

明 細 書

発明の名称：

粘着シート、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、及びフレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、粘着シート、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、及びフレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シートに関するものであり、さらに詳しくは、十分な粘着性、フレキシブル性を有する、粘着シート、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、及びフレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シート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。

前記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には、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おい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。

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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 粘着シート以外の画像表示装置用フレキシブル部材は、素材が多岐にわたるだけでなく、折れや破断を防ぐため表面処理コートがなされる場合がある。このような部材シートを一体化するための粘着シートにおいては、幅広い素材において安定した粘着力を有する必要がある。

しかしながら、前記特許文献1、及び2に開示の技術は、フレキシブル部材に対する粘着力を考慮したものではなかった。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、フレキシブル部材、特にポリイミドに対する接着性に優れ、かつ、フレキシブル性にも優れた、粘着

シート、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、及びフレキシブル画像表示装置構成部材用粘着シートを提供する。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに、本発明者らはかかる事情に鑑み、カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体、光開始剤、及びエポキシ化合物を含有する粘着剤組成物から形成される粘着シートの剪断貯蔵弾性率を特定範囲にすること、又は、23℃と60℃におけるポリイミドに対する粘着力の比を特定範囲とすることにより、フレキシブル部材に対する粘着力に優れ、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。

[0009] 即ち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）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、25℃における剪断貯蔵弾性率（ G' （25℃））が60kPa以下である、粘着シート。

[2] カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）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、

60℃における対ポリイミド粘着力（ P （60℃））に対する、23℃における対ポリイミド粘着力（ P （23℃））の比（ P （23℃）／ P （60℃））が、0.3～2.6である、粘着シート。

[3] 23℃における対ポリイミド粘着力（ P （23℃））が3.5N/cm以上で、60℃における対ポリイミド粘着力（ P （60℃））が1.5N/cm以上である、[2]に記載の粘着シート。

[4] ハンセン溶解度パラメーター（ δD ， δP ， δH ）において、前記エポキシ化合物（C）のハンセン溶解度パラメーターと、前記カルボキシ基

を含有しないアクリル系重合体（A）のハンセン溶解度パラメーターとのハンセン溶解度パラメーター距離（ R_a ）が、2.0～10.0である、[1]～[3]のいずれかに記載の粘着シート。

[5] Y-MB法により算出される、ハンセン溶解度パラメーター（ δD ， δP ， δH ）において、前記エポキシ化合物（C）の極性項 δP が4.5 MPa^{0.5}以上であり、水素結合項 δH が4.0 MPa^{0.5}以上である、[1]～[4]のいずれかに記載の粘着シート。

[6] 前記エポキシ化合物（C）が、多官能エポキシ化合物である、[1]～[5]のいずれかに記載の粘着シート。

[7] 前記エポキシ化合物（C）が、アルキレングリコール骨格を有するエポキシ化合物である、[1]～[6]のいずれかに記載の粘着シート。

[8] 前記エポキシ化合物（C）が、アルキレングリコール骨格を有し、その繰り返し単位数が2～30であるエポキシ化合物である、[1]～[7]のいずれかに記載の粘着シート。

[9] 前記エポキシ化合物（C）が、直鎖アルキレングリコール骨格を有するエポキシ化合物である、[1]～[8]のいずれかに記載の粘着シート。

[10] 前記エポキシ化合物（C）が、重量平均分子量200～1000のエポキシ化合物である、[1]～[9]のいずれかに記載の粘着シート。

[11] 前記エポキシ化合物（C）が、エポキシ当量80～500のエポキシ化合物である、[1]～[10]のいずれかに記載の粘着シート。

[12] 前記エポキシ化合物（C）の含有量が、カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）100質量部に対して0.01～10質量部である、[1]～[11]のいずれかに記載の粘着シート。

[13] 前記粘着剤組成物が、ラジカル重合性化合物（D）を含む、[1]～[12]のいずれかに記載の粘着シート。

[14] 前記ラジカル重合性化合物（D）がアルキレングリコール骨格を有する、[13]に記載の粘着シート。

〔15〕 前記ラジカル重合性化合物（D）がウレタン結合を有する、〔13〕または〔14〕に記載の粘着シート。

〔16〕 前記光開始剤（B）として、水素引抜型光開始剤（b1）を含む、〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の粘着シート。

〔17〕 前記カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）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重合体である、〔1〕～〔16〕のいずれかに記載の粘着シート。

〔18〕 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1200kPa以下である、〔1〕～〔17〕のいずれかに記載の粘着シート。

〔19〕 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、〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の粘着シート。

〔20〕 厚み0.5～1.2mmとし、温度 25°C にて400%のひずみを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60%以上である、〔1〕～〔19〕のいずれかに記載の粘着シート。

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

〔21〕 前記粘着シートのゲル分率が30～95%である、〔1〕～〔20〕のいずれかに記載の粘着シート。

〔22〕 全光線透過率が80%以上であり、ヘイズが5%以下である、〔1〕～〔21〕のいずれかに記載の粘着シート。

〔23〕 〔1〕～〔22〕のいずれかに記載の粘着シートと、離型フィルムとを備える離型フィルム付き粘着シートであって、前記粘着シートと離型フィルムとが積層してなる、離型フィルム付き粘着シート。

〔24〕 2つの画像表示装置構成部材と、〔1〕～〔22〕のいずれかに

記載の粘着シートとを備える画像表示装置用積層体であって、前記2つの画像表示装置構成部材が、前記粘着シートを介して積層してなる、画像表示装置用積層体。

[25] [24]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。

[26] [1]～[22]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。

発明の効果

[0010] 本発明の粘着シートは、フレキシブル部材、特にポリイミドに対する粘着力に優れ、かつ、フレキシブル性にも優れる。そのため、本発明の粘着シートは、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

[0011] 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。

[0012] 本発明において、「 $x \sim y$ 」（ 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」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。

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。

そして、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。

また、本発明において、「主成分」とは、その材料の特性に大きな影響を与える成分の意味であり、その成分の含有量は、通常、材料全体の40質量%以上であり、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上である。

[0013] 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1」と称する）は、カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）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、25℃における剪断貯蔵弾性率（ G' （25℃））が60 kPa以下である。

また、本発明の他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、カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）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、60℃における対ポリイミド粘着力（ P （60℃））に対する、23℃における対ポリイミド粘着力（ P （23℃））の比（ P （23℃）/ P （60℃））が、0.3～2.6である。

以下、本粘着シート1、及び2（以下、単に「本粘着シート」と称する場合がある）について説明する。

[0014] [カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）]

前記カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）〔以下、「アクリル系重合体（A）」と称する場合がある〕は、通常、カルボキシ基を含有せず、かつ、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）〔以下、「アルキル（メタ）アクリレート（a1）」と称す

