

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7039508号
(P7039508)

(45)発行日 令和4年3月22日(2022.3.22)

(24)登録日 令和4年3月11日(2022.3.11)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B	7/12 (2006.01)	B 3 2 B	7/12
B 3 2 B	7/022(2019.01)	B 3 2 B	7/022
B 3 2 B	7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023
C 0 9 J	133/00 (2006.01)	C 0 9 J	133/00
G 0 2 B	5/30 (2006.01)	G 0 2 B	5/30

請求項の数 5 (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-34142(P2019-34142)
 (22)出願日 平成31年2月27日(2019.2.27)
 (65)公開番号 特開2020-138378(P2020-138378
 A)
 (43)公開日 令和2年9月3日(2020.9.3)
 審査請求日 令和2年6月10日(2020.6.10)
 審判番号 不服2021-8114(P2021-8114/J1)
 審判請求日 令和3年6月21日(2021.6.21)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (74)代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72)発明者 李 昇祐
 大韓民国京畿道平澤市浦升邑浦升工團路
 117番道35 東友ファインケム株式
 会社内
 (72)発明者 金 正熙
 大韓民国京畿道平澤市浦升邑浦升工團路
 117番道35 東友ファインケム株式
 会社内
 合議体
 審判長 榎本 吉孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシブル積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

前面板と、第1粘着剤組成物を用いて形成された第1粘着剤層と、偏光子層と、第2粘着剤組成物を用いて形成された第2粘着剤層と、背面板と、をこの順に含む積層体であって、前記第1粘着剤層は、厚みが3～100μmであり、

前記第1粘着剤組成物および前記第2粘着剤組成物はいずれも、(メタ)アクリル系ポリマーを含み、

前記(メタ)アクリル系ポリマーは、反応性官能基を有するモノマーに由来する構成単位が、前記(メタ)アクリル系ポリマーの全質量を基準に5質量%未満であり、かつ重量平均分子量(Mw)が20万以上150万以下であり、

前記偏光子層は、二色性色素を吸着させた延伸フィルムまたは延伸層、あるいは二色性色素を塗布し硬化させてなる層を有し、

前記第1粘着剤層の温度25℃でのせん断復元率をR1[%]、前記第2粘着剤層の温度25℃でのせん断復元率をR2[%]とすると、下記の関係式(1'):

$$R1 < R2 \quad (1')$$

を満たし、

前記前面板側を外側にして前記積層体の内面の曲率半径が3mmとなるように2万回繰返し屈曲することが可能である、フレキシブル積層体。

【請求項2】

前記第1粘着剤組成物を用いて形成された厚さ200μmの第1基準粘着剤層の温度25

でのせん断復元率を R_{01} [%]、前記第2粘着剤組成物を用いて形成された厚さ $200 \mu\text{m}$ の第2基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率を R_{02} [%]、とすると、下記の関係式(2)及び(3)：

$$5 \leq R_{01} \leq 50 \quad (2)$$

$$5 \leq R_{02} \leq 50 \quad (3)$$

を満たす、請求項1に記載のフレキシブル積層体。

【請求項3】

前記偏光子層と前記背面板との間に1層以上の位相差層が設けられている、請求項1または2に記載のフレキシブル積層体。

【請求項4】

前記背面板は、タッチセンサパネルである、請求項1～3のいずれか1項に記載のフレキシブル積層体。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のフレキシブル積層体を含む表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブル積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

特開2018-28573号公報(特許文献1)には、複数の粘着剤層を有するフレキシブル画像表示装置用積層体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2018-28573号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前面板及び複数の粘着剤層を有する積層体を含む表示装置について、前面板側を外側にして繰り返し屈曲した場合に積層体中の粘着剤層に気泡が発生する場合があった。また、粘着剤層の粘着力が弱く、粘着剤層と被着部材との間に浮きや剥がれが生じる場合があった。

【0005】

本発明の目的は、前面板側を外側にして繰り返し屈曲した場合であっても、気泡の発生が抑制され、粘着力に優れたフレキシブル積層体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下のフレキシブル積層体を提供する。

(1) 前面板と、第1粘着剤組成物を用いて形成された第1粘着剤層と、偏光子層と、第2粘着剤組成物を用いて形成された第2粘着剤層と、背面板と、をこの順に含み、前記第1粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率を R_1 [%]、前記第2粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率を R_2 [%] とすると、下記の関係式(1)：

$$R_1 \leq R_2 \quad (1)$$

を満たす、フレキシブル積層体。

(2) 前記第1粘着剤組成物を用いて形成された厚さ $200 \mu\text{m}$ の第1基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率を R_{01} [%]、前記第2粘着剤組成物を用いて形成された厚さ $200 \mu\text{m}$ の第2基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率を R_{02} [%]、とすると、下記の関係式(2)及び(3)：

$$5 \leq R_{01} \leq 50 \quad (2)$$

$$5 \leq R_{02} \leq 50 \quad (3)$$

10

20

30

40

50

を満たす、〔 1 〕に記載のフレキシブル積層体。

〔 3 〕 前記第 1 粘着剤組成物及び前記第 2 粘着剤組成物は、いずれも（メタ）アクリル系ポリマーを含み、

前記（メタ）アクリル系ポリマーは、重量平均分子量（Mw）が 20 万以上 150 万以下である、〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のフレキシブル積層体。

〔 4 〕 前記偏光子層と前記背面板との間に 1 層以上の位相差層が設けられている、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれか 1 項に記載のフレキシブル積層体。

〔 5 〕 前記背面板は、タッチセンサパネルである、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 項に記載のフレキシブル積層体。

〔 6 〕 〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 項に記載のフレキシブル積層体を含む表示装置。 10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、前面板側を外側にして繰り返し屈曲した場合であっても、気泡の発生が抑制され、粘着力に優れたフレキシブル積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】本発明に係る積層体の一例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明に係る積層体の一例を示す概略断面図である。

【図 3】屈曲性試験の方法を説明する概略図である。

【図 4】本発明の積層体の製造方法を模式的に示す断面図である。 20

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、図面を参照して、本発明の一態様に係るフレキシブル積層体（以下、単に「積層体」ともいう）について説明する。

【0010】

<積層体>

図 1 に本発明の一態様に係る積層体の概略断面図を示す。積層体 100 は、前面板 101 と、第 1 粘着剤層 102 と、偏光子層 103 と、第 2 粘着剤層 104 と、背面板 105 とをこの順に含む。第 1 粘着剤層 102 は第 1 粘着剤組成物から形成されており、第 2 粘着剤層 104 は第 2 粘着剤組成物から形成されている。以下、第 1 粘着剤層 102 および第 2 粘着剤層 104 は総称して粘着剤層ということがある。 30

【0011】

積層体 100 の厚みは、積層体に求められる機能および積層体の用途等に応じて異なるため特に限定されないが、例えば 50 μm 以上 4,000 μm 以下であり、好ましくは 100 μm 以上 2000 μm 以下であり、より好ましくは 150 μm 以上 1000 μm 以下である。

【0012】

積層体 100 の平面視形状は、例えば方形形状であってよく、好ましくは長辺と短辺とを有する方形形状であり、より好ましくは長方形である。積層体 100 の面方向の形状が長方形である場合、長辺の長さは、例えば 10 mm 以上 1400 mm 以下であってよく、好ましくは 50 mm 以上 600 mm 以下である。短辺の長さは、例えば 5 mm 以上 800 mm 以下であり、好ましくは 30 mm 以上 500 mm 以下であり、より好ましくは 50 mm 以上 300 mm 以下である。積層体を構成する各層は、角部が R 加工されたり、端部が切り欠き加工されたり、穴あき加工されたりしていてもよい。 40

【0013】

積層体 100 は、例えば表示装置等に用いることができる。表示装置は特に限定されず、例えば有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）表示装置、無機エレクトロルミネッセンス（無機 EL）表示装置、液晶表示装置、電界発光表示装置等が挙げられる。表示装置はタッチパネル機能を有してよい。

【0014】 50

[粘着剤層のせん断復元率]

積層体 100 は、第 1 粘着剤層 102 の温度 25 でのせん断復元率を R_1 [%]、第 2 粘着剤層 104 の温度 25 でのせん断復元率を R_2 [%] とすると、下記の関係式 (1) :

$$R_1 > R_2 \quad (1)$$

を満たし、より好ましくは下記の関係式 (1') :

$$R_1 < R_2 \quad (1')$$

を満たす。関係式 (1) 又は (1') を満たすかについては、

i) R_1 および R_2 の各値に基づいて判断する方法と、

ii) R_1 と R_2 の組み合わせと同じ大小関係である他の組み合わせに基づいて判断する方法と、がある。

10

【0015】

上記 ii) の他の組み合わせについては、例えば、第 1 粘着剤層 102 と第 2 粘着剤層 104 とが同じ厚みである場合には、第 1 粘着剤組成物で形成される第 1 基準粘着剤層と第 2 粘着剤組成物で形成される第 2 基準粘着剤層とを比較することで判断できる。第 1 基準粘着剤層と第 2 基準粘着剤層とが同じ厚みである限りにおいては、第 1 基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率 R_{01} [%] と、第 2 基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率 R_{02} [%] とが、下記の関係式 (1a) :

$$R_{01} > R_{02} \quad (1a)$$

を満たす場合には、関係式 (1) を満たすものとみなすことができ、下記の関係式 (1' a) :

20

$$R_{01} < R_{02} \quad (1' a)$$

を満たす場合には、関係式 (1') を満たすものとみなすことができる。厚さ 200 μm の第 1 基準粘着剤層及び第 2 基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率 R_{01} , R_{02} は、後述の実施例の欄に記載の測定方法に従って測定される。

【0016】

積層体 100 は、前面板 101 側を外側にして屈曲することが可能である。積層体を含む表示装置について、前面板側を外側にして繰り返し屈曲すると、粘着剤層中に気泡が発生する場合がある。かかる気泡の発生は、前面板側から遠い粘着剤層、すなわち積層体 100 中では第 2 粘着剤層 104 において特に顕著である。本発明者による研究の結果、第 1 粘着剤層 102 と第 2 粘着剤層 104 のせん断復元率が関係式 (1) を満たす場合、前面板 101 側を外側にして繰り返し屈曲しても、積層体 100 中の粘着剤層に発生する気泡を抑制できることを見出した。より具体的には、積層体 100 の内面の曲率半径が 3 mm となるように 2 万回繰り返し屈曲しても、積層体 100 中の粘着剤層に発生する気泡を抑制できる (以下、優れた「常温屈曲性」を有するともいう。) ことを見出した。常温屈曲性は、後述の実施例の欄に記載の評価方法に従って評価することができる。積層体 100 は、前面板側を内側にして屈曲することが可能であってもよい。積層体 100 を適用した表示装置は、屈曲または巻回等が可能なフレキシブルディスプレイとして用いることができる。本明細書において、屈曲には、曲げ部分に曲面が形成される折り曲げの形態が含まれ、折り曲げた内面の曲率半径は特に限定されない。また、屈曲には、内面の屈折角が 0 度より大きく 180 度未満である屈折、および、内面の曲率半径がゼロに近似、または内面の屈折角が 0 度である折り畳みも含む。

