA	BA	EA	MA	EMA	IBMA	2HEA	4HBA			
アクリル系 共重合体	(1)	67	—	10	5	—	14	4	70 万	-23℃	1.473
	(2)	60	—	12.5	10	—	17.5	—	61 万	-17℃	1.474
	(3)	60	15	—	—	5	20	—	77 万	-23℃	1.473
	(4)	67	—	10	5	—	14	4	94 万	-23℃	1.472
	(5)	39	39	—	4	6	12	—	70 万	-19℃	1.472
	(6)	39	39	—	4	—	12	—	75 万	-20℃	1.472
	(7)	38	38	—	4	4	16	—	90 万	-20℃	1.474

2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート、BA : n-ブチルアクリレート、EA : エチルアクリレート、MA : メチルアクリレート、EMA : エチルメタクリレート、IBMA : イソブチルメタクリレート、2HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート、4HBA : 4-ヒドロキシブチルアクリレート

[0214] <ラジカル重合性化合物>

ラジカル重合性化合物として、以下のものを用意した。

- ・オキシプロピレン構造を含有する単官能ウレタンアクリレート（AGC社製、屈折率：1.450、重量平均分子量：約1万、ガラス転移温度：-62℃）

[0215] <光重合開始剤>

- ・Esacure T Z T（IGM社製、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の混合物（水素引抜型））

[0216] <シランカップリング剤>

- ・KBM403（信越シリコン社製、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）

[0217] [実施例1～10、比較例1、2]

後記の表2及び表3に示す通りの配合組成にて、アクリル系共重合体、ラジカル重合性化合物、光重合開始剤、シランカップリング剤、溶剤としての酢酸エチルを均一混合し、粘着剤組成物溶液（固形分濃度33質量%）を得た。

[0218] 前記粘着剤組成物溶液を、重剥離フィルムとしての離型フィルム（三菱ケミカル社製、シリコン剥離処理ポリエステルフィルム「MRV」、厚み100μm）上に、乾燥後の厚みが50μmとなるようコーティングした。コーティング後、温度90℃に加熱した乾燥機内に入れて7分間保持し、粘着剤組成物が含有する溶剤を揮発乾燥させた。

更に、溶剤を乾燥させた当該粘着剤組成物の表面に、軽剥離フィルムとしての離型フィルム（三菱ケミカル社製「MHE」、シリコン剥離処理ポリエステルフィルム、厚み50μm）を積層した積層体を形成し、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、紫外線照射を行い（各照射量については表2参照）、粘着シート積層体（離型フィルム付粘着シート）を得た。

得られた粘着シート積層体について、以下の評価を行った。結果を後記の

表2及び表3に示す。

[0219] 〔屈折率〕

実施例及び比較例で作製した各粘着シート積層体から離型フィルムを取り除き、アタゴ社製アッペ式屈折計（D R - A 1 - P l u s）を用いて屈折率を求めた。なお、屈折率の測定は、ナトリウムD線（589.3nm）を用い、23℃で行った。

[0220] 〔ガラス転移温度（T_g）、剪断貯蔵弾性率（G'）〕

実施例及び比較例で作製した各粘着シート積層体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1.0mmの積層体とした。

得られた粘着シート（粘着層）の積層体から、直径8mmの円柱体（高さ1.0mm）を打ち抜き、これをサンプルとした。

かかるサンプルについて、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「D H R 2」）を用いて、以下の測定条件下で、動的粘弾性の温度分散を測定した。

得られた動的粘弾性の温度分散データから、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピーク温度（ガラス転移温度（T_g））、-30℃における剪断貯蔵弾性率G'（-30℃）、-20℃における剪断貯蔵弾性率G'（-20℃）、25℃における剪断貯蔵弾性率G'（25℃）、60℃における剪断貯蔵弾性率G'（60℃）、及び80℃における剪断貯蔵弾性率G'（80℃）を読み取った。