る場合がある〕由来の構造部位を含むものである。なかでも、本粘着シート 1、及び 2 で用いるアクリル系重合体 (A) は、アルキル (メタ) アクリレート (a 1) 由来の構造部位、及び水酸基含有 (メタ) アクリレート (a 2) 由来の構造部位を有することが好ましい。また、アクリル系重合体 (A) は、単独でもしくは 2 種以上を併せて用いてもよい。

このようなアクリル系重合体 (A) は、通常アルキル (メタ) アクリレート (a 1)、及び水酸基含有 (メタ) アクリレート (a 2) を含む共重合成分を重合して得られるものである。

[0015] また、前記アクリル系重合体 (A) は、前記アルキル (メタ) アクリレート (a 1) 由来の構造部位、及び水酸基含有 (メタ) アクリレート (a 2) 由来の構造部位の他に、例えば、アルキルの炭素数が 1、2 のアルキル基を有する (メタ) アクリレート、及びビニルエステル系モノマーからなる群から選択される少なくとも 1 種の共重合性モノマー (a 3) [以下、「共重合性モノマー (a 3)」と称する] 由来の構造部位、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、その他の共重合性モノマー (a 5) 由来の構造部位等を有していてもよい。

すなわち、前記共重合成分には、アルキル (メタ) アクリレート (a 1)、水酸基含有 (メタ) アクリレート (a 2) 以外の成分、例えば共重合性モノマー (a 3)、官能基含有エチレン性不飽和モノマー (a 4)、その他の共重合性モノマー (a 5) 等が含まれていてもよい。

また、前記アクリル系重合体 (A) は、粘着特性や、耐湿熱性、基材への腐食性の点から、カルボキシ基含有 (メタ) アクリレート由来の構造部位を含まないことが好ましい。

[0016] [アルキル (メタ) アクリレート (a 1)]

前記アルキル (メタ) アクリレート (a 1) 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; 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) アクリレート等を挙げることができる。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。

[0017] 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、アルキルの炭素数が3~18のアルキル基、さらには3~16のアルキル基、特に3~12のアルキル基、殊には3~8のアルキル基を有する直鎖又は、分岐アルキル (メタ) アクリレートが好ましい。具体的には、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*-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。

また、アルキル（メタ）アクリレート（a 1）は、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、特にアクリレートであることが好ましい。

[0018] アクリル系重合体（A）に対する、アルキル（メタ）アクリレート（a 1）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、アクリル系重合体（A）の通常40～95質量%であり、好ましくは45～90質量%、特に好ましくは50～85質量%である。アルキル（メタ）アクリレート（a 1）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。

[0019] 〔水酸基含有（メタ）アクリレート（a 2）〕

前記水酸基含有（メタ）アクリレート（a 2）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-アクリロイルロキシエチル-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1種又は2種

以上併せて用いることができる。

[0020] 前記水酸基含有（メタ）アクリレート（a 2）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、さらには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く、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0021] また、水酸基含有（メタ）アクリレート（a 2）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、さらには90／10～40／60、特に85／15～45／55、殊には80／20～50／50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。

[0022] なお、前記水酸基含有モノマー（a 2）としては、水酸基含有モノマー（a 2）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、さらに好ましくは0.1質量%以下のものである。

[0023] アクリル系重合体（A）に対する、水酸基含有モノマー（a 2）由来の構造部位の含有量は、アクリル系重合体（A）の通常5～60質量%であり、好ましくは8～45質量%、特に好ましくは10～35質量%、さらに好ましくは11～30質量%、殊に好ましくは12～25質量%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（Ａ）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。

[0024] 〔共重合性モノマー（a 3）〕

本発明においては、共重合成分として、さらに共重合性モノマー（a 3）を含有することが、凝集力向上、さらには粘着剤とした際の粘着力向上の点から好ましい。

[0025] 前記共重合性モノマー（a 3）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート等のアルキルの炭素数が１又は２のアルキル基を有する（メタ）アクリレート、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル系モノマー等が挙げられる。これらの共重合性モノマー（a 3）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、アルキルの炭素数が１又は２のアルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、エチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0026] アクリル系重合体（Ａ）が共重合性モノマー（a 3）由来の構造部位を含有する場合、その含有量は、アクリル系重合体（Ａ）の通常１～７０質量％であることが好ましく、特に好ましくは３～６０質量％、さらに好ましくは５～４５質量％である。かかる共重合性モノマー（a 3）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重合体（Ａ）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。

[0027] また、共重合性モノマー（a 3）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、アクリル系重合体（Ａ）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、アクリル系重合体（Ａ）の通常５～４０質量％であり、好ましくは７～３０質量％、さらに好ましくは１０～２５質量

%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。

[0028] 〔官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）〕

本粘着シートにおいては、アクリル系重合体（A）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、前記水酸基含有モノマー（a 2）を除く。）を必要に応じて用いることができる。

[0029] 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、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、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマーがより好ましく、アミノ基含有モノマーが特に好ましい。

[0030] 前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。

[0031] 前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。

[0032] 前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。

[0033] 前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。

[0034] 前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。

[0035] 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。

[0036] アクリル系重合体（A）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、アクリル系重合体（A）の通常30質量%以下であり、好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、殊に好ましくは5質量%以下である。官能基含有エチレン性不飽和モノマー（a 4）由来の構造部位の含有量が多すぎるとアクリル系重合体（A）の耐熱性が低下する傾向がある。なお、下限は、通常0.1質量%、好ましくは1質量%である。

[0037] [その他の共重合性モノマー（a 5）]

本粘着シートにおいては、アクリル系重合体（A）の共重合成分として、その他の共重合性モノマー（a 5）を必要に応じて用いることができる。

[0038] 前記その他の共重合性モノマー（a 5）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لك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1種又は2種以上併せて用いることができる。

[0039] また、アクリル系重合体（A）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、アクリル系重合体(A)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、アクリル系重合体(A)がゲル化する傾向がある。

[0040] アクリル系重合体(A)がその他の共重合モノマー(a5)由来の構造部位を含有する場合、その含有量は、アクリル系重合体(A)の通常50質量%以下であり、好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。前記その他の共重合性モノマー(a5)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。なお、下限は、通常0.1質量%、好ましくは1質量%である。

[0041] 本粘着シート1及び2で用いるアクリル系重合体(A)は、前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。

[0042] 前記アクリル系重合体(A)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重合体(A)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重合体(A)の好ましい製造方法の一例を示す。

[0043] 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重合体溶液を得る。

[0044] [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1種又は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。

[0045] [重合開始剤]

前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1種又は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。

[0046] 前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、さらに好ましくは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。前記重合開始剤の使用量が少なすぎると、アクリル系重合体(A)の重合率が低下し、残存モノマーが増加したり、アクリル系重合体(A)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、後記のアクリル系重合体(A)のゲル化が発生する傾向がある。

[0047] [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。

[0048] 前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℃、さらに好ましくは60～70℃である。重合温度が高すぎるとアクリル系重合体（A）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。