30

40

【0017】

厚さ 200 μm の第 1 基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率を R_{01} [%]、及び厚さ 200 μm の第 2 基準粘着剤層の温度 25 でのせん断復元率を R_{02} [%] とすると、好ましくは下記の関係式 (2) 及び (3) :

$$5 < R_{01} < 50 \quad (2)$$

$$5 < R_{02} < 50 \quad (3)$$

を満たし、より好ましくは下記の関係式 (2a) 及び (3a) :

$$5 < R_{01} < 45 \quad (2a)$$

50

5 R 0 2 4 5 (3 a)

を満たす。

【 0 0 1 8 】

第 1 粘着剤層 1 0 2 および第 2 粘着剤層 1 0 4 のせん断復元率が、関係式 (1) を満たすように第 1 粘着剤組成物および第 2 粘着剤組成物を調製する方法として、例えば粘着剤層を後述する粘着剤組成物 A から構成したり、後述する (メタ) アクリル系ポリマー A を構成するモノマーの種類を変更したり、(メタ) アクリル系ポリマー A の分子量を調節したり、ウレタン基を有する化合物を含有させたりする方法等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

[粘着剤組成物]

第 1 粘着剤層 1 0 2 および第 2 粘着剤層 1 0 4 は、一形態において、(メタ) アクリル系ポリマーを含む粘着剤組成物 (以下、粘着剤組成物 A ともいう) から形成される。粘着剤組成物 A は、活性エネルギー線硬化型、熱硬化型であってもよい。なお本明細書において「(メタ) アクリル系ポリマー」とは、アクリル系ポリマーおよびメタクリル系ポリマーよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を表す。その他の「(メタ) 」を付した用語においても同様である。第 1 粘着剤組成物及び第 2 粘着剤組成物について、いずれも (メタ) アクリル系ポリマーを含む場合、その (メタ) アクリル系ポリマーは同じであっても、異なってもよい。以下、粘着剤組成物 A に含まれる (メタ) アクリル系ポリマーを (メタ) アクリル系ポリマー A ともいう。

【 0 0 2 0 】

(メタ) アクリル系ポリマー A は、得られる粘着剤層について、関係式 (2) 又は関係式 (3) を満たし易くなる観点から、重量平均分子量 (M w) が 2 0 万以上 1 5 0 万以下であることが好ましく、3 0 万以上 1 2 0 万以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 1 】

(メタ) アクリル系ポリマー A は、反応性官能基を有するモノマーに由来する構成単位が、好ましくは、ポリマーの全質量を基準に 5 質量 % 未満である。反応性官能基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、エポキシ基および (メタ) アクリロイル基等が挙げられる。これにより、粘着剤層の柔軟性が向上し、低温時および高温時の粘着剤層の気泡の発生を抑制し易くなる傾向にある。(メタ) アクリル系ポリマー A は、反応性官能基を有するモノマーに由来する構成単位が、屈曲時の気泡抑制の観点からより好ましくはポリマーの全質量を基準に 0 . 0 1 質量 % 以下であり、さらに好ましくは反応性官能基を有するモノマーに由来する構成単位を有さず、なおさらに好ましくは水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、エポキシ基および (メタ) アクリロイル基を有しない。

【 0 0 2 2 】

(1) 活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物

粘着剤組成物 A が活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である場合、粘着剤組成物 A に含まれる (メタ) アクリル系ポリマー A は、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 1 以上 2 4 以下のアルキル基を有する (メタ) アクリル系モノマーに由来する構成単位を含むことができる。直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 1 以上 2 4 以下のアルキル基を有する (メタ) アクリル系モノマーとしては、例えば (メタ) アクリル酸アルキルエステル等であってよく、その例としては、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸イソデシル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル等が挙げられる。(メタ) アクリル系ポリマー A は、上記 (メタ) アクリル酸アルキルエステルの 1 種または 2 種以上をモノマーとする重合体または共重合体であってよい。粘着剤組成物 A 中の (メタ) アクリル系ポリマー A の含有量は、例えば粘着剤組成物 A の固形分 1 0 0 質量部に対して 5 0 質量 % 以上 1 0 0 質量 % 以下であってよく、好ましくは 8 0 質量 % 以上 9 9 . 5 質量 % 以下であり、より好ましくは 9 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下である。

10

20

30

40

50

【0023】

(メタ)アクリル系ポリマーAの重量平均分子量(Mw)は、例えば20万以上80万以下であってよく、屈曲時の気泡抑制の観点から好ましくは30万以上70万以下である。重量平均分子量(Mw)は、後述する実施例の欄において説明する測定方法に従って測定することができる。

【0024】

粘着剤組成物Aは、(メタ)アクリル系ポリマーAを1種または2種以上含むものであってよい。また、粘着剤組成物Aは、その構成成分として(メタ)アクリル系ポリマーAのみを含むものであってもよいし、架橋剤をさらに含有してもよい。架橋剤としては、2価以上の金属イオンであって、カルボキシル基との間でカルボン酸金属塩を形成するもの；ポリアミン化合物であって、カルボキシル基との間でアミド結合を形成するもの；ポリエポキシ化合物やポリオールであって、カルボキシル基との間でエステル結合を形成するもの；ポリイソシアネート化合物であって、カルボキシル基との間でアミド結合を形成するもの等が挙げられる。中でも、ポリイソシアネート化合物が好ましい。粘着剤組成物Aが架橋剤を含む場合、架橋剤の含有量は、(メタ)アクリル系ポリマーA100質量部に対して、例えば5質量部以下であってよく、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、さらに好ましくは0.1質量部以下であり、粘着剤組成物Aは架橋剤を含まないことが最も好ましい。

10

【0025】

活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物とは、紫外線や電子線のような活性エネルギー線の照射を受けて硬化する性質を有しており、活性エネルギー線照射前においても粘着性を有してフィルム等の被着体に密着させることができ、活性エネルギー線の照射によって硬化して密着力等の調整ができる性質を有する粘着剤組成物である。

20

【0026】

活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、紫外線硬化型であることが好ましい。

【0027】

粘着剤組成物Aが活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である場合、粘着剤組成物Aは、活性エネルギー線重合性化合物、光重合開始剤や光増感剤等をさらに含有することができる。

【0028】

活性エネルギー線重合性化合物としては、例えば、分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマー；官能基含有化合物を2種以上反応させて得られ、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する(メタ)アクリレートオリゴマー等の(メタ)アクリロイルオキシ基含有化合物等の(メタ)アクリル系化合物が挙げられる。粘着剤組成物Aは、活性エネルギー線重合性化合物を、粘着剤組成物Aの固形分100質量部に対して0.1質量部以上10質量部以下含むことができる。

30

【0029】

光重合開始剤としては、例えば、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン等が挙げられる。粘着剤組成物Aが光重合開始剤を含むとき、1種または2種以上を含むことができる。粘着剤組成物Aが光重合開始剤を含む場合、その全含有量は、例えば粘着剤組成物Aの固形分100質量部に対し0.01質量部以上1.0質量部以下であってよい。

40

【0030】

粘着剤組成物Aは、ウレタン基を有する化合物を含むことが好ましい。第1粘着剤組成物及び第2粘着剤組成物の少なくとも一方は、ウレタン基を有する化合物を含む粘着剤組成物Aであることが好ましい。ウレタン基を有する化合物を含む粘着剤組成物Aにより、上記した関係式(2)、(3)を満たす第1基準粘着剤層及び第2基準粘着剤層を容易に形成することができる。粘着剤組成物Aは、ウレタン基を有する化合物を、粘着剤組成物Aの固形分100質量部中に、例えば0.1質量部以上10質量部以下、好ましくは1質量

50

部以上5質量部以下含むことができる。ウレタン基を有する化合物の含有量を調整することにより、上記した関係式(2)、(3)を満たすように調整することができ、ウレタン基を有する化合物の含有量を高くすることにより、基準粘着剤層の温度25℃でのせん断復元率を高くすることができる。

【0031】

ウレタン基を有する化合物とは、ウレタン結合を有する化合物を意味し、ウレタン結合を有する限りにおいて特に限定されないが、ウレタンアクリレート等が例示される。ウレタン基を有する化合物としては、具体的には、脂肪族単官能ウレタンアクリレート等が例示される。

【0032】

粘着剤組成物Aは、光散乱性を付与するための微粒子、ビーズ(樹脂ビーズ、ガラスビーズ等)、ガラス繊維、ベースポリマー以外の樹脂、粘着性付与剤、充填剤(金属粉やその他の無機粉末等)、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、着色剤、消泡剤、腐食防止剤等の添加剤を含むことができる。粘着剤組成物Aは、残存溶剤による耐久性低下の問題を防ぐ観点から有機溶剤を含まないことが好ましい。

【0033】

粘着剤層が粘着剤組成物Aから形成される場合、粘着剤層は、粘着剤組成物Aを基材上に塗布することにより形成することができる。活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を用いた場合は、形成された粘着剤層に、活性エネルギー線を照射することにより所望の硬化度を有する硬化物とすることができる。

【0034】

(2) 熱硬化型粘着剤組成物

粘着剤組成物Aが熱硬化型粘着剤組成物である場合、(メタ)アクリル系ポリマーAは、当該重合体を構成するモノマー単位として、アルキル基の炭素数が2~20の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、分子内に反応性官能基を有するモノマー(反応性官能基含有モノマー)とを含有することが好ましい。

【0035】

(メタ)アクリル系ポリマーAは、当該重合体を構成するモノマー単位として、アルキル基の炭素数が2~20の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含有することで、好ましい粘着性を発現することができる。アルキル基の炭素数が2~20の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、ホモポリマーとしてのガラス転移温度(Tg)が-40℃以下であるもの(以下「低Tgアルキルアクリレート」という場合がある。)が好ましい。かかる低Tgアルキルアクリレートを構成モノマー単位として含有することにより、粘着剤層の柔軟性が向上し、屈曲時の気泡発生を抑制し易くなる傾向にある。

【0036】

低Tgアルキルアクリレートとしては、例えば、アクリル酸n-ブチル(Tg:-55℃)、アクリル酸n-オクチル(Tg:-65℃)、アクリル酸イソオクチル(Tg:-58℃)、アクリル酸2-エチルヘキシル(Tg:-70℃)、アクリル酸イソノニル(Tg:-58℃)、アクリル酸イソデシル(Tg:-60℃)、メタクリル酸イソデシル(Tg:-41℃)、メタクリル酸n-ラウリル(Tg:-65℃)、アクリル酸トリデシル(Tg:-55℃)、メタクリル酸トリデシル(Tg:-40℃)等が好ましく挙げられる。中でも、得られる粘着剤層について、関係式(2)又は関係式(3)を満たし易くなる観点から、低Tgアルキルアクリレートとして、ホモポリマーのTgが、-45℃以下であるものであることがより好ましく、-50℃以下であるものであることが特に好ましい。具体的には、アクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルが特に好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