（測定条件）

- ・ 測定治具：Φ8mm平行プレート
- ・ 歪み：0.1%
- ・ 周波数：1Hz
- ・ 測定温度：-60～100℃
- ・ 昇温速度：5℃/分

[0221] 〔接着力〕

実施例及び比較例で作製した各粘着シート積層体から、軽剥離フィルムを

取り除いた粘着シート積層体の粘着面に、裏打ちフィルムとしてポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱ケミカル社製、ダイアホイル「S100」、厚み50 μ m）をハンドローラーにてロール貼合した。これを、10mm幅×150mm長の短冊状に裁断し、残る重剥離フィルムを剥がして露出した粘着面を、ガラスにハンドローラーを用いてそれぞれロール貼合して、ガラス／粘着シート／裏打ちフィルムからなる積層体を作製し、この積層体を室温（23℃）環境下に置いて一晩静置して養生し、接着力測定サンプルを作製した。

[0222] 各接着力測定サンプルの裏打ちフィルムを、ガラスと180°をなす角度に剥離速度300mm／分にて引っ張りながら剥離し、ロードセルで引張強度を測定して、粘着シートのガラスに対する180°剥離強度（N／10mm）を測定し、接着力（23℃）とした。

[0223] 〔復元性〕

実施例及び比較例で作製した各粘着シート積層体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1.0mmの積層体とした。

得られた粘着シート（粘着層）の積層体から、直径8mmの円柱体（高さ1.0mm）を打ち抜き、これをサンプルとした。

かかるサンプルについて、粘弾性測定装置（T. A. Instruments社製、「DHR 2」）を用いて、以下の測定条件下で、復元性を測定した。

即ち、25℃又は−20℃で10kPaの圧力を600秒印加した後のひずみ（ $\gamma_{\max}$ ）と、その後応力を除荷し600秒経過後のひずみ（ $\gamma_{\min}$ ）から下記式により復元率を計算した。

$$\text{復元率（\%）} = [(\gamma_{\max} - \gamma_{\min}) / \gamma_{\max}] \times 100$$

[0224] 〔ゲル分率〕

実施例及び比較例で作製した各粘着シート積層体から離型フィルムを取り除き、これをサンプルとした。

150メッシュのSUS製金網でサンプルを包み、酢酸エチル中に24時

間浸漬した。その後 70℃で 4.5 時間乾燥させ、酢酸エチル浸漬の前後における粘着剤の質量をそれぞれ測定し、両重量の差を金網中に残存した不溶解の粘着剤の重量とした。酢酸エチル浸漬前における粘着剤の質量に対する、金網中に残存した不溶解の粘着剤の質量百分率を本硬化状態のゲル分率（％）として算出した。

[0225]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
粘着剤組成物	(1) 部	100	—	—	—	—	—	—
	(2) 部	—	100	—	—	—	—	—
	(3) 部	—	—	100	—	—	—	—
	(4) 部	—	—	—	10	30	50	70
	(5) 部	—	—	—	—	—	—	—
	(6) 部	—	—	—	—	—	—	—
	(7) 部	—	—	—	—	—	—	—
	ラジカル重合性化合物(x)	50	50	75	100	100	100	100
	光重合開始剤	4.5	3	2	3	3	3	3
	シランカップリング剤	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
粘着シート	ラジカル重合性化合物の含有量	%	32	33	42	50	75	58
	厚さ	μm	50	50	50	50	50	50
	積算光量	J/cm ²	1	1	1	0.75	0.75	0.75
	屈折率	—	1.468	1.467	1.465	1.457	1.461	1.462
	ガラス転移温度 (Tg)	℃	-43	-40	-47	-62	-62	-54
	-30℃	kPa	373	528	293	128	144	145
	-20℃	kPa	167	213	140	63	69	73
	25℃	kPa	30	31	34	27	24	24
	弾性率 (G')	kPa	17	15	22	27	21	19
	80℃	kPa	13	11	20	28	21	19
	G'(-30℃)/G'(80℃)	—	28.7	48.0	14.7	4.6	6.9	7.6
	対ガラス接着力	N/cm	5.5	6.7	9.4	2.1	2.2	2.3
	23℃	%	81	80	86	98	93	90
	復元率	%	92	92	93	98	96	94
	ゲル分率	%	72	62	72	75	70	68