[0049] 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、さらに好ましくは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。

[0050] 前記アクリル系重合体（A）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。

[0051] 前記追い込み加熱温度は、前記重合開始剤の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、アクリル系重合体（A）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、アクリル系重合体（A）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、アクリル系重合体（A）を得ることができる。

[0052] また、アクリル系重合体（A）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。

- [0053] アクリル系重合体（A）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。
- [0054] 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。
- [0055] 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。
- [0056] 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、アクリル系重合体（A）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、さらに好ましくは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。
- [0057] アクリル系重合体（A）の水酸基価は、30mg KOH/g以上が好ましく、50mg KOH/g以上がより好ましく、70mg KOH/g以上が特に好ましい。また、水酸基価の上限は、通常150mg KOH/gであり、好ましくは120mg KOH/gである。なお、前記水酸基価は、重合に用いた単量体の組成比からアクリル系重合体（A）1gに含まれる遊離の水酸基量を求め、これをアセチル化するために必要な酢酸を中和するのに要する

水酸化カリウム量（単位mg）を計算することで求めることができる。

[0058] アクリル系重合体（A）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、さらに好ましくは -25°C 以下、特に好ましくは -30°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 -50°C である。

[0059] 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、アクリル系重合体（A）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。

（測定条件）

- ・ 測定治具： $\Phi 8\text{ mm}$ 平行プレート
- ・ 歪み：0.1%
- ・ 周波数：1 Hz
- ・ 測定温度： $-50\sim 80^{\circ}\text{C}$
- ・ 昇温速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$

[0060] アクリル系重合体（A）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、さらに好ましくは55万以上である。

また、アクリル系重合体（A）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、さらに好ましくは100万以下である。

[0061] 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 のアクリル系重合体 (A) 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 (M_w) 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

[0062] 前記アクリル系重合体 (A) の含有量は、粘着剤組成物の通常 10～75 質量%であり、好ましくは 12～73 質量%、より好ましくは 20～71 質量%、特に好ましくは 30～69 質量%である。

[0063] なお、本発明においては、粘着剤組成物がカルボキシ基を含有しないアクリル系重合体 (A) を含有するものであるが、粘着特性、耐湿性、基材への腐食性の点から、粘着剤組成物は、カルボキシ基を含有するアクリル系重合体を含有しないことが好ましい。

[0064] [光開始剤 (B)]

前記粘着剤組成物は、光開始剤 (B) を含有するものである。

前記光開始剤 (B) 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特に限定されない。

前記光開始剤 (B) は、ラジカル発生機構によって大きく 2 つに分類され、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開始剤 (b1) と、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開始剤（b 2）とに大別される。

[0065] 光開始剤（B）としては、水素引抜型光開始剤（b 1）、開裂型光開始剤（b 2）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、さらに各々について1種又は2種以上を併用してもよい。

なかでも、本発明においては、アクリル系重合体（A）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、水素引抜型光開始剤（b 1）が好ましい。

[0066] 前記水素引抜型光開始剤（b 1）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が挙げられる。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。

[0067] 前記開裂型光開始剤（b 2）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サイド、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サイド、(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サイド、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、それらの誘導体等が挙げられる。

[0068] 前記光開始剤(B)の含有量は、アクリル系重合体(A)100質量部に対して通常0.1~10質量部であり、0.5~6質量部であることが好ましく、1~4質量部であることが特に好ましい。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。

[0069] [エポキシ化合物(C)]

前記粘着剤組成物は、エポキシ化合物(C)を含有する。

通常、粘着シートの粘着性を向上させるための添加剤(粘着助剤)としては、シランカップリング剤が一般的に用いられている。しかし、シランカップリング剤は、ガラス部材への粘着性向上効果に優れるものの、フレキシブル部材に対する粘着助剤としては不十分であった。

本発明者らは、前記事情のもと検討を積み重ねた。その結果、前記エポキシ化合物(C)を用いることで、フレキシブル部材、とりわけポリイミドに対する粘着性に優れた粘着シートが提供できることを見出したものである。

[0070] 前記エポキシ化合物(C)は、フレキシブル部材に対する粘着性の点から、ハンセン溶解度パラメーター(δD , δP , δH)において、下記を満足

するものが好ましい。

- [0071] 即ち、エポキシ化合物（C）は、ハンセン溶解度パラメーター〔HSP〕（ δD , δP , δH ）において、前記エポキシ化合物（C）のハンセン溶解度パラメーターと、前記アクリル系重合体（A）のハンセン溶解度パラメーターとのHSP距離（Ra）が、2.0～10.0であることが好ましい。より好ましいHSP距離は2.5～9.0であり、さらに好ましくは3.0～8.0である。

エポキシ化合物（C）とアクリル系重合体（A）とのHSP距離が前記下限値以上であれば、適度なブリードアウトにより被着体であるフレキシブル部材との粘着性が向上するものとなり、前記上限値以下であれば、エポキシ化合物（C）とアクリル系重合体（A）の相溶性が良好となり、透明性の悪化を抑えることができる傾向がある。

- [0072] また、前記エポキシ化合物（C）のハンセン溶解度パラメーター（ δD , δP , δH ）において、極性項 δP は、4.5 MPa^{0.5}以上であることが好ましく、5.0 MPa^{0.5}以上であることがさらに好ましい。また、水素結合項 δH は、4.0 MPa^{0.5}以上が好ましく、4.5 MPa^{0.5}以上がさらに好ましい。

エポキシ化合物（C）の δP 及び δH が上記範囲にあることで、ポリイミドなどの高極性の部材シートへの濡れが良くなり、粘着力が向上する。

- [0073] ここで、「ハンセン溶解度パラメーター〔HSP〕」は、ある物質が他のある物質にどのくらい溶けるのかという溶解性を表す指標である。

前記HSPは、ヒルデブランド（Hildebrand）によって導入された溶解度パラメーターを、分散項 δD 、極性項 δP 、水素結合項 δH の3成分に分割し、三次元空間に表したものである。分散項 δD は分散力による効果、極性項 δP は双極子間力による効果、水素結合項 δH は水素結合力による効果を示し、

δD : 分子間の分散力に由来するエネルギー

δP : 分子間の極性力に由来するエネルギー

δH : 分子間の水素結合力に由来するエネルギー

と、表記される。（ここで、それぞれの単位は $\text{MPa}^{0.5}$ である。）

[0074] 前記HSPにおいて、分散項 δD はファンデルワールス力、極性項 δP はダイポール・モーメント、水素結合項 δH は水、アルコール等による作用を反映している。そしてHSPによるベクトルが似ているもの同士は溶解性が高いと判断でき、ベクトルの類似度はハンセン溶解度パラメーターの距離（HSP距離）で判断し得る。また、ハンセン溶解度パラメーターは、溶解性の判断だけではなく、ある物質が他のある物質中にどの程度存在しやすいか、すなわち分散性がどの程度よいかの判断の指標ともなり得る。