(メタ)アクリル系ポリマーAは、当該重合体を構成するモノマー単位として、低Tgアルキルアクリレートを、下限値として85質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましく、95質量%以上含有することがさらに好ましい。こ

10

20

30

40

50

のような範囲であると、得られる粘着剤層について、関係式(2)又は関係式(3)を満たしやすくなる。

【0038】

また、(メタ)アクリル系ポリマーAは、当該重合体を構成するモノマー単位として上記低Tgアルキルアクリレートを、上限値として99.9質量%以下含有することが好ましく、99.5質量%以下含有することがより好ましく、99質量%以下含有することがさらに好ましい。上記低Tgアルキルアクリレートを99.9質量%以下含有することにより、(メタ)アクリル系ポリマーA中に他のモノマー成分(特に反応性官能基含有モノマー)を好適な量導入することができる。

【0039】

(メタ)アクリル系ポリマーAは、本実施形態に係る粘着剤の主ポリマーのガラス転移温度(Tg)を前述した範囲に設定し易くするために、ホモポリマーとしてのガラス転移温度(Tg)が0を超えるモノマー(以下「ハードモノマー」と称する場合がある。)の含有量を、なるべく少なくすることが好ましい。具体的には、(メタ)アクリル系ポリマーAは、当該重合体を構成するモノマー単位として、ハードモノマーの含有量を、上限値として15質量%以下とすることが好ましく、10質量%以下とすることがより好ましく、5質量%以下とすることがさらに好ましい。なお、このハードモノマーには、後述する反応性官能基含有モノマーも含まれる。

【0040】

上記ハードモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル(Tg10)、メタクリル酸メチル(Tg105)、メタクリル酸エチル(Tg65)、メタクリル酸n-ブチル(Tg20)、メタクリル酸イソブチル(Tg48)、メタクリル酸t-ブチル(Tg107)、アクリル酸n-ステアリル(Tg30)、メタクリル酸n-ステアリル(Tg38)、アクリル酸シクロヘキシル(Tg15)、メタクリル酸シクロヘキシル(Tg66)、アクリル酸フェノキシエチル(Tg5)、メタクリル酸フェノキシエチル(Tg54)、メタクリル酸ベンジル(Tg54)、アクリル酸イソボルニル(Tg94)、メタクリル酸イソボルニル(Tg180)、アクリロイルモルホリン(Tg145)、アクリル酸アダマンチル(Tg115)、メタクリル酸アダマンチル(Tg141)、アクリル酸(Tg103)、ジメチルアクリルアミド(Tg89)、アクリルアミド(Tg165)等のアクリル系モノマー、酢酸ビニル(Tg32)、スチレン(Tg80)等が挙げられる。

【0041】

(メタ)アクリル系ポリマーAは、当該重合体を構成するモノマー単位として反応性官能基含有モノマーを含有することで、当該反応性官能基含有モノマー由来の反応性官能基を介して、後述する熱架橋剤と反応し、これにより架橋構造(三次元網目構造)が形成され、所望の凝集力を有する粘着剤が得られる。

【0042】

(メタ)アクリル系ポリマーAが、当該重合体を構成するモノマー単位として含有する反応性官能基含有モノマーとしては、分子内に水酸基を有するモノマー(水酸基含有モノマー)、分子内にカルボキシ基を有するモノマー(カルボキシ基含有モノマー)、分子内にアミノ基を有するモノマー(アミノ基含有モノマー)などが好ましく挙げられる。これらの中でも、ガラス転移温度(Tg)が0以下であるものが多いことから、水酸基含有モノマーが特に好ましい。

【0043】

水酸基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。中でも、ガラス転移温度(Tg)、得られる(メタ)アクリル系ポリマーAにおける水酸基の熱架橋剤との反応性、および他の単量体との共重合性の点

10

20

30

40

50

から、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、およびアクリル酸 4 - ヒドロキシブチルの少なくとも一つであることが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0044】

カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

アミノ基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸 n - ブチルアミノエチル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0046】

(メタ)アクリル系ポリマー A は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性官能基含有モノマーを、下限値として 0 . 1 質量% 以上含有することが好ましく、特に 0 . 5 質量% 以上含有することが好ましく、さらには 1 質量% 以上含有することが好ましい。また、上限値として 10 質量% 以下含有することが好ましく、特に 8 質量% 以下含有することが好ましく、さらには 5 質量% 未満含有することが好ましい。(メタ)アクリル系ポリマー A がモノマー単位として上記の量で反応性官能基含有モノマー、特に水酸基含有モノマーを含有すると、得られる粘着剤層について関係式 (2) 又は関係式 (3) を満たし易くなる。

20

【0047】

(メタ)アクリル系ポリマー A は、当該重合体を構成するモノマー単位として、カルボキシ基含有モノマー、特にハードモノマーでもあるアクリル酸を含まなくてもよい。カルボキシ基は酸成分であるため、カルボキシ基含有モノマーを含有しないことにより、粘着剤の貼付対象に、酸により不具合が生じるもの、例えばスズドープ酸化インジウム (ITO) 等の透明導電膜や、金属膜、金属メッシュなどが存在する場合にも、酸によるそれらの不具合 (腐食、抵抗値変化等) を抑制することができる。

【0048】

(メタ)アクリル系ポリマー A は、所望により、当該重合体を構成するモノマー単位として、他のモノマーを含有してもよい。他のモノマーとしては、反応性官能基含有モノマーの作用を妨げないためにも、反応性を有する官能基を含まないモノマーが好ましい。かかる他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルその他、ホモポリマーとしてのガラス転移温度 (Tg) が - 40 超、0 以下であるモノマー (以下「中 Tg アルキルアクリレート」という場合がある。) などが挙げられる。中 Tg アルキルアクリレートとしては、例えば、アクリル酸エチル (Tg - 20)、アクリル酸イソブチル (Tg - 26)、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル (Tg - 10)、アクリル酸 n - ラウリル (Tg - 23)、アクリル酸イソステアリル (Tg - 18) 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

【0049】

(メタ)アクリル系ポリマー A の重合態様は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

【0050】

(メタ)アクリル系ポリマー A の重量平均分子量の下限値は、20 万以上であることが好ましく、特に 30 万以上であることが好ましく、さらには 40 万以上であることが好ましい。(メタ)アクリル系ポリマー A の重量平均分子量の下限値が上記以上であると、粘着剤の浸み出し等の不具合が抑制される。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

50

【 0 0 5 1 】

また、(メタ)アクリル系ポリマーAの重量平均分子量の上限値は、150万以下であることが好ましく、特に135万以下であることが好ましく、さらには120万以下であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量の上限値が上記以下であると、得られる粘着剤層について関係式(2)又は関係式(3)を満たし易くなる。

【 0 0 5 2 】

なお、粘着剤組成物Aにおいて、(メタ)アクリル系ポリマーAは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 5 3 】

熱架橋剤を含有する粘着剤組成物Aを加熱すると、熱架橋剤は(メタ)アクリル系ポリマーAを架橋し、三次元網目構造を形成する。これにより、得られる粘着剤の凝集力が向上するとともに、得られる粘着剤層について関係式(2)又は関係式(3)を満たし易くなる。

【 0 0 5 4 】

上記熱架橋剤としては、(メタ)アクリル系ポリマーAが有する反応性基と反応するものであればよく、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アミン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、アンモニウム塩系架橋剤等が挙げられる。上記の中でも、(メタ)アクリル系ポリマーAが有する反応性基が水酸基の場合、水酸基との反応性に優れたイソシアネート系架橋剤を使用することが好ましい。なお、熱架橋剤は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 5 5 】

イソシアネート系架橋剤は、少なくともポリイソシアネート化合物を含むものである。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートなど、及びそれらのビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体などが挙げられる。中でも水酸基との反応性の観点から、トリメチロールプロパン変性の芳香族ポリイソシアネート、特にトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネートおよびトリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネートが好ましい。

【 0 0 5 6 】

エポキシ系架橋剤としては、例えば、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、エチレン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、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

粘着剤組成物A中における熱架橋剤の含有量は、(メタ)アクリル系ポリマーA100質量%に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、当該含有量は、1質量%以下であることが好ましく、0.8質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。熱架橋剤の含有量が上記の範囲にあることで、得られる粘着剤層について関係式(2)又は関係式(3)を満たし易くなる。

【 0 0 5 8 】

粘着剤組成物Aは、上記のシランカップリング剤を含有することが好ましい。これにより

10

20

30

40

50

、得られる粘着剤層は、被着体となるフレキシブル積層体中における各部材との密着性が向上し、屈曲に対する耐久性がより優れたものとなる。

【0059】

シランカップリング剤としては、分子内にアルコキシシリル基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であって、(メタ)アクリル系ポリマーAとの相溶性がよく、光透過性を有するものが好ましい。

【0060】

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の重合性不飽和基含有ケイ素化合物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ構造を有するケイ素化合物、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、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン等のメルカプト基含有ケイ素化合物、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、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等のアミノ基含有ケイ素化合物、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、あるいはこれらの少なくとも1つと、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ケイ素化合物との縮合物などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0061】

粘着剤組成物A中におけるシランカップリング剤の含有量は、(メタ)アクリル系ポリマーA100質量%に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらに好ましい。また、当該含有量は、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.3質量%以下であることがさらに好ましい。シランカップリング剤の含有量が上記の範囲にあることで、得られる粘着剤層は、被着体となるフレキシブル積層体中における各部材との密着性がより好ましいものとなる。

【0062】

粘着剤組成物Aには、所望により、上述の各種添加剤を添加することができる。なお、重合溶媒や希釈溶媒は、粘着剤組成物Aを構成する添加剤に含まれないものとする。

【0063】

(メタ)アクリル系ポリマーAは、重合体を構成するモノマーの混合物を通常のラジカル重合法で重合することにより製造することができる。(メタ)アクリル系ポリマーAの重合は、所望により重合開始剤を使用して、溶液重合法により行うことが好ましい。重合溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。

【0064】

重合開始剤としては、アゾ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。アゾ系化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、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(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられる。

【0065】

有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブ

10

20

30

40

50

チルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等が挙げられる。

【0066】

なお、上記重合工程において、2-メルカプトエタノール等の連鎖移動剤を配合することにより、得られる重合体の重量平均分子量を調節することができる。

【0067】

(メタ)アクリル系ポリマーAが得られたら、(メタ)アクリル系ポリマーAの溶液に、熱架橋剤、シランカップリング剤ならびに所望により添加剤および希釈溶剤を添加し、十分に混合することにより、溶剤で希釈された粘着剤組成物A(塗布溶液)を得る。

10

【0068】

なお、上記各成分のいずれかにおいて、固体状のものを用いる場合、あるいは、希釈されていない状態で他の成分と混合した際に析出を生じる場合には、その成分を単独で予め希釈溶媒に溶解もしくは希釈してから、その他の成分と混合してもよい。