1) アクリル系共重合体 1 0 0 部に対する配合量

[表3]

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
粘着剤組成物	(1) 部	—	—	—	100	—
	(2) 部	—	—	—	—	—
	(3) 部	—	—	—	—	—
	(4) 部	80	—	—	—	—
	(5) 部	—	100	—	—	—
	(6) 部	—	—	100	—	—
	(7) 部	—	—	—	—	100
	アクリル系共重合体	100	25	25	25	25
	ラジカル重合性化合物(x)	2	3	3	3	3
	光重合開始剤	0.5	—	—	0.3	—
粘着シート	シランカップリング剤	55	20	20	19	20
	ラジカル重合性化合物の含有量	50	50	50	50	50
	厚さ	0.75	1	1	1	1
	積算光量	—	1,470	1,470	1,471	1,472
	屈折率	—	—	—	—	—
	ガラス転移温度 (Tg)	—52	—37	—36	—37	—34
	貯蔵剪断弾性率 (G')	186	924	959	756	1309
	-30℃	86	333	327	256	406
	-20℃	23	73	70	33	73
	25℃	17	43	41	15	46
	60℃	15	33	32	11	37
	80℃	—	—	—	—	—
	G'(-30℃)/G'(80℃)	12.4	28.0	30.0	68.7	35.4
	対ガラス接着力	3.3	5.0	5.3	7.4	6.1
	23℃	85	85	85	77	86
	復元率	88	88	87	91	89
	25℃	65	74	77	70	78
ゲル分率		—	—	—	—	—

1) アクリル系共重合体100部に対する配合量

[0227] [参考例 1 ～ 3]

実施例 3 の粘着シート積層体について、軽剥離フィルムを以下の離型フィルムに変更した粘着シート積層体（離型フィルム付粘着シート）を作成した。

- ・ 参考例 1：三菱ケミカル社製「MRQ」、シリコーン剥離処理ポリエステルフィルム、厚み50μm
- ・ 参考例 2：三菱ケミカル社製「MRV」、シリコーン剥離処理ポリエステルフィルム、厚み75μm

・参考例3：Zhongxing New Material Technology社製「AS+8000A1-3g」、シリコン剥離処理ポリエステルフィルム、厚み50 μ m

[0228] 得られた参考例1～3及び実施例3の粘着シート積層体について、以下の評価を行った。結果を後記の表4に示す。

[0229] 〔離型フィルム剥離力〕

ガラス板に、両面粘着テープ（日東電工社製「No. 5000NS」）を用いて、ハンドローラーを用いてロール貼合し、粘着テープ付きガラスとした。

実施例3及び参考例1～3の粘着シート積層体を、50mm幅×150mm長の短冊状に裁断した。裁断した粘着シート積層体の重剥離フィルム側を、前記粘着テープ付きガラスの粘着テープ面にハンドローラーを用いてロール貼合し、ガラス／粘着テープ／重剥離フィルム／粘着シート／軽剥離フィルムからなる積層体（剥離力測定サンプル）を作製した。

[0230] 各剥離力測定サンプルの軽剥離フィルムを、23℃の環境下、粘着シートと180°をなす角度に剥離速度300mm／分にて引っ張りながら剥離し、ロードセルで引張強度を測定して、軽剥離フィルムの粘着シートに対する180°剥離強度（N／cm）を測定し、離型フィルムの剥離力とした。

[0231] 〔蛍光X線分析〕

実施例3及び参考例1～3の粘着シート積層体について、軽剥離フィルムを剥がして露出した粘着表面につき、蛍光X線分析装置（日立ハイテクサイエンス社製、XRF装置「EA1200VX」）を用いてSi原子のピーク強度を測定した。蛍光X線分析は以下の条件で行った。