[0075] 本発明において、HSP（ δD 、 δP 、 δH は、例えば、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice（HSPiP）を用いることによって、その化学構造から簡便に推算できる。

具体的には、HSPiPに実装されている、Y-MB法により化学構造から求められるものである。また化学構造が未知である場合は、複数の溶媒を用いた溶解テストの結果からHSPiPに実装されているスフィア法により求められるものである。

HSP距離（ R_a ）は、例えばアクリル系重合体（A）のHSPを（ δD_1 、 δP_1 、 δH_1 ）とし、エポキシ化合物（C）のHSPを（ δD_2 、 δP_2 、 δH_2 ）としたとき、下記式により算出することができる。

$$\text{HSP 距離 } (R_a) = \{4 \times (\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2\}^{0.5}$$

[0076] なお、HSPの定義と計算は、下記の文献に記載されている。

Charles M. Hansen 著、Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook（CRCプレス、2007年）。

[0077] 本発明において、前記エポキシ化合物（C）としては、単官能エポキシ、多官能エポキシ化合物が挙げられるが、粘着性の点から多官能エポキシ化合物が好ましい。

多官能エポキシ化合物としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものであれば特に限定はされず、固形状のものであっても液状のものであってもよい。前記多官能エポキシ化合物を用いることにより、フレキシブル部材、とりわけポリイミドに対する粘着性に優れた粘着シートとすることができる。

[0078] 本発明におけるフレキシブル部材に対する粘着力向上効果は、以下のメカニズムで発現するものと考えられる。

前記エポキシ化合物(C)が有するエポキシ基は、被着体であるフレキシブル部材上の官能基(例えばポリイミドの場合はマレイミド基やアミド基、ポリエステルの場合はエステル基)と、可逆性の無い共有結合や水素結合等による相互作用を形成することができる。また、多官能エポキシ化合物の場合は、アクリル系重合体(A)や架橋剤のもつ水酸基等の官能基と、水素結合等の相互作用や共有結合を形成することができ、単官能エポキシ化合物でもエポキシ化合物の鎖がアクリル系重合体の鎖と相互作用を形成することができる。このように、エポキシ化合物(C)は、粘着剤組成物の組成成分のみならず、フレキシブル部材との界面とも作用するため、フレキシブル部材、とりわけポリイミドに対する粘着力が向上すると考えられる。

また、本発明においては、前記エポキシ化合物(C)が、粘着剤組成物と適度な相溶性を有することにより、エポキシ基の一部が粘着シートの表面上へ偏析し、フレキシブル部材上の官能基とも結合や相互作用を形成することを見出したものである。

[0079] 前記エポキシ化合物(C)としては、例えばフェニルグリシジルエーテル、2-フェニルフェノールグリシジルエーテル、o-クレジルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル等の芳香族単官能エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物等の芳香族多官能エポキシ化合物等の芳香

族エポキシ化合物、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシテトラデカン、ラウリルグリシジルエーテル、ラウリルアルコール(エチレンオキサイド)グリシジルエーテル、高級アルコールグリシジルエーテル等の脂肪族単官能エポキシ化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、シクロヘキサン型ジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン型ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ビニル(3, 4-シクロヘキセン)ジオキシド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 1-スピロ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-m-ジオキサン、エポキシ化ポリブタジエン等の脂肪族多官能エポキシ化合物等の脂肪族エポキシ化合物、その他、N-グリシジルフタルイミド等の複素環単官能エポキシ化合物、イソシアヌル酸トリグリシジル等の複素環多官能エポキシ化合物等の複素環エポキシ化合物、ハロゲン化エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、エポキシ基含有ゴム化合物、エポキシ基含有ポリウレタン化合物、エポキシ基含有アクリル化合物等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いてもよい。

[0080] なかでも、被着体に対する粘着力を高める観点からは、多官能エポキシ化

化合物が好ましく、2官能エポキシ化合物がより好ましい。

また、粘着剤組成物との適度な相溶性や粘着シートの柔軟性を維持する観点からは、脂肪族エポキシ化合物が好ましく、そのなかでも、適度な相溶性を有する観点から、アルキレングリコール骨格を有する化合物であることが好ましく、特にポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルが好ましく、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが更に好ましい。

[0081] 前記エポキシ化合物(C)が、アルキレングリコール骨格を有する場合、その繰り返し単位数は2～30であることが好ましく、3～25がより好ましく、4～20がさらに好ましく、6～15が特に好ましい。

[0082] また、前記エポキシ化合物(C)は、直鎖アルキレングリコール骨格を有するエポキシ化合物であることが粘着性の点から好ましい。

[0083] 前記エポキシ化合物(C)は、エポキシ当量80～500のエポキシ化合物であることが粘着性の点から好ましく、100～450がより好ましく、120～400がさらに好ましく、200～400が特に好ましい。

[0084] また、前記エポキシ化合物(C)の重量平均分子量は、粘着性の点から200～1000であることが好ましく、250～900がより好ましく、300～800が特に好ましい。

[0085] 前記エポキシ化合物(C)の含有量は、アクリル系重合体(A)100質量部に対して通常0.01～10質量部であり、好ましくは0.03～5質量部、より好ましくは0.05～3質量部、特に好ましくは0.07～1質量部、殊に好ましくは0.1～0.7質量部である。かかる含有量が前記下限値以上であると被着体との接着力が向上する傾向となり、前記上限値以下であると粘着シートの柔軟性を維持しやすく、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。

[0086] [ラジカル重合性化合物(D)]

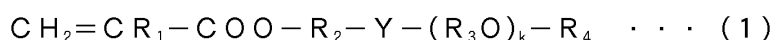
前記粘着剤組成物には、前記アクリル系重合体(A)、光開始剤(B)、多官能エポキシ化合物(C)の他、さらにラジカル重合性化合物(D)を含有することが、フレキシブル部材に対する粘着力に優れる点から好ましい。

[0087] 前記ラジカル重合性化合物（D）としては、アルキレングリコール骨格を有することが、フレキシブル性の点から好ましい。

また、フレキシブル性の点から、前記ラジカル重合性化合物（D）は、ウレタン結合を有することが好ましい。

[0088] 前記アルキレングリコール骨格としては、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、さらには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。

[0089] 前記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としては、例えば下記一般式（1）で示される単官能（メタ）アクリル系オリゴマーが挙げられる。



式中、 R_1 は水素またはメチル基を表す。 R_2 及び R_4 は独立して、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。 Y 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、ウレア結合の何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。

[0090] 前記一般式（1）の正数「 k 」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、10～500であることが好ましく、より好ましくは100～450、さらに好ましくは200～400である。

[0091] なかでも、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は、

ウレタン結合を有する単官能ウレタン（メタ）アクリレートであることが、フレキシブル性に優れるため好ましい。

[0092] 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傾向があり、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傾向があることから、特に有効である。