【0069】

上記希釈溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤などが用いられる。

20

【0070】

このようにして調製された塗布溶液の濃度・粘度としては、コーティング可能な範囲であればよく、特に制限されず、状況に応じて適宜選定することができる。例えば、粘着性組成物Pの濃度が10~60質量%となるように希釈する。なお、塗布溶液を得るに際して、希釈溶剤等の添加は必要条件ではなく、粘着剤組成物Aがコーティング可能な粘度等であれば、希釈溶剤を添加しなくてもよい。この場合、粘着剤組成物Aは、(メタ)アクリル系ポリマーAの重合溶媒をそのまま希釈溶剤とする塗布溶液となる。

【0071】

本実施形態に係る粘着剤として好ましい粘着剤は、粘着剤組成物Aを架橋してなるものである。粘着剤組成物Aの架橋は、加熱処理により行うことができる。なお、この加熱処理は、所望の対象物に塗布した粘着剤組成物Aの塗膜から希釈溶剤等を揮発させる際の乾燥処理で兼ねることもできる。

30

【0072】

加熱処理の加熱温度は、50~150 であることが好ましく、70~120 であることがより好ましい。また、加熱時間は、10秒~10分であることが好ましく、50秒~2分であることがより好ましい。

【0073】

加熱処理後、必要に応じて、常温(例えば、23、50%RH)で1~2週間程度の養生期間を設けてもよい。この養生期間が必要な場合は、養生期間経過後、養生期間が不要な場合には、加熱処理終了後、粘着剤が形成される。

40

【0074】

上記の加熱処理(及び養生)により、架橋剤を介して(メタ)アクリル系ポリマーAが十分に架橋されて架橋構造が形成され、粘着剤が得られる。かかる粘着剤は、得られる粘着剤層について関係式(2)又は関係式(3)を満たし易くなる。

【0075】

本発明にかかる粘着シートは、上記の本発明に係る粘着剤組成物Aから形成された粘着剤層を含む。粘着剤層は、粘着剤組成物Aを基材上に塗布することにより形成することができる。粘着剤組成物Aとして、熱硬化型の粘着剤組成物を用いた場合は、形成された粘着剤層に加熱処理(及び養生)を施すことにより、所望の硬化度を有する硬化物とすること

50

ができる。なお、加熱処理および養生の条件については、前述した通りである。

【0076】

基材は離型処理が施された剥離フィルムであってもよい。粘着シートは、離型フィルム上に粘着剤からなる層をシート状に形成しておき、その粘着剤層上にさらに別の剥離フィルムを貼合することにより作製することができる。

【0077】

上記粘着剤組成物Aの塗布液を塗布する方法としては、例えばパーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法等を利用することができる。

【0078】

粘着剤組成物Aは、公知の方法により、例えば各成分をミキサー等を用いて一括混合することにより製造することができる。

【0079】

[前面板]

前面板101は、光を透過可能な板状体であれば、材料および厚みは限定されることはなく、また1層のみから構成されてよく、2層以上から構成されてもよい。その例としては、樹脂製の板状体(例えば樹脂板、樹脂シート、樹脂フィルム等)、ガラス製の板状体(例えばガラス板、ガラスフィルム等)、後述のタッチセンサパネルが挙げられる。前面板は、表示装置の最表面を構成するものであることができる。

【0080】

前面板101の厚みは、例えば30 μ m以上500 μ m以下であってよく、好ましくは40 μ m以上200 μ m以下であり、より好ましくは50 μ m以上100 μ m以下である。本発明において、各層の厚みは、後述する実施例において説明する厚み測定方法にしたがって測定することができる。

【0081】

前面板101が樹脂製の板状体である場合、樹脂製の板状体は、光を透過可能なものであれば限定されることはない。樹脂フィルム等の樹脂製の板状体を構成する樹脂としては、例えばトリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリ(メタ)アクリル、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアミドイミドなどの高分子で形成されたフィルムが挙げられる。これらの高分子は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。強度および透明性向上の観点から好ましくはポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドなどの高分子で形成された樹脂フィルムである。

【0082】

前面板101は、硬度の観点から好ましくは基材フィルムの少なくとも一方の面にハードコート層が設けられたフィルムである。基材フィルムとしては、上記樹脂からできたフィルムを用いることができる。ハードコート層は、基材フィルム的一方の面に形成されていてもよいし、両方の面に形成されていてもよい。ハードコート層を設けることにより、硬度およびスクラッチ性を向上させた樹脂フィルムとすることができる。ハードコート層は、例えば紫外線硬化型樹脂の硬化層である。紫外線硬化型樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。ハードコート層は、強度を向上させるために、添加剤を含んでいてもよい。添加剤は限定されることはなく、無機系微粒子、有機系微粒子、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0083】

前面板 101 がガラス板である場合、ガラス板は、ディスプレイ用強化ガラスが好ましく用いられる。ガラス板の厚みは、例えば 50 μm 以上 1,000 μm 以下であってよい。ガラス板を用いることにより、優れた機械的強度および表面硬度を有する前面板 101 を構成することができる。

【0084】

積層体 100 が表示装置に用いられる場合、前面板 101 は、表示装置の前面（画面）を保護する機能（ウィンドウフィルムとしての機能）を有するのみではなく、タッチセンサとしての機能、ブルーライトカット機能、視野角調整機能等を有するものであってもよい。

【0085】

[第1粘着剤層]

第1粘着剤層 102 は、前面板 101 と偏光子層 103 との間に介在してこれらを貼合する層であり、例えば粘着剤や接着剤から構成される層または該層に対して何らかの処理を施してなる層であってよい。第1粘着剤層は、積層体を構成する粘着剤層の中で、最も前面板に近い位置に配置される粘着剤層であることができる。粘着剤とは、感圧式接着剤とも呼ばれるものである。本明細書において「接着剤」とは、粘着剤（感圧式接着剤）以外の接着剤をいい、粘着剤とは明確に区別される。第1粘着剤層 102 は、1層であってよく、または2層以上からなるものであってもよいが、好ましくは1層である。

【0086】

第1粘着剤層 20 は粘着剤組成物から直接、又は粘着剤組成物を用いて形成された粘着剤層を有する粘着シートを用いて形成することができる。粘着剤組成物は、上述の通り粘着剤組成物 A から形成することができる。

【0087】

第1粘着剤層 102 の厚みは、例えば 3 μm 以上 100 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以上 50 μm 以下であることがより好ましく、20 μm 以上であってよい。

【0088】

[偏光子層]

偏光子層 103 としては、吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸フィルムまたは延伸層、吸収異方性を有する色素を塗布し硬化させてなる層等が挙げられる。吸収異方性を有する色素としては、例えば、二色性色素が挙げられる。二色性色素として、具体的には、ヨウ素や二色性の有機染料が用いられる。二色性有機染料には、C.I. DIRECT RED 39 等のジスアゾ化合物からなる二色性直接染料、トリスアゾ、テトラキスアゾ等の化合物からなる二色性直接染料が包含される。

【0089】

吸収異方性を有する色素を塗布し硬化させてなる偏光子層としては、液晶性を有する二色性色素を含む組成物または二色性色素と重合性液晶とを含む組成物を塗布し硬化させて得られる層等の重合性液晶化合物の硬化物を含む偏光子層が挙げられる。

吸収異方性を有する色素を塗布し硬化させてなる偏光子層は、吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸フィルムまたは延伸層に比べて、屈曲方向に制限がないため好ましい。

【0090】

[延伸フィルムまたは延伸層である偏光子層]

吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸フィルムである偏光子層は、通常、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを一軸延伸する工程、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性色素で染色することにより、その二色性色素を吸着させる工程、二色性色素が吸着されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、およびホウ酸水溶液による処理後に水洗する工程を経て製造することができる。

偏光子層 103 の厚みは、例えば 2 μm 以上 40 μm 以下である。偏光子層 103 の厚みは 5 μm 以上であってよく、20 μm 以下、さらには 15 μm 以下、なおさらには 10 μm 以下であってよい。

【0091】

ポリビニルアルコール系樹脂は、ポリ酢酸ビニル系樹脂をケン化することによって得られ

10

20

30

40

50

る。ポリ酢酸ビニル系樹脂としては、酢酸ビニルの単独重合体であるポリ酢酸ビニルのほか、酢酸ビニルとそれに共重合可能な他の単量体との共重合体が用いられる。酢酸ビニルに共重合可能な他の単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類、アンモニウム基を有する（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、通常 8 5 モル%以上 1 0 0 モル%以下程度であり、好ましくは 9 8 モル%以上である。ポリビニルアルコール系樹脂は変性されていてもよく、例えば、アルデヒド類で変性されたポリビニルホルマールやポリビニルアセタールも使用することができる。ポリビニルアルコール系樹脂の重合度は、通常 1 , 0 0 0 以上 1 0 , 0 0 0 以下であり、好ましくは 1 , 5 0 0 以上 5 , 0 0 0 以下である。

10

【 0 0 9 3 】

吸収異方性を有する色素を吸着させた延伸層である偏光子層は、通常、上記ポリビニルアルコール系樹脂を含む塗布液を基材フィルム上に塗布する工程、得られた積層フィルムを一軸延伸する工程、一軸延伸された積層フィルムのポリビニルアルコール系樹脂層を二色性色素で染色することにより、その二色性色素を吸着させて偏光子層とする工程、二色性色素が吸着されたフィルムをホウ酸水溶液で処理する工程、およびホウ酸水溶液による処理後に水洗する工程を経て製造することができる。

必要に応じて、基材フィルムを偏光子層から剥離除去してもよい。基材フィルムの材料および厚みは、後述する熱可塑性樹脂フィルムの材料および厚みと同様であってよい。

20

【 0 0 9 4 】

延伸フィルムまたは延伸層である偏光子層は、その片面または両面に熱可塑性樹脂フィルムが貼合されている形態で積層体に組み込まれてもよい。この熱可塑性樹脂フィルムは、偏光子層 1 0 3 用の保護フィルム、または位相差フィルムとして機能し得る。熱可塑性樹脂フィルムは、例えば、鎖状ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレン系樹脂など）、環状ポリオレフィン系樹脂（ノルボルネン系樹脂など）等のポリオレフィン系樹脂；トリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；（メタ）アクリル系樹脂；またはこれらの混合物等からなるフィルムであることができる。

30

【 0 0 9 5 】

熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、薄型化の観点から、通常 3 0 0 μm 以下であり、好ましくは 2 0 0 μm 以下であり、より好ましくは 1 0 0 μm 以下であり、さらに好ましくは 8 0 μm 以下であり、なおさらに好ましくは 6 0 μm 以下であり、また、通常 5 μm 以上であり、好ましくは 2 0 μm 以上である。

【 0 0 9 6 】

熱可塑性樹脂フィルムは位相差を有していても、有していなくてもよい。

【 0 0 9 7 】

熱可塑性樹脂フィルムは、例えば、接着剤層を用いて偏光子層 1 0 3 に貼合することができる。

40

【 0 0 9 8 】

[吸収異方性を有する色素を塗布し硬化させてなる偏光子層]

吸収異方性を有する色素を塗布し硬化させてなる偏光子層としては、液晶性を有する重合性の二色性色素を含む組成物または二色性色素と重合性液晶とを含む組成物を基材フィルムに塗布し硬化させて得られる層等の重合性液晶化合物の硬化物を含む偏光子層が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