- ・X線管球：Rhターゲット
- ・分析モード：定性分析
- ・管電流／管電圧：自動／15kV
- ・測定時間：100秒
- ・コリメータ： ϕ 8.0mm

[0232] 〔屈曲信頼性試験〕

実施例 3 及び参考例 1 ～ 3 の粘着シート積層体について、軽剥離フィルムを剥がして露出した粘着表面に、第 1 部材としての厚さ 80 μm の偏光板をハンドローラーにてロール貼合した。残る重剥離フィルムを剥がして露出した粘着面に、第 2 部材としての C P I フィルム（K O L O N 社製「C _ 5 0」、厚さ 50 μm）をハンドローラーにてロール貼合した後、室温（23℃）環境下に置いて一晩静置して養生し、偏光板／粘着シート／C P I からなる屈曲信頼性試験用サンプルを作製した。

[0233] 作成した屈曲信頼性試験用サンプルを、恒温恒湿器内耐久システムと面状体無負荷 U 字伸縮試験機（ユアサシステム機器社製）を用いて、曲率半径 R = 3 mm、60 rpm（1 Hz）の設定にて、温度 60℃、相対湿度 90% の条件下で、C P I フィルム側を内側として U 字曲げのサイクル試験を行った。サイクル数は 10 万回とした。

評価後のサンプルについて、下記の基準で目視評価した。

[評価基準]

○（very good）：屈曲部の剥離、破断、座屈、流動のいずれも発生しなかった。

×（poor）：屈曲部の剥離、破断、座屈、流動のいずれかが発生した。

[0234] [表4]

	単位	実施例 3	参考例 1	参考例 2	参考例 3
離型フィルム剥離力	N/cm	0.018	0.013	0.051	0.009
蛍光 X 線分析	cps	43	39	51	106
屈曲信頼性試験	—	○	○	○	×

[0235] 実施例 1 ～ 10 の粘着シートは、屈折率が 1.470 以下と低屈折率であり、また、−30℃における剪断貯蔵弾性率と 80℃における剪断貯蔵弾性率との剪断貯蔵弾性率比が特定範囲であることから、−30～80℃における剪断貯蔵弾性率が低く、25℃及び−20℃における復元率に優れており、フレキシブル性に優れるものであった。

一方、比較例 1 及び 2 の粘着シートは、屈折率が 1.470 を超えるものであり、屈折率が高く、また、 -30°C における剪断貯蔵弾性率と 80°C における剪断貯蔵弾性率との剪断貯蔵弾性率比が特定範囲外であることから、 -20°C における復元率も低く、折り曲げ時の復元性に劣るものであった。比較例 2 の粘着シートは屈折率が 1.470 を超えるものであり、屈折率が高く、また、 -30°C における貯蔵弾性率が高く、フレキシブル性に劣るものであった。

[0236] また、実施例 3、及び参考例 1～3 の離型フィルム付き粘着シートは、離型フィルムの剥離力が小さく、粘着シートからの離型性が良好であった。

加えて、実施例 3、参考例 1 及び参考例 2 は、粘着シートへの離型剤の移行性が少ない離型フィルムを用いており、折り曲げ試験において信頼性に優れたものであった。

一方、参考例 3 の離型フィルム付き粘着シートは、粘着シート表面の蛍光 X 線分析における Si 原子のピーク強度が高く、離型フィルム由来の離型剤成分が、粘着シート表面に多く移行していることが示唆される。このため信頼性試験において第 1 部材と粘着シートとの界面で剥離が発生し、信頼性が低下する結果となった。

[0237] 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

[0238] 本発明の粘着シートは、屈折率が低く、フレキシブル性を有するため、ベンドابل、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を得るため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用の粘着シートに好適である。