[0093] 前記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、すなわち前記ラジカル重合性化合物のみを重合させてポリマーとしたとき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、さらに好ましくは -50°C 以下である。

前記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、さらに好ましくは -70°C 以上である。

[0094] 前記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、さらに好ましくは 2.5 万以下である。

また、前記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、さらに好ましくは 0.5 万以上である。

なお、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の重量平均分子量（ M_w ）は、前記アクリル系重合体（A）で説明した「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。

[0095] また、前記ラジカル重合性化合物（D）としては、前記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以外に、例えば単官能（メタ）アクリル系モノマー、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等を用いることもできる。これらは1種又は2種以上併せて用いることができる。

[0096] [単官能（メタ）アクリル系モノマー]

前記単官能（メタ）アクリル系モノマーとしては、前記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除くものであり、例えば直鎖又は分岐アルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

具体的には、例えばn-ブチル（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、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（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、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（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、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（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、イソステアリル（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）アクリレート等が挙げられる。

[0097] [多官能（メタ）アクリル系モノマー]

前記多官能（メタ）アクリル系モノマーとしては、前記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除くものであり、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、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、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グリコールジ（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、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、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）アクリレート等が挙げられる。

[0098] [多官能（メタ）アクリル系オリゴマー]

前記多官能（メタ）アクリル系オリゴマーとしては、前記アルキレングリ

コール骨格を有するラジカル重合性化合物を除くものであり、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が挙げられる。

[0099] 前記ラジカル重合性化合物（D）の含有量は、アクリル系重合体（A）100質量部に対し、通常10～100質量部であり、好ましくは20～90質量部であり、特に好ましくは40～80質量部である。ラジカル重合性化合物（D）の含有量を前記範囲とすることにより、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。

[0100] 〔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、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重合体（A）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。

[0101] 前記熱架橋剤の含有量は、通常アクリル系重合体（A）100質量部に対して通常5～40質量部、好ましくは10～30質量部である。

[0102] なお、前記ラジカル重合性化合物（D）で説明した、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。

[0103] 架橋剤として、前記多官能（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る場合、その含有量は、アクリル系重合体（A）100質量部に対し、通常10～100質量部であり、好ましくは20～90質量部であり、特に好ましくは40～80質量部である。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の含有量を前記範囲とすることにより、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。

できる傾向がある。

[0104] [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、紫外線吸収剤、防錆剤、シランカップリング剤、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1種又は2種以上併せて用いることができる。

[0105] (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、1種又は2種以上併せて用いることができる。

[0106] 紫外線吸収剤を用いる場合、その含有量としては、アクリル系重合体(A) 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、さらに好ましくは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。

[0107] (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。

防錆剤を用いる場合、その含有量は、アクリル系重合体(A) 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0.1～3質量部であることが好ましい。

[0108] 前記その他の成分の含有量は、アクリル系重合体（A）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、さらに好ましくは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。

[0109] 粘着剤組成物は、アクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、エポキシ化合物（C）、及びラジカル重合性化合物（D）、必要に応じてさら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。

[0110] <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。

[0111] 本粘着シートの作製においては、アクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、エポキシ化合物（C）、好ましくはラジカル重合性化合物（D）、必要に応じてさらに熱架橋剤やその他の成分等を含有する本粘着シート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、本粘着シートを作製すればよい。

[0112] また、本粘着シートの作製においては、前記と同様にして本粘着シート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、本粘着シートを形成してもよい。

但し、この方法に限定するものではない。

[0113] 本粘着シート形成用の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、種々の原料を混練する際、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。

[0114] 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。

[0115] 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、加熱してさらに硬化を図ることもできる。

[0116] 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、光開始剤（B）を活性化させてモノマー成分を重合できればよい。

光開始剤（B）として水素引抜型光開始剤（b1）を用いた場合、アクリル系重合体（A）からも水素引抜反応を起こして、アクリル系重合体（A）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、本粘着シートは、水素引抜型光開始剤（b1）を用いて硬化してなるものが好ましい。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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 $0.1 \sim 2 \text{ J/cm}^2$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 1.5 \text{ J/cm}^2$ の条件で行われる。

[0120] また、本粘着シート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。

[0121] 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。さらに、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を形成してもよい。

[0122] 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1種又は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。

。

[0123] 溶剤の含有量としては、乾燥性から、アクリル系重合体（A）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質量部以下がさらに好ましく、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質量部以上がさらに好ましく、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。

[0124] 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。

[0125] 乾燥温度としては、通常40～150℃であり、より好ましくは45～140℃、さらに好ましくは50～130℃、特に好ましくは55～120℃である。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。

[0126] 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、さらに好ましくは5～20分間である。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。

[0127] 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1種又は2種以上併せて用いることができる。

[0128] （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10μm以上であれば、ハンドリング性が良好であり、また、厚みが1000μm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、10μm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、さらに $25\ \mu\text{m}$ 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、さらに $100\ \mu\text{m}$ 以下、殊には $75\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0129] 前記にて得られた粘着シートの少なくとも片面には、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。

すなわち、本粘着シートは、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。

[0130] 本粘着シート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。

[0131] 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、さら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。前記基材に、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。

- [0132] 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、さらに軽い力で剥離できる剥離フィルムが好ましい。

- [0133] 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。

- [0134] 本粘着シートと離型フィルムとの剥離力は、 $1.5 \sim 0.05 \text{ N/cm}$ が好ましく、 $1.2 \sim 0.06 \text{ N/cm}$ がより好ましく、 $1.0 \sim 0.07 \text{ N/cm}$ がさらに好ましい。離型フィルムと粘着シートの剥離力は、試験速度： $300 \text{ m/分の } 180^\circ$ 剥離試験による測定値である。前記範囲であれば、本粘着シート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。

- [0135] また、本粘着シート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 以下であるのがさらに好ましく、 70 cps 以下であるのが殊に好ましい。なお下限は通常

0 c p sである。

[0136] 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、より好ましくは $25 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $35 \sim 190 \mu\text{m}$ である。

[0137] 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。

[0138] 本粘着シートは、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。

[0139] <本粘着シート1、及び2の物性>

本粘着シート1、及び2は、次のような物性を有することができる。

[0140] （剪断貯蔵弾性率）

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、 25°C の剪断貯蔵弾性率（ $G' (25^\circ\text{C})$ ）が 60 kPa 以下である。 25°C の剪断貯蔵弾性率（ $G' (25^\circ\text{C})$ ）が 60 kPa 以下であることにより、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、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。

かかる観点から、 25°C の剪断貯蔵弾性率（ $G' (25^\circ\text{C})$ ）は 55 kPa 以下であることが好ましく、 50 kPa 以下であることがより好ましく、 45 kPa 以下であることが特に好ましい。

なお、本粘着シートの剪断貯蔵弾性率（ $G' (25^\circ\text{C})$ ）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。