必要に応じて、基材フィルムを偏光子層から剥離除去してもよい。基材フィルムの材料および厚みは、上述した熱可塑性樹脂フィルムの材料および厚みと同様であってよい。

【 0 1 0 0 】

50

吸収異方性を有する色素を塗布し硬化させてなる偏光子層は、その片面または両面に熱可塑性樹脂フィルムが貼合されている形態で光学積層体に組み込まれてもよい。熱可塑性樹脂フィルムとしては、延伸フィルムまたは延伸層である偏光子層に用い得る熱可塑性樹脂フィルムと同様のものを用いることができる。熱可塑性樹脂フィルムは、例えば、接着剤層を用いて偏光子層に貼合することができる。

【0101】

吸収異方性を有する色素を塗布し硬化させてなる偏光子層の厚みは、通常10 μm以下であり、好ましくは0.5 μm以上8 μm以下であり、より好ましくは1 μm以上5 μm以下である。

【0102】

[第2粘着剤層]

第2粘着剤層104は、偏光子層103と背面板105との間に配置される粘着剤層である。第2粘着剤層は、積層体を構成する粘着剤層の中で、最も背面板に近い位置に配置される粘着剤層であることができる。第2粘着剤層104は、1層であってもよく、または2層以上からなるものであってもよいが、好ましくは1層である。

【0103】

第2粘着剤層104を構成する粘着剤組成物の組成および配合成分、粘着剤組成物のタイプ(活性エネルギー線硬化型や熱硬化型であるか否か等)、粘着剤組成物に配合され得る添加剤、第2粘着剤層の作製方法、第2粘着剤層の厚み、については、上述の第1粘着剤層102の説明において示したものと同一である。

第2粘着剤層104は、粘着剤組成物の組成および配合成分、厚み等において、第1粘着剤層102と同じであってもよいし、異なってもよい。

【0104】

[背面板]

背面板105としては、光を透過可能な板状体や通常の表示装置に用いられる構成要素等を用いることができる。

【0105】

背面板105の厚みは、例えば5 μm以上2,000 μm以下であってよく、好ましくは10 μm以上1,000 μm以下であり、より好ましくは15 μm以上500 μm以下である。

【0106】

背面板105に用いる板状体としては、1層のみから構成されてよく、2層以上から構成されたものであってもよく、前面板101において述べた板状体について例示したものを用いることができる。

【0107】

背面板105に用いる通常の表示装置に用いられる構成要素としては、例えばセパレータ、タッチセンサパネル、有機EL表示素子等が挙げられる。表示装置における構成要素の積層順としては、例えば前面板/円偏光板/セパレータ、前面板/円偏光板/有機EL表示装置、前面板/円偏光板/タッチセンサパネル/有機EL表示素子、前面板/タッチセンサパネル/円偏光板/有機EL表示素子等が挙げられる。

【0108】

(タッチセンサパネル)

タッチセンサパネルとしては、タッチされた位置を検出可能なセンサであれば、検出方式は限定されることはなく、抵抗膜方式、静電容量結合方式、光センサ方式、超音波方式、電磁誘導結合方式、表面弾性波方式等のタッチセンサパネルが例示される。低コストであることから、抵抗膜方式、静電容量結合方式のタッチセンサパネルが好適に用いられる。

【0109】

抵抗膜方式のタッチセンサパネルの一例は、互いに対向配置された一对の基板と、それら一对の基板の間に挟持された絶縁性スペーサーと、各基板の内側の前面に抵抗膜として設けられた透明導電膜と、タッチ位置検知回路とにより構成されている。抵抗膜方式のタッ

10

20

30

40

50

チセンサパネルを設けた画像表示装置においては、前面板の表面がタッチされると、対向する抵抗膜が短絡して、抵抗膜に電流が流れる。タッチ位置検知回路が、このときの電圧の変化を検知し、タッチされた位置が検出される。

【0110】

静電容量結合方式のタッチセンサパネルの一例は、基板と、基板の全面に設けられた位置検出用透明電極と、タッチ位置検知回路とにより構成されている。静電容量結合方式のタッチセンサパネルを設けた画像表示装置においては、前面板の表面がタッチされると、タッチされた点で人体の静電容量を介して透明電極が接地される。タッチ位置検知回路が、透明電極の接地を検知し、タッチされた位置が検出される。

【0111】

タッチセンサパネルの厚みは、例えば5 μm以上2,000 μm以下であってよく、5 μm以上100 μm以下であってもよい。

【0112】

[位相差層]

積層体100は、1層又は2層以上の位相差層をさらに含むことができる。位相差層は通常、偏光子層103と背面板105との間に配置される。位相差層は、第1粘着剤層102、第2粘着剤層104、又はこれらの層以外の粘着剤若しくは接着剤から構成される層(以下、貼合層ともいう)を介して他の層(他の位相差層を含む。)上に積層させることができる。

【0113】

[貼合層]

貼合層は、第1粘着剤層102及び第2粘着剤層104の間に配置される層であり、粘着剤又は接着剤から構成される層である。貼合層を構成する粘着剤は、第1粘着剤層102や第2粘着剤層を構成する粘着剤組成物について例示したものと同一剤であってもよいし、他の粘着剤、例えば(メタ)アクリル系粘着剤、スチレン系粘着剤、シリコン系粘着剤、ゴム系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、エポキシ系共重合体粘着剤等であってもよい。

【0114】

貼合層を構成する接着剤としては、例えば、水系接着剤、活性エネルギー線硬化型接着剤、粘着剤等のうち1または2種以上を組み合わせ形成することができる。水系接着剤としては、例えばポリビニルアルコール系樹脂水溶液、水系二液型ウレタン系エマルジョン接着剤等を挙げることができる。活性エネルギー線硬化型接着剤としては、紫外線等の活性エネルギー線を照射することによって硬化する接着剤であり、例えば重合性化合物および光重合性開始剤を含むもの、光反応性樹脂を含むもの、バインダー樹脂および光反応性架橋剤を含むもの等を挙げることができる。上記重合性化合物としては、光硬化性エポキシ系モノマー、光硬化性アクリル系モノマー、光硬化性ウレタン系モノマー等の光重合性モノマーや、これらモノマーに由来するオリゴマー等を挙げることができる。上記光重合開始剤としては、紫外線等の活性エネルギー線を照射して中性ラジカル、アニオンラジカル、カチオンラジカルといった活性種を発生する物質を含むものを挙げることができる。

【0115】

貼合層の厚みは、例えば1 μm以上であってよく、好ましくは1 μm以上25 μm以下、より好ましくは2 μm以上15 μm以下、さらに好ましくは2.5 μm以上5 μm以下である。

【0116】

図2に示す積層体200は、前面板101、第1粘着剤層102、偏光子層103、貼合層108および背面板105を備え、第1位相差層106、貼合層109、第2位相差層107および第2粘着剤層104をさらに備える。

【0117】

位相差層の例としては、 $\frac{1}{4}$ 板や $\frac{1}{2}$ 板等のポジティブAプレート、およびポジティブCプレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

位相差層は、例えば上述の熱可塑性樹脂フィルムから形成することができる位相差フィルムであってもよいし、重合性液晶化合物を硬化してなる層、すなわち、重合性液晶化合物の硬化物を含む層であってもよいが、好ましくは後者である。

位相差フィルムの厚みは、上述の熱可塑性樹脂フィルムの厚みと同様であってよい。重合性液晶化合物を硬化してなる位相差層の厚みは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $6\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0118】

重合性液晶化合物を硬化してなる位相差層は、重合性液晶化合物を含む組成物を基材フィルムに塗布し硬化させることによって形成することができる。基材フィルムと塗布層との間に配向層が形成されていてもよい。基材フィルムの材料および厚みは、上述した熱可塑性樹脂フィルムの材料および厚みと同様であってよい。

10

重合性液晶化合物を硬化してなる位相差層は、配向層および/または基材フィルムを有する形態で積層体100に組み込まれてもよい。背面板105が、上記組成物が塗布される基材フィルムであってもよい。

【0119】

上述のように、貼合層108は、粘着剤を用いてもよいし、接着剤を用いてもよい。この粘着剤は上述の粘着剤組成物Aであってよい。

接着剤としては、水系接着剤または活性エネルギー線硬化性接着剤を用いることができる。水系接着剤としては、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液からなる接着剤、水系二液型ウレタン系エマルジョン接着剤等が挙げられる。

20

【0120】

活性エネルギー線硬化性接着剤とは、紫外線等の活性エネルギー線を照射することで硬化する接着剤をいい、例えば、重合性化合物および光重合開始剤を含むもの、光反応性樹脂を含むもの、バインダー樹脂および光反応性架橋剤を含むもの等が挙げられる。

重合性化合物としては、光硬化性エポキシ系モノマー、光硬化性(メタ)アクリル系モノマー、光硬化性ウレタン系モノマー等の光重合性モノマーや、光重合性モノマーに由来するオリゴマー等が挙げられる。

光重合開始剤としては、紫外線等の活性エネルギー線の照射により中性ラジカル、アニオンラジカル、カチオンラジカルのような活性種を発生する物質を含むものが挙げられる。重合性化合物および光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性接着剤として、光硬化性エポキシ系モノマーおよび光カチオン重合開始剤を含むものを好ましく用いることができる。

30

【0121】

[積層体の製造方法]

積層体100は、粘着剤層、あるいはさらに接着剤層を介して積層体100を構成する層同士を貼合する工程を含む方法によって製造することができる。粘着剤層や接着剤層を介して層同士を貼合する場合には、密着性を高めるために、貼合面の一方または両方に対して、例えばコロナ処理等の表面活性化処理を施すことが好ましい。

偏光子層103は、熱可塑性樹脂フィルムまたは基材フィルム上に直接形成することが可能であり、この熱可塑性樹脂フィルムまたは基材フィルムは積層体100に組み込まれてもよいし、あるいは、偏光子層103から剥離されて積層体の構成要素とはならなくてもよい。

40

【0122】

<表示装置>

本発明に係る表示装置は、上記本発明に係る積層体100を含む。表示装置は特に限定されず、例えば有機EL表示装置、無機EL表示装置、液晶表示装置、電界発光表示装置等の画像表示装置が挙げられる。表示装置はタッチパネル機能を有していてもよい。光学積層体は、屈曲または折り曲げ等が可能な可撓性を有する表示装置に好適である。

【0123】

50

表示装置において、光学積層体は、前面板を外側（表示素子側とは反対側、すなわち視認側）に向けて表示装置が有する表示素子の視認側に配置される。

【0124】

本発明に係る表示装置は、スマートフォン、タブレット等のモバイル機器、テレビ、デジタルフォトフレーム、電子看板、測定器や計器類、事務用機器、医療機器、電算機器等として用いることができる。本発明に係る表示装置は、前面板表面に映り込む反射像の歪曲が抑制されているため、画面の視認性に優れている。

【0125】

<粘着剤組成物>

本発明に係る粘着剤組成物は、好ましくは上述の粘着剤組成物Aである。本発明に係る粘着剤組成物は、公知の方法により、例えば各成分をミキサー等を用いて一括混合することにより製造することができる。