請求の範囲

- [請求項1] アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（ x ）を含有する粘着剤組成物から形成される粘着シートであって、
 前記粘着シートの屈折率が1.470以下であり、
 周波数1 Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 -30°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）と 80°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(80^{\circ}\text{C})$ ）との剪断貯蔵弾性率比（ $G'(-30^{\circ}\text{C})/G'(80^{\circ}\text{C})$ ）が1～65である粘着シート。
- [請求項2] 前記ラジカル重合性化合物（ x ）の含有量が、粘着剤組成物の総質量の20～95%である請求項1記載の粘着シート。
- [請求項3] 前記アクリル系共重合体が、アルキルの炭素数が3以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート（a1）由来の構造部位、及び水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）由来の構造部位を有するアクリル系共重合体である請求項1又は2記載の粘着シート。
- [請求項4] 前記アクリル系共重合体の重量平均分子量が50万以上である請求項1又は2記載の粘着シート。
- [請求項5] アクリル系粘着層を有する粘着シートであって、前記アクリル系粘着剤層が、アルキル基の炭素数が3以上のアルキル（メタ）アクリレート（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート（a2）並びに、ラジカル重合性化合物（ x ）を含むシラップ組成物から形成される硬化反応物であり、
 前記粘着シートの屈折率が1.470以下であり、
 周波数1 Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 -30°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）と 80°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(80^{\circ}\text{C})$ ）との剪断貯蔵弾性率比（ $G'(-30^{\circ}\text{C})/G'(80^{\circ}\text{C})$ ）が1～65である粘着シート。
- [請求項6] 前記ラジカル重合性化合物（ x ）由来の構造部位の含有量が、前記アクリル系粘着層の総質量の20～95%である請求項5記載の粘着

シート。

- [請求項7] 前記ラジカル重合性化合物（x）の屈折率が1.46未満である、請求項1又は5記載の粘着シート。
- [請求項8] 前記ラジカル重合性化合物（x）がアルキレングリコール骨格を有する、請求項1又は5記載の粘着シート。
- [請求項9] 前記ラジカル重合性化合物（x）がウレタン結合を有する、請求項1又は5記載の粘着シート。
- [請求項10] 周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 -30°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(-30^{\circ}\text{C})$ ）が1000kPa以下である、請求項1又は5記載の粘着シート。
- [請求項11] 周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 80°C における剪断貯蔵弾性率（ $G'(80^{\circ}\text{C})$ ）が1kPa以上である、請求項1又は5記載の粘着シート。
- [請求項12] 周波数1Hzの剪断モードでの動的粘弾性測定により得られる、 $\tan\delta$ の極大値で定義されるガラス転移温度（ T_g ）が -20°C 以下である、請求項1又は5記載の粘着シート。
- [請求項13] 厚さ0.5～1.2mmとし、温度 25°C にて10kPaの圧力を600秒印加した後のひずみ（ $\gamma_{\max}$ ）と、その後応力を除荷し600秒経過後のひずみ（ $\gamma_{\min}$ ）から下記式にて計算される復元率が80%以上である、請求項1又は5記載の粘着シート。
- $$\text{復元率}(\%) = [(\gamma_{\max} - \gamma_{\min}) / \gamma_{\max}] \times 100$$
- [請求項14] 前記粘着シートのゲル分率が30～95質量%である、請求項1又は5記載の粘着シート。
- [請求項15] 請求項1又は5記載の粘着シートと、前記粘着シート上に積層された離型フィルムとを備えた離型フィルム付き粘着シート。
- [請求項16] 2つの画像表示装置構成部材と、前記2つの画像表示装置構成部材の間に介在する請求項1又は5記載の粘着シートとを備えた、画像表示装置用積層体。

- [請求項17] 請求項 1 6 記載の画像表示装置用積層体を備えたフレキシブル画像表示装置。
- [請求項18] 請求項 1 又は 5 記載の粘着シートからなるフレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート。
- [請求項19] アクリル系共重合体、及びラジカル重合性化合物（ x ）を含有する粘着剤組成物であって、
 前記アクリル系共重合体の重量平均分子量が50万以上であり、
 前記ラジカル重合性化合物（ x ）の屈折率が1.46未満であり、
 前記ラジカル重合性化合物（ x ）の含有量が、粘着剤組成物の総質量の20～95%である粘着剤組成物。