[0141] 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、 -20°C の剪断貯蔵弾性率 ($G'(-20^{\circ}\text{C})$) は、通常 1000 kPa 以下であり、400 kPa 以下であることが好ましく、300 kPa 以下であることが特に好ましく、250 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 ($G'(-20^{\circ}\text{C})$) 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、50 kPa 以上であることが好ましい。

[0142] 本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 ($G'(-20^{\circ}\text{C})$) 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傾向がある。

[0143] 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 の剪断貯蔵弾性率 ($G'(-30^{\circ}\text{C})$) が、1200 kPa 以下であることが好ましく、1000 kPa 以下であることがさらに好ましく、800 kPa 以下であることがさらに好ましく、700 kPa 以下であることが特に好ましく、500 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 ($G'(-30^{\circ}\text{C})$) 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、100 kPa 以上であることが好ましい。

[0144] 本粘着シートの剪断貯蔵弾性率 ($G'(-30^{\circ}\text{C})$) 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傾向がある。

[0145] 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°C の剪断貯蔵弾性率 (G' (60°C))) は高い粘着性が得られる観点から、通常 50 kPa 以下であり、 40 kPa 以下であることが好ましく、 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°C))) 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。

[0146] 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°C の剪断貯蔵弾性率 (G' (80°C))) は高い粘着性が得られる観点から、通常 30 kPa 以下であり、 25 kPa 以下であることが好ましく、 20 kPa 以下であることが特に好ましく、 15 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' (80°C))) 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。

[0147] (損失正接 ($\tan \delta$))

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、 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ における損失正接 ($\tan \delta$) が、通常 0.18 以上であり、 0.20 以上であることが好ましく、 0.25 以上であることが特に好ましい。上限値は、通常 1 である。 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ における損失正接 ($\tan \delta$) が前記数値以上であると、フレキシブル性に優れる傾向がある。

[0148] (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 以下にあることがさらに好ましく、 -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（ $G'（-20^{\circ}\text{C}）$ ）を1000kPa以下に調整しやすくなる。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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、レオメータを用いて測定することができる。

[0152] 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に含まれる成分（例えば前記のアクリル系重合体（A）や、ラジカル重合性化合物（D）等）の種類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。但し、この方法に限定されるものではない。

[0153] （粘着力）

本粘着シートは、 23°C における対ポリイミド粘着力（ $P（23^{\circ}\text{C}）$ ）が $3.5\text{N}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 60°C における対ポリイミド粘着力（ $P（60^{\circ}\text{C}）$ ）が $1.5\text{N}/\text{cm}$ 以上であることが好ましい。上記を満たす粘着シートは幅広い温度域において粘着性に優れ、画像表示装置構成部材等の被着体と貼り合わせた積層体を折り曲げてもデラミネーションが起こりにくいため、耐久性に優れる傾向がある。

かかる観点から、 23°C における対ポリイミド粘着力（ $P（23^{\circ}\text{C}）$ ）は、 $3.6\text{N}/\text{cm}$ 以上がより好ましく、 $3.8\text{N}/\text{cm}$ 以上がさらに好ましく、 $4.0\text{N}/\text{cm}$ 以上が特に好ましい。同様の観点から、 60°C における

対ポリイミド粘着力 ($P(60^{\circ}\text{C})$) は、 1.6 N/cm 以上であるのがより好ましく、 1.7 N/cm 以上であるのがさらに好ましく、 1.8 N/cm 以上であるのが特に好ましい。前記粘着力は、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。

[0154] また、本粘着シートは、 60°C における対ポリイミド粘着力 ($P(60^{\circ}\text{C})$) に対する、 23°C における対ポリイミド粘着力 ($P(23^{\circ}\text{C})$) の比 ($P(23^{\circ}\text{C})/P(60^{\circ}\text{C})$) が、 $0.3\sim 2.6$ である。

上記を満たす粘着シートは、粘着力の温度依存性が小さく、幅広い温度域で粘着性に優れるため、画像表示装置構成部材等の被着体と貼り合わせた積層体を折り曲げてもデラミネーションが起こりにくく、耐久性に優れる。

かかる観点から、 60°C における対ポリイミド粘着力に対する、 23°C における対ポリイミド粘着力の比 ($P(23^{\circ}\text{C})/P(60^{\circ}\text{C})$) は、 0.4 以上が好ましく、 0.5 以上がより好ましく、 0.6 以上がさらに好ましく、 0.7 以上が特に好ましく、 0.8 以上が最も好ましい。また、同様の観点から前記粘着力の比の上限は、 2.5 以下が好ましく、 2.4 以下がより好ましく、 2.3 以下がさらに好ましく、 2.2 以下が特に好ましく、 2.0 以下が最も好ましい。

また、常温でより強固に密着する観点からは、上記粘着力の比は 1.0 以上が好ましく、 1.1 以上がより好ましく、 1.2 以上がさらに好ましく、 1.3 以上が特に好ましい。

[0155] 本発明において、対ポリイミド粘着力とは、フレキシブル部材によく用いられる透明ポリイミドフィルムに対する粘着力のことであり、実施例に記載の方法にて測定される。

なお、前記ポリイミドとは、繰り返し単位にイミド結合を含むポリマーであり、芳香族化合物が直接イミド結合で連結された芳香族ポリイミド等が挙げられる。

[0156] (復元性)

本粘着シートは、厚み $0.5\sim 1.2\text{ mm}$ とし、温度 25°C にて 400%

のひずみを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60%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましい。

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

[0157] 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。

[0158] 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、アクリル系重合体 (A) 又は粘着層が、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) 由来の構造部位を有することが好ましく、粘着層又は粘着剤組成物がラジカル重合性化合物 (D) を含有することがさらに好ましい。

[0159] 前記ラジカル重合性化合物 (D) としては、前述の一定範囲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重合性化合物が好ましい。この様なアルキレングリコール骨格を有する重合性化合物を用いることで、アクリル系重合体 (A) と結合しやすくなり、ポリマー鎖同士の絡み合いが強くなる。そのため、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。

[0160] (ゲル分率)

本粘着シートのゲル分率は、95%以下が好ましく、より好ましくは90%以下、さらに好ましくは85%以下である。本粘着シートのゲル分率が前記数値以下であることにより、フレキシブル部材に対する粘着力を高めることができる。また、下限は、30%以上が好ましく、より好ましくは40%以上、特に好ましくは50%以上である。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傾向がある。

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。

[0161] （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。

[0162] また、本粘着シートは、全光線透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましい。本粘着シートの全光線透過率が前記数値以上であることにより、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。

[0163] さらに、本粘着シートは、ヘイズが5%以下であることが好ましく、4%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが特に好ましい。

本粘着シートのヘイズが前記数値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。

[0164] なお、本粘着シートの全光線透過率、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。

[0165] ＜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。

[0166] ＜＜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。また、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であることが好ましい。