10

【0126】

<粘着シート>

本発明に係る粘着シートは、好ましくは粘着剤組成物Aから形成された粘着剤層を含む。粘着剤層は、粘着剤組成物を基材上に塗布することにより形成することができる。粘着剤組成物として活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を用いた場合は、形成された粘着剤層に、活性エネルギー線を照射することにより所望の硬化度を有する硬化物とすることができる。粘着剤組成物として熱硬化型粘着剤組成物を用いた場合には、形成された粘着剤層に、加熱処理（及び養生）を施すことにより所望の硬化度を有する硬化物とすることができる。

20

【0127】

基材は離型処理が施された剥離フィルムであってよい。粘着シートは、離型フィルム上に粘着剤からなる層をシート状に形成しておき、その粘着剤層上にさらに別の剥離フィルムを貼合することにより作製することができる。

【0128】

本発明に係る粘着シートの粘着層は、優れた耐熱性を有する。粘着剤層の形成に用いられる粘着剤組成物により形成される、厚さ200 μmの基準粘着剤層の温度25 °Cでのせん断復元率をR₀ [%]とすると、好ましくは下記の関係式(4)：

$$5 \leq R_0 \leq 50 \quad (4)$$

30

を満たし、より好ましくは下記の関係式(4a)：

$$10 \leq R_0 \leq 45 \quad (4a)$$

を満たす。

【0129】

上記関係式を満たす粘着剤組成物を用いることにより、耐熱再剥離性及び耐湿熱再剥離性に優れた粘着シートを作製することができる。

【0130】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【実施例】

40

【0131】

[熱硬化型粘着剤組成物を用いた粘着シート]

[1]粘着シートA11の製造

(1)(メタ)アクリル系ポリマーの調製

アクリル酸n-ブチル54質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル45質量部およびアクリル酸4-ヒドロキシブチル1質量部を共重合させて、(メタ)アクリル系ポリマーを調製した。この(メタ)アクリル系ポリマーの分子量を後述する方法で測定したところ、重量平均分子量(M_w)は80万であった。

【0132】

(2)粘着剤組成物の調製

50

上記工程で得られた(メタ)アクリル系ポリマー100質量部(固形分換算値;以下同じ)と、熱架橋剤としてのトリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネート(綜研化学社製、製品名「TD-75」)0.25質量部、およびシランカップリング剤としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、製品名「KBM403」)0.2質量部とを混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着剤組成物の塗布溶液を得た。(メタ)アクリル系ポリマーを100質量部(固形分換算値)とした場合の粘着剤組成物の各配合(固形分換算値)を表1に示す。なお、表1に記載の略号等は以下を表す。

BA:アクリル酸n-ブチル

2EHA:アクリル酸2-エチルヘキシル

4HBA:アクリル酸4-ヒドロキシブチル

【0133】

(3)粘着シートA11の製造

得られた粘着剤組成物の塗布溶液を、軽セパレータ(リンテック社製、製品名「SP-PET752150」)の剥離処理面に、ナイフコータで塗布した。そして、塗布層に対し、90°で1分間加熱処理して塗布層を形成した。次いで、上記で得られた軽セパレータ上の塗布層と、重セパレータ(リンテック社製、製品名「SP-PET382120」)とを、当該セパレータの剥離処理面が塗布層に接触するように貼合し、23°C、50%RHの条件下で7日間養生することにより、厚さ25μmの粘着剤層を有する粘着シートA11、すなわち、軽セパレータ/粘着剤層(厚さ:25μm)/重セパレータの構成からなる粘着シートA11を作製した。粘着シートA11の粘着剤層を粘着剤層A11とする。粘着シートA11について、測定されたせん断復元率を表1に示す。なお、粘着剤層A11の厚さ及びせん断復元率は、後述する方法で測定した値である。

【0134】

[2]粘着シートA12~A16の製造

(1)(メタ)アクリル系ポリマーの調製

(メタ)アクリル系ポリマーを構成する各モノマーの割合を表1に示すように調製し、粘着シートA11の製造工程と同様にして、表1に示す重量平均分子量(Mw)の(メタ)アクリル系ポリマーを調製した。

【0135】

(2)粘着剤組成物の調製

上記工程で得られた(メタ)アクリル系ポリマー100質量部と、熱架橋剤としてのトリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネート(綜研化学社製、製品名「TD-75」)と、シランカップリング剤としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、製品名「KBM403」)とを表1に示す配合割合で混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着剤組成物の塗布溶液を得た。

【0136】

(3)粘着シートA12~A16の製造

得られた粘着剤組成物の塗布溶液を用いて、粘着シートA11の製造工程と同様にして、粘着シートA12~A16を作製した。粘着シートA12~A16の粘着剤層を粘着剤層A12~A16とする。粘着シートA12~A16について、後述する方法で測定した粘着剤層A12~A16の厚さ及びせん断復元率を表1に示す。

【0137】

10

20

30

40

50

【表 1】

粘着シート	粘着剤組成物						粘着剤層	
	(メタ)アクリル系ポリマー				熱架橋剤 (TD-75)	SC剤 (KBM403)	厚み (μm)	せん断 復元率(%)
	BA	2EHA	4HBA	重量平均分子量Mw				
A11	54	45	1	80万	0.25	0.2	25	33
A12	54	45	1	120万	0.15	0.2	25	30
A13	54	45	1	80万	0.4	0.2	25	38
A14	52	45	3	80万	0.25	0.2	25	39
A15	45	45	10	15万	0.05	0.2	25	2
A16	45	45	10	180万	1	0.2	25	60

10

【0138】

[活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を用いた粘着シート]

[1] 粘着シートA21の製造

(1) (メタ)アクリル系ポリマーA21の調製

【0139】

窒素ガスが還流して温度調節が容易になるよう、冷却装置を設置した1Lの反応器に2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)モノマー97.9質量%、ブチルアクリレート(BA)モノマー2質量%からなるモノマー混合物を投入した後、酸素を除去するため、窒素ガスを1時間還流した後、80に維持した。上記モノマー混合物を均一に混合した後、光重合開始剤ベンジルジメチルケタール(I-651)0.05質量%と1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン(I-184)0.05質量%とを投入した。次いで攪拌しながら、UVランプ(10mW)を照射して重量平均分子量(Mw)46万の(メタ)アクリル系ポリマーA21を製造した。

20

【0140】

アクリル系ポリマーA21の各モノマー及び各成分の割合を表2に示す。なお、表2に記載の略号等は以下を表す。

【0141】

2-EHA:2-エチルヘキシルアクリレート(東京化成工業株式会社, 日本)、

BA:ブチルアクリレート(東京化成工業株式会社, 日本)、

2-HEA:2-ヒドロキシエチルアクリレート(東京化成工業株式会社, 日本)、

LA:ラウリルアクリレート(東京化成工業株式会社, 日本)、

I-651:ベンジルジメチルケタール(光重合開始剤, BASF, 米国)、

I-184:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(光重合開始剤, BASF, 米国)。

30

【0142】

(2) 粘着剤組成物の調製

上記工程で得られた(メタ)アクリル系ポリマー95質量%(固形分換算値; 以下同じ)と、添加剤として、イソデシルアクリレート(IDA, Miwon specialty chemical, 韓国)1質量%及び脂肪族単官能ウレタンアクリレート(MU9001, Miramer MU9001, Miwon specialty chemical, 韓国)3質量%と、光重合開始剤として、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(TPO, 東京化成工業株式会社, 日本)0.5質量%及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(I-184, BASF, 米国)0.5質量%とを混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着剤組成物の塗布溶液を得た。粘着剤組成物の各配合(固形分換算値)を表3に示す。なお、表3に記載の略号等は以下を表す。

40

【0143】

IDA:イソデシルアクリレート(Miwon specialty chemical, 韓国)

MU9001:脂肪族単官能ウレタンアクリレート(Miramer MU9001, Miwon specialty chemical, 韓国)

TPO:ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(東京化成工業株式会社, 日本)

50

I - 184 : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASF, 米国)

【0144】

(3) 粘着シートA21の製造

得られた粘着剤組成物の塗布溶液を、軽セパレータ(ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚み38μm)の離型処理面に、ナイフコートで塗布した。次いで、上記で得られた系セパレータ上の塗布層と、重セパレータ(ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚み38μm)とを、当該セパレータの離型処理面が塗布層に接触するように貼合し、UV照射を行い、厚さ25μmの粘着剤層を有する粘着シートA21、すなわち軽セパレータ/粘着剤層(厚さ:25μm)/重セパレータの構成からなる粘着シートA21を作製した。粘着シートA21の粘着剤層を粘着剤層A21とする。粘着シートA21について、測定されたせん断復元率を表3に示す。なお、粘着剤層A21の厚さ及びせん断復元率は、後述する方法で測定した値である。

10

【0145】

[2] 粘着シートA22, A23の製造

(1) (メタ)アクリル系ポリマーA22, A23の調製

(メタ)アクリル系ポリマーを構成する各モノマーの割合を表2に示すように調製し、粘着シートA21の製造工程と同様にして、表2に示す重量平均分子量(Mw)の(メタ)アクリル系ポリマーA22, A23を調製した。

【0146】

(2) 粘着剤組成物の調製

上記工程で得られた(メタ)アクリル系ポリマーと、添加剤とを表3に示す配合割合で混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着剤組成物の塗布溶液を得た。

20

【0147】

(3) 粘着剤シートA22, A23の製造

得られた粘着剤組成物の塗布溶液を用いて、粘着シートA21の製造工程と同様にして、粘着シートA22, A23を作製した。粘着シートA22, A23の粘着剤層を粘着剤層A22, A23とする。粘着シートA22, A23について、後述する方法で測定した粘着剤層A22, A23の厚さ及びせん断復元率を表3に示す。

【0148】

【表2】

30

(メタ)アクリル系ポリマー	組成(質量%)						重量平均分子量 Mw
	2-EHA	BA	2-HEA	LA	I-651	I-184	
A21	97.9	2	-	-	0.05	0.05	46万
A22	90.4	3	0.5	6	0.05	0.05	40万
A23	48.4	34	0.5	17	0.05	0.05	65万

【0149】

【表3】

40

粘着シート	粘着剤組成物										粘着剤層	
	(メタ)アクリル系ポリマー		添加剤				光重合開始剤				厚み (μm)	せん断復元率 (%)
	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)		
A21	A21	95	IDA	1	MU9001	3	TPO	0.5	I-184	0.5	25	45
A22	A22	95	IDA	2	MU9001	2	TPO	0.5	I-184	0.5	25	25
A23	A23	97	IDA	1	MU9001	1	TPO	0.5	I-184	0.5	25	10

【0150】

< 重量平均分子量 (Mw) の測定 >

(メタ)アクリル系ポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、ポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) として、移動相にテトラヒドロフランを用い、下記のサイズエクスクルージョンクロマトグラフィー (SEC) により求めた。

50

測定する（メタ）アクリル系ポリマーを約 0.05 質量%の濃度でテトラヒドロフランに溶解させ、SEC に 10 μ L 注入した。移動相は、1.0 mL / 分の流量で流した。カラムとして、PLGel MIXED-B（ポリマーラボラトリーズ製）を用いた。検出器には UV-VIS 検出器（商品名：Agilent GPC）を用いた。

【0151】

<層の厚み>

接触式膜厚測定装置（株式会社ニコン製「MS-5C」）を用いて測定した。

ただし、偏光子層および配向膜については、レーザー顕微鏡（オリンパス株式会社製「OLS3000」）を用いて測定した。

【0152】

<せん断復元率>

せん断復元率は、粘弾性測定装置（MCR-301、Anton Paar 社）を使用して測定した。粘着シートを幅 20 mm \times 長さ 20 mm に裁断して、剥離フィルムを剥がし、厚みが 200 μ m となるように 8 枚積層してガラス板に接合した。測定チップと接着した状態で 25 の温度で Normal force 1 N、Torque 1200 μ Nm の条件下にて測定を行い、1200 秒におけるせん断変形量を測定した後、Torque 0 μ Nm の条件に変更して測定を継続して、1206 秒におけるせん断変形量を測定した。これらの測定値に基づいて、せん断復元率 R_0 は以下の式から算出した。

$$R_0 = (1200 \text{ 秒せん断変形量} - 1206 \text{ 秒せん断変形量}) / 1200 \text{ 秒せん断変形量} \times 100 [\%]$$

【0153】

[前面板(ウィンドウフィルム)]

前面板として、片面にハードコート層（厚み 10 μ m）を有するポリイミドフィルム（厚み 50 μ m）を用意した。

【0154】

[偏光子層]

1. 以下の材料を準備した。

1) 厚み 25 μ m の TAC フィルム。

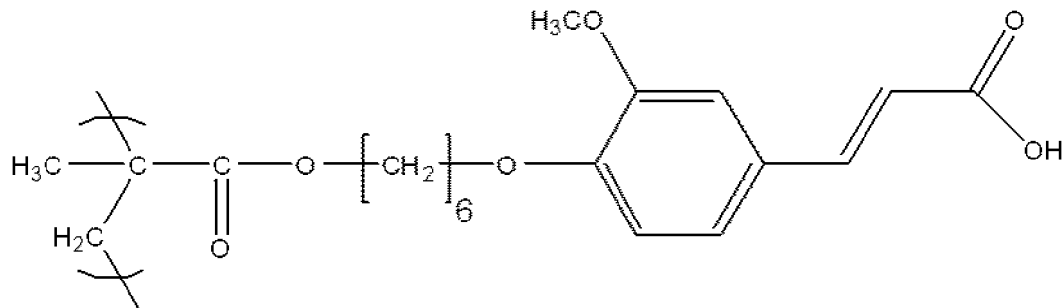
【0155】

2) 配向膜形成用組成物。

<ポリマー 1>

以下の構造単位からなる光反応性基を有するポリマー 1 を準備した。

【0156】



【0157】

ポリマー 1 を濃度 5 質量%でシクロペンタノンに溶解した溶液を配向膜形成用組成物 [以下、組成物 (D-1) ともいう] として用いた。

【0158】

3) 偏光子層形成用組成物

<重合性液晶化合物>

重合性液晶化合物は、式 (1-1) で表される重合性液晶化合物 [以下、化合物 (1-1

10

20

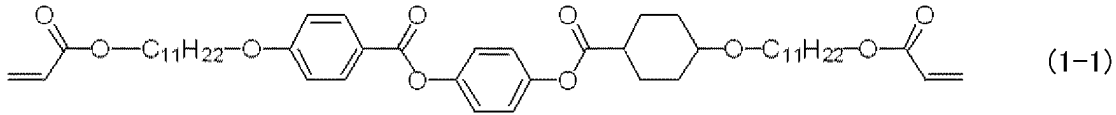
30

40

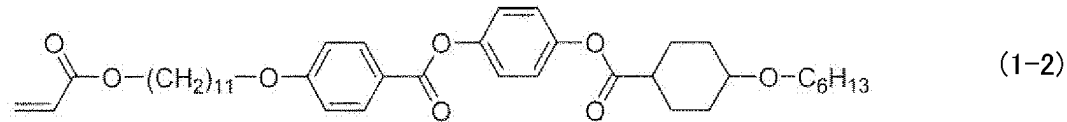
50

ともいう]と式(1-2)で表される重合性液晶化合物[以下、化合物(1-2)ともいう]とを用いた。

【0159】



【0160】



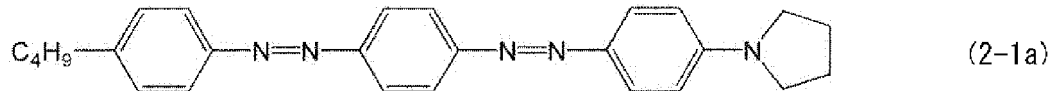
【0161】

化合物(1-1)および化合物(1-2)は、Lub et al. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas、115、321-328(1996)記載の方法により合成した。

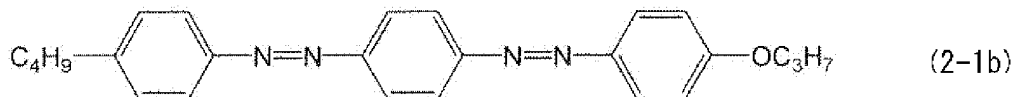
【0162】

<二色性色素>

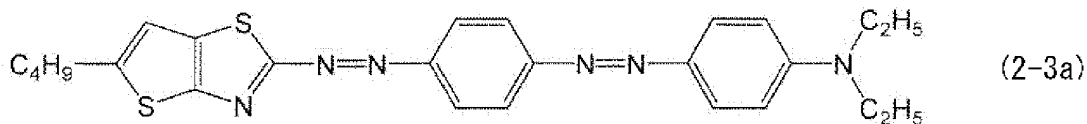
二色性色素には、下記式(2-1a)、(2-1b)、(2-3a)で示される特開2013-101328号公報の実施例に記載のアゾ色素を用いた。



【0163】



【0164】



【0165】

偏光子層形成用組成物[以下、組成物(A-1)ともいう]は、化合物(1-1)75質量部、化合物(1-2)25質量部、二色性染料としての上記式(2-1a)、(2-1b)、(2-3a)で示されるアゾ色素各2.5質量部、重合開始剤としての2-ジメチルアミノ-2-ベンジル-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン(Irgacure 369、BASFジャパン社製)6質量部、およびレベリング剤としてのポリアクリレート化合物(BYK-361N、BYK-Chemie社製)1.2質量部を、溶剤のトルエン400質量部に混合し、得られた混合物を80℃で1時間攪拌することにより調製した。

【0166】

4)保護層(OC層)形成用組成物

保護層(OC層)形成用組成物[以下、組成物(E-1)ともいう]は、水:100質量部、ポリビニルアルコール樹脂粉末((株)クラレ製、平均重合度18000、商品名:

10

20

30

40

50

KL-318) : 3質量部、ポリアミドエポキシ樹脂(架橋剤、住化ケムテックス(株)製、商品名:SR650(30)) : 1.5質量部を混合することにより調製した。

【0167】

2. 作製方法

1) 以下のようにしてTACフィルム側に配向膜形成用組成物をコーティングした。

まずTACフィルム側にコロナ処理を1回施した。コロナ処理の条件は、出力0.3kW、処理速度3m/分とした。その後、該TAC上に、上述の通り得られた組成物(D-1)をバーコート法により塗布し、80の乾燥オープン中で1分間加熱乾燥した。得られた乾燥被膜に偏光UV照射処理を施して第1配向膜(AL1)を形成した。偏光UV処理は、UV照射装置(SPOT CURE SP-7;ウシオ電機株式会社製)から照射される光を、ワイヤグリッド(UIS-27132##、ウシオ電機株式会社製)を透過させて、波長365nmで測定した積算光量が100mJ/cm²である条件で行った。第1配向膜(AL1)の厚みは100nmであった。

10

【0168】

2) 以下のようにして配向膜側に偏光子層形成用組成物をコーティングした。

まず形成した第1配向膜(AL1)上に、組成物(A-1)をバーコート法により塗布し、120の乾燥オープンにて1分間加熱乾燥した後、室温まで冷却した。上記UV照射装置を用いて、積算光量1200mJ/cm²(365nm基準)で紫外線を、乾燥被膜に照射することにより、偏光子層(pol)を形成した。得られた偏光子層(pol)の厚みをレーザー顕微鏡(オリンパス株式会社製OLS3000)により測定したところ、1.8μmであった。このようにして「TAC/AL1/pol」からなる積層体を得た。

20

【0169】

3) 以下のようにして偏光子層側に保護層(OC層)形成用組成物をコーティングした。形成した偏光子層(pol)上に、組成物(E-1)をバーコート法により塗布し、乾燥後の厚みが1.0μmとなるように塗工し、温度80で3分間乾燥した。このようにして「TACフィルム/cPL(AL1+pol+保護層)」からなる積層体を得た。

【0170】

[位相差層]