[0167] 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。

[0168] (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。

[0169] 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。

[0170] 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、ポリウレタン樹脂、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、さらには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。

[0171] 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、より好ましくは15～800MPa、特に好ましくは20～700MPaである。

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。

[0172] 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、より好ましくは15～800MPa、特に好ましくは20～700MPaである。

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。

[0173] 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10MPa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。

[0174] <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。

[0175] <<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。

[0176] 本発明において、「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、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。

- [0177] 本画像表示装置用体は、高温における環境下で折り畳み操作をしても、積層体のデラミや割れを防止でき、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。

実施例

- [0178] 以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの例によって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。

- [0179] <原材料>

先ず、実施例及び比較例で調製したアクリル系重合体（A）、及び粘着剤組成物の詳細について説明する。

- [0180] <アクリル系重合体（A）>

・アクリル系共重合体（A-1）：2-エチルヘキシルアクリレート60部、ブチルアクリレート15部、エチルメタクリレート5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート20部のランダム共重合体（水酸基価：96mg KOH/g、重量平均分子量：94万、T_{an}δピークで定義されるガラス転移温度：-23℃）

- [0181] <光開始剤（B）>

・光開始剤（B-1）：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）（IGM社製「エザキュアTZT」）

- [0182] <エポキシ化合物（C）>

・多官能エポキシ化合物（C-1）：ポリエチレングリコール#400ジグリシジルエーテル〔共栄社化学社製「エポライト400E」、HSP（ δP ：7.5 MPa^{0.5}、 δH ：8.8 MPa^{0.5}）〕

・多官能エポキシ化合物（C-2）：トリプロピレングリコールジグリシジ

ルエーテル〔共栄社化学社製「エポライト200P」、HSP (δP : 7.2 MPa^{0.5}、 δH : 5.8 MPa^{0.5})〕

・多官能エポキシ化合物 (C-3) : ポリプロピレングリコール#400ジグリシジルエーテル〔共栄社化学社製「エポライト400P」、HSP (δP : 6.3 MPa^{0.5}、 δH : 5.7 MPa^{0.5})〕

・多官能エポキシ化合物 (C-4) : 1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル〔共栄社化学社製「エポライト1600」、HSP (δP : 7.6 MPa^{0.5}、 δH : 5.7 MPa^{0.5})〕

・単官能エポキシ化合物 (C-5) : C12、13混合高級アルコールグリシジルエーテル〔共栄社化学社製「エポライトM-1230」、HSP (δP : 3.9 MPa^{0.5}、 δH : 3.4 MPa^{0.5})〕

なお、エポキシ化合物 (C) のHSP (δP 、 δH) は、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) に実装されている、Y-MB法により求めた。

[0183] <ラジカル重合性化合物 (D)>

・ラジカル重合性化合物 (D-1) : 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 (但し、少量の2官能含有) (AGC社製「PEM-X264」)

[0184] [実施例1～9、比較例1]

後記の表1に示す通りの配合組成にて、粘着剤組成物の原材料、及び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40質量%)を得た。

[0185] 前記粘着剤組成物溶液を、離型フィルム (三菱ケミカル社製、シリコーン剥離処理ポリエステルフィルム、厚み100 μ m)上に乾燥後の厚みが50 μ m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。

さらに、溶剤を乾燥させた当該粘着剤組成物の表面に、離型フィルム（三菱ケミカル社製、シリコーン剥離処理ポリエステルフィルム、厚み $75\mu\text{m}$ ）を積層した積層体を形成し、高圧水銀ランプ（波長 365nm ）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（積算光量については表1参照）、離型フィルム付き粘着シートを得た。

得られた粘着シートについて、以下の評価を行った。また、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) を用いて、アクリル系共重合体 (A) と、エポキシ化合物 (C) とのHSP距離 (Ra) を求めた。これらの結果を後記の表1に示す。

[0186] <剪断貯蔵弾性率 (G')、損失正接 ($\tan \delta$)、ガラス転移温度 (T_g)>

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片面側の離型フィルムを取り除き、ハンドローラーで積層することを繰り返して厚み約 0.8mm に調整し、直径 8mm の円状に打ち抜いたものをサンプルとした。得られたサンプルをレオメータ (T. A. Instruments社製「DHR-2」) に設置し、測定治具：直径 8mm 平行プレート、周波数： 1Hz 、測定温度： $-50\sim 80^\circ\text{C}$ 、昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で動的粘弾性測定を行い、 $-30\sim 80^\circ\text{C}$ における剪断貯蔵弾性率 (G') の値並びに、 $25\sim 60^\circ\text{C}$ における損失正接 ($\tan \delta$) の値を読み取った。

また、得られた動的粘弾性の温度分散データから、ガラス転移温度 (T_g) として、損失正接 ($\tan \delta$) の極大点の温度を読み取った。

[0187] <対ポリイミド (CPI) 粘着力>

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片面側の離型フィルムを取り除き、裏打ちフィルムとしてPETフィルム（三菱ケミカル社製、ダイヤフィルムS-100、厚み $50\mu\text{m}$ ）をハンドローラーで貼着した。これを幅 10mm ×長さ 150mm の短冊状に裁断し、残る離型フィルムを剥がして露出した粘着面を、予めSUS板に貼り合わせた透明ポリ

イミド（CPI）フィルム（KOLON社製「C__50」）にハンドローラーで貼着し、粘着力測定サンプルを作製した。得られた粘着力測定サンプルについて、23℃および60℃の条件にて、180°をなす角度に剥離速度300mm／分にて引っ張りながら、CPIフィルムから裏打ちフィルムとともに粘着シートを剥離し、ロードセルで引張強度（N／cm）を測定し、23℃における対ポリイミド粘着力（P（23℃））、及び60℃における対ポリイミド粘着力（P（60℃））を求めた。

[0188] 前記で測定した対ポリイミド粘着力から、60℃における対ポリイミド粘着力に対する、23℃における対ポリイミド粘着力の比（P（23℃）／P（60℃））を求めた。

[0189] <クリープ試験>

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片面側の離型フィルムを取り除き、ハンドローラーで積層することを繰り返して厚み約0.8mmに調整し、直径8mmの円状に打ち抜いたものをサンプルとした。

かかるサンプルについて、粘弾性測定装置（T. A. Instruments社製「DHR2」）を用いて、温度25℃で400%の歪を600秒間加えた後の最大歪み値（ $\gamma_{\max}$ ）と、応力を除いた600秒後の残留歪み値（ $\gamma_{\min}$ ）を読み取った。

[0190] <復元性>

クリープ試験で得られた最大歪み値（ $\gamma_{\max}$ ）及び残留歪み値（ $\gamma_{\min}$ ）を下記式に代入して、復元率を求めた。

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

[0191] <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、これをサンプルとした。

このサンプルを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

ル浸漬の前後における粘着シートの質量をそれぞれ測定し、両質量の差を金網中に残存した不溶解の粘着シートの質量とした。酢酸エチル浸漬前における粘着剤シートの質量に対する、金網中に残存した不溶解の粘着シートの質量百分率をゲル分率（％）として算出した。

[0192] [表1]

粘着剤組成物											比較例
		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
粘着剤組成物	アクリル系重合体(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	光開始剤(B)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	多官能化合物(C)	0.05	0.10	0.20	0.20	1.00	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	0.10	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	0.10	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	単官能化合物(D)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ラジカル重合性化合物(D)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	厚み	μm	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	積算光量 (波長 365 nm)	J/cm ²	1.0	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
HSP 距離											
剪断貯蔵弾性率 (G')	-30℃	446	521	466	415	385	421	484	472	413	476
	-20℃	204	218	209	180	168	180	207	192	185	191
	25℃	52	50	50	41	40	43	47	47	43	46
	60℃	37	35	35	27	27	30	33	33	29	32
	80℃	33	31	31	23	23	28	29	29	25	27
損失正接 (tanδ)	25℃	—	0.27	0.29	0.32	0.32	0.29	0.29	0.29	0.31	0.29
	60℃	—	0.22	0.24	0.22	0.28	0.27	0.24	0.24	0.23	0.23
ガラス転移温度	tanδピーク	℃	-41	-39	-41	-41	-41	-40	-39	-41	-40
	23℃	N/cm	4.3	4.5	4.6	5.2	3.7	3.8	4.0	3.6	3.4
対ポリイミド粘着力(P)	60℃	N/cm	2.2	2.7	2.6	2.4	2.2	1.7	1.8	1.7	1.4
	P (23℃)/P (60℃)	—	1.93	1.65	1.75	2.13	1.68	2.19	2.16	2.19	2.18
クレープ試験	復元率	%	67	74	62	75	85	63	56	69	68
ゲル分率		%	84.3	84.6	84.0	75.7	80.9	83.8	83.7	82.9	83.0
全光線透過率		%	92	92	92	92	92	92	92	92	92
ヘイズ		%	0.3	0.2	0.3	0.5	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3

[0193] 実施例 1 ～ 9 の粘着シートは、カルボキシ基を含有しないアクリル系共重

合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）を含有する粘着剤組成物から形成され、25℃における貯蔵弾性率が特定範囲であるため、フレキシブル部材に対する粘着性に優れ、かつ、フレキシブル性にも優れるものであった。

また、実施例1～9の粘着シートは、カルボキシ基を含有しないアクリル系共重合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）を含有する粘着剤組成物から形成され、23℃及び60℃における対ポリイミド粘着力の比率が特定範囲にあるため、フレキシブル部材に対する粘着性に優れ、かつ、フレキシブル性にも優れるものであった。

一方、エポキシ化合物（C）を含まない比較例1の粘着シートは、高温におけるフレキシブル部材に対する粘着性に劣るものであった。

[0194] なお、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、全て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

[0195] 本発明の粘着シートは、フレキシブル部材に対する粘着力に優れ、かつ、フレキシブル性を有するため、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] カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）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、25℃における剪断貯蔵弾性率（ G' （25℃））が60 kPa以下である、粘着シート。
- [請求項2] カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）、光開始剤（B）、及びエポキシ化合物（C）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、
- 60℃における対ポリイミド粘着力（ P （60℃））に対する、23℃における対ポリイミド粘着力（ P （23℃））の比（ P （23℃）／ P （60℃））が、0.3～2.6である、粘着シート。
- [請求項3] 23℃における対ポリイミド粘着力（ P （23℃））が3.5 N／cm以上で、60℃における対ポリイミド粘着力（ P （60℃））が1.5 N／cm以上である、請求項2記載の粘着シート。
- [請求項4] ハンセン溶解度パラメーター（ δD ， δP ， δH ）において、前記エポキシ化合物（C）のハンセン溶解度パラメーターと、前記カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体（A）のハンセン溶解度パラメーターとのハンセン溶解度パラメーター距離（ R_a ）が、2.0～10.0である、請求項1又は2に記載の粘着シート。
- [請求項5] Y－MB法により算出される、ハンセン溶解度パラメーター（ δD ， δP ， δH ）において、前記エポキシ化合物（C）の極性項 δP が4.5 MPa^{0.5}以上であり、水素結合項 δH が4.0 MPa^{0.5}以上である、請求項1又は2に記載の粘着シート。
- [請求項6] 前記エポキシ化合物（C）が、多官能エポキシ化合物である、請求項1又は2に記載の粘着シート。
- [請求項7] 前記エポキシ化合物（C）が、アルキレングリコール骨格を有する

- エポキシ化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項8] 前記エポキシ化合物 (C) が、アルキレングリコール骨格を有し、その繰り返し単位数が 2 ～ 30 であるエポキシ化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項9] 前記エポキシ化合物 (C) が、直鎖アルキレングリコール骨格を有するエポキシ化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項10] 前記エポキシ化合物 (C) が、重量平均分子量 200 ～ 1000 のエポキシ化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項11] 前記エポキシ化合物 (C) が、エポキシ当量 80 ～ 500 のエポキシ化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項12] 前記エポキシ化合物 (C) の含有量が、カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体 (A) 100 質量部に対して 0.01 ～ 10 質量部である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項13] 前記粘着剤組成物が、ラジカル重合性化合物 (D) を含む、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項14] 前記ラジカル重合性化合物 (D) がアルキレングリコール骨格を有する、請求項 13 に記載の粘着シート。
- [請求項15] 前記ラジカル重合性化合物 (D) がウレタン結合を有する、請求項 13 に記載の粘着シート。
- [請求項16] 前記光開始剤 (B) として、水素引抜型光開始剤 (b1) を含む、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項17] 前記カルボキシ基を含有しないアクリル系重合体 (A) 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重合体である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。
- [請求項18] 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 ($G' (-30^{\circ}\text{C})$) が 1200 kPa

a 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。

[請求項19] 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、 $T_{\alpha n \delta}$ 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 2 に記載の粘着シート。

[請求項20] 厚み 0.5 ～ 1.2 mm とし、温度 25°C にて 400% のひずみを 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 60% 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。

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

[請求項21] 前記粘着シートのゲル分率が 30 ～ 95% である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。

[請求項22] 全光線透過率が 80% 以上であり、ヘイズが 5% 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。

[請求項23] 請求項 1 又は 2 に記載の粘着シートと、離型フィルムとを備える離型フィルム付き粘着シートであって、前記粘着シートと離型フィルムとが積層してなる、離型フィルム付き粘着シート。

[請求項24] 2 つの画像表示装置構成部材と、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シートとを備える画像表示装置用積層体であって、前記 2 つの画像表示装置構成部材が、前記粘着シートを介して積層してなる、画像表示装置用積層体。

[請求項25] 請求項 24 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。

[請求項26] 請求項 1 又は 2 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。