1. 材料準備

以下の材料を準備した。

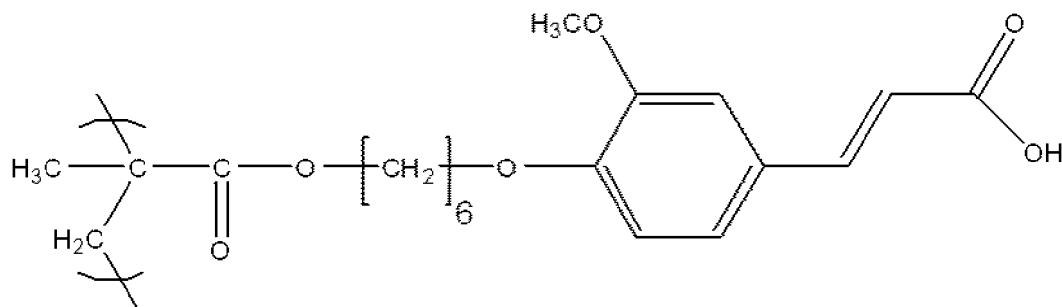
1) 厚み100μmのPETフィルム。

【0171】

2) 配向膜形成用組成物。

<ポリマー1>

以下の構造単位からなる光反応性基を有するポリマー1を準備した。



40

【0172】

ポリマー1を濃度5質量%で、シクロペンタノンに溶解した溶液を配向膜形成用組成物[以下、組成物(D-1)ともいう]として用いた。

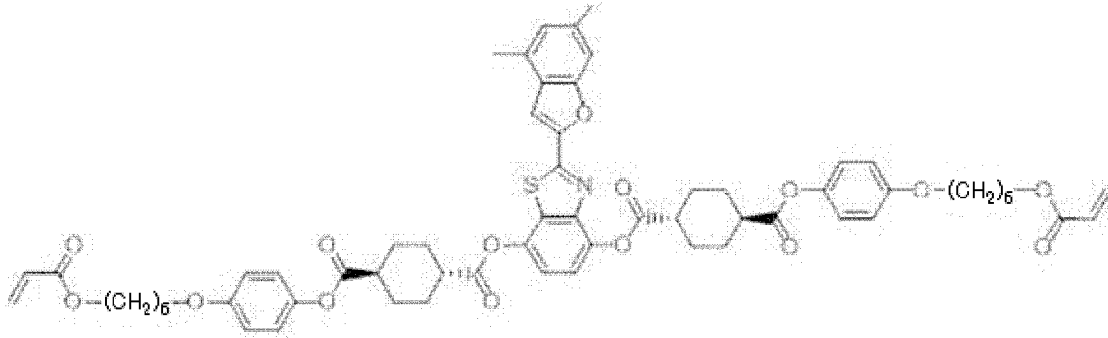
【0173】

50

3) 位相差層形成用組成物

下記に示す各成分を混合し、得られた混合物を 80 で 1 時間攪拌することにより、組成物 (B - 1) を得た。

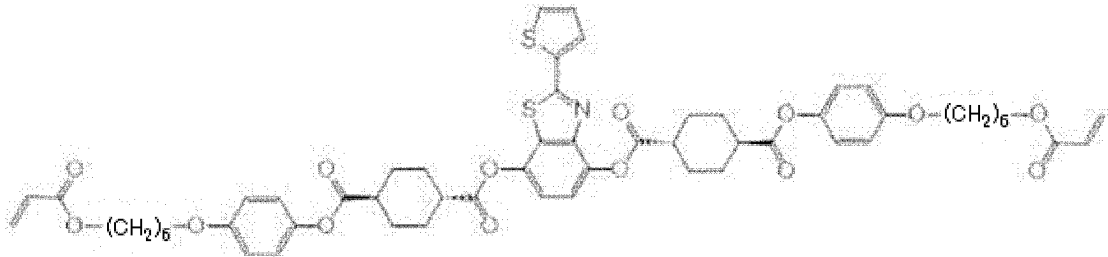
下記式で示される化合物 b - 1 : 80 質量部



10

【0174】

下記式で示される化合物 b - 2 : 20 質量部



20

【0175】

重合開始剤 (Irgacure 369、2 - ジメチルアミノ - 2 - ベンジル - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタン - 1 - オン、BASF ジャパン社製) : 6 質量部

レベリング剤 (BYK - 361N、ポリアクリレート化合物、BYK - Chemie 社製) : 0.1 質量部

溶剤 (シクロペンタノン) : 400 質量部

30

【0176】

2. 作製方法

1) 以下のようにして PET フィルムに配向膜形成用組成物をコーティングした。

基材として厚み 100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) を準備し、該フィルム上に組成物 (D - 1) をバーコート法により塗布し、80 の乾燥オーブン中で 1 分間加熱乾燥した。得られた乾燥被膜に偏光 UV 照射処理を施して第 2 配向膜 (AL2) を形成した。偏光 UV 処理は、上記 UV 照射装置を用いて、波長 365 nm で測定した積算光量が 100 mJ / cm² である条件で行った。また、偏光 UV の偏光方向は偏光子層の吸収軸に対して 45° となるように行った。このようにして「基材 (PET) / 第 2 配向膜 (AL2)」からなる積層体を得た。

40

【0177】

2) 以下のようにして PET フィルムの配向膜側に位相差層形成用組成物をコーティングした。

こうして得られた第 1 基材の第 2 配向膜 (AL2) 上に、組成物 (B - 1) をバーコート法により塗布し、120 の乾燥オーブンで 1 分間加熱乾燥した後、室温まで冷却した。得られた乾燥被膜に、上記 UV 照射装置を用いて、積算光量 1000 mJ / cm² (365 nm 基準) の紫外線を照射することにより、位相差層を形成した。得られた位相差層の厚みをレーザー顕微鏡 (オリンパス株式会社製 OLS 3000) により測定したところ、

50

2.0 μmであった。位相差層は、面内方向に 1/4 の位相差値を示す 1/4 板 (QWP) であった。このようにして「基材 (PET) / AL2 / QWP」からなる積層体を得た。

【0178】

[共通粘着シート]

1) アクリル樹脂の重合

下記成分を、窒素雰囲気下で攪拌しながら 55℃ で反応させることによりアクリル樹脂を得た。

アクリル酸ブチル：70質量部

アクリル酸メチル：20質量部

アクリル酸：2.0質量部

ラジカル重合開始剤 (2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)：0.2質量部

【0179】

2) 粘着剤組成物の調液

下記成分を混合し、粘着剤組成物を得た。

アクリル樹脂：100質量部

架橋剤 (東ソー株式会社製「コロネットL」)：1.0質量部

シランカップリング剤 (信越シリコン株式会社製「X-12-981」)：0.5質量部

全体固形分濃度が10質量%になるように酢酸エチルを添加して、粘着剤組成物を得た。

【0180】

3) 粘着シートの製造

得られた粘着剤組成物を離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム (重セパレータ、厚み38 μm) の離型処理面に、アプリケーションャーを利用して乾燥後の厚みが5 μmになるように塗布した。塗布層を100℃で1分間乾燥して、粘着剤層を備えるフィルムを得た。その後、粘着剤層の露出面上に、離型処理された別のポリエチレンテレフタレートフィルム (軽セパレータ、厚み38 μm) を貼合した。その後、温度23℃、相対湿度50%RHの条件で7日間養生させ、軽セパレータ/共通粘着剤層/重セパレータを得た。

【0181】

[実施例1]

図4(a)~(e)に示す手順で積層体を製造した。まず、上述の偏光子層を含む積層体410 [TACフィルム301/cPL(AL1+pol)302/OC層303]と上述の共通粘着シート420 (軽セパレータ304/共通粘着剤層305/重セパレータ306)とを準備した (図4(a))。偏光子層を含む積層体410のOC層303側と、共通粘着シート420の軽セパレータ304を剥離した面とにコロナ処理 (出力0.3KW、速度3m/分) を施した後、貼合し、積層体a430を得た。上述の位相差層440 [基材(PET)308/AL2/QWP307]を準備した。(図4(b))。

【0182】

次に位相差層440のQWP307側と、積層体a430の重セパレータ306とを剥離した面にコロナ処理 (出力0.3KW、速度3m/分) を施した後、貼合し、積層体b450を得た。その後、粘着シート460 (軽セパレータ309/粘着剤層310/重セパレータ311)として上述で作製した粘着シートA11を準備した (図4(c))。粘着シート460の粘着剤層310は第2粘着剤層に相当する。

【0183】

積層体b450の基材(PET)308を剥離した面と、粘着シート460の軽セパレータ309を剥離した面とにコロナ処理 (出力0.3KW、速度3m/分) を施した後、貼合し、積層体c470を得た。さらに、粘着シート490 (軽セパレータ314/粘着剤層315/重セパレータ316)として上述で作製した粘着シートA12を準備し、軽セパレータ314を剥離した面と、上述の前面板480 (ポリイミドフィルム313/ハードコート層312)のポリイミドフィルム313側とにコロナ処理 (出力0.3KW、速度3m/分) を施した後、貼合し、積層体d500を得た (図4(d))。粘着シート490の粘着剤層315は第1粘着剤層に相当する。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 4 】

積層体 d 5 0 0 の重セパレータ 3 1 6 を剥離した面と、積層体 c 4 7 0 の T A C 3 0 1 側にコロナ処理（出力 0 . 3 K W、速度 3 m / 分）を施した後、貼合し、実施例 1 の積層体 3 0 0 を得た（図 4（e））。実施例 1 の積層体について、後述の方法により常温屈曲性及び常温粘着耐久性の評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 8 5 】

[実施例 2 ~ 6 , 比較例 1 , 2]

実施例 1 において、粘着シート A 1 2 , A 1 1 を用いたことに代えて、表 4 に示す粘着剤層を有する粘着シートを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 6 , 比較例 1 , 2 の積層体を作製した。実施例 2 ~ 6 , 比較例 1 , 2 の積層体について、後述の方法

10

【 0 1 8 6 】

< 常温屈曲性 >

各実施例及び各比較例で得られた積層体について、屈曲装置（Science Town 社製、S T S - V R T - 5 0 0）を用いて、常温屈曲性を確認する評価試験を行った。重セパレータ 3 1 1 を剥離して、厚み 1 0 0 μ m の P E T フィルムに貼合し、積層体を得た。P E T フィルムは背面板に相当する。図 3 は、本評価試験の方法を模式的に示す図である。図 3 に示すように、個別に移動可能な二つの載置台 5 0 1 , 5 0 2 を、間隙 C が 6 . 0 m m（3 R）となるように配置し、間隙 C の中心に幅方向の中心が位置するようにし、かつ、ハードコート層 3 1 2 が下側に位置するようにして積層体を固定して配置した（図 3（a））。そして、二つの載置台 5 0 1 , 5 0 2 を位置 P 1 および位置 P 2 を回転軸の中心として上方に 9 0 度回転させて、載置台の間隙 C に対応する積層体の領域に曲げの力（前面板 4 8 0 を外側にした曲げの力）を付加した（図 3（b））。その後、二つの載置台 5 0 1 , 5 0 2 を元の位置に戻した（図 3（a））。以上の一連の操作を完了して、曲げの力の付加回数を 1 回とカウントした。これを、温度 2 5 ° C において繰返し行った後、積層体の載置台 5 0 1 , 5 0 2 の間隙 C に対応する領域における粘着剤層中の気泡の発生の有無を確認した。載置台 5 0 1 , 5 0 2 の移動速度、曲げの力の付加のペースは、いずれの積層体に対する評価試験においても同一の条件とした。「粘着剤抜け」とは、粘着剤層が積層体の端部からはみ出すことを意味する。

20

A : 曲げの力の付加回数が 1 0 万に達しても気泡が発生しなかった。

30

B : 曲げの力の付加回数が 5 万以上 1 0 万未満で気泡が発生した。

C : 曲げの力の付加回数が 2 万以上 5 万未満で気泡が発生した。

D : 曲げの力の付加回数が 1 万以上 2 万未満で気泡が発生した。

E : 曲げの力の付加回数が 1 万未満で気泡 / 粘着剤抜けが発生した。

【 0 1 8 7 】

< 常温粘着耐久性 >

各実施例及び各比較例で得られた積層体を幅 1 0 0 m m × 長さ 1 0 0 m m にカッティングした。重セパレータ 3 1 1 を剥がして、無アルカリガラスに貼合した。オートクレーブ（5 0 ° C、5 気圧）中で約 2 0 分圧着処理し、恒温恒湿条件（2 3 ° C、5 0 % R H）で 4 時間保持した。2 5 ° C のオープンにサンプルを入れて、2 5 0 時間後、浮き、剥がれ、気泡の有無を判断した。なお、貼合された積層体において、無アルカリガラスが背面板に相当する。

40

○ : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化がほとんどみられない。

△ : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化がやや目立つ。

x : 浮き、剥れ、発泡等の外観変化が顕著に認められる。

【 0 1 8 8 】

50

【表 4】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
第 1 粘着剤層	粘着シートの種類	A12	A12	A12	A12	A22	A23	A16	A22
	せん断復元率 R ₀ 1 (%)	30	30	30	30	25	10	60	25
第 2 粘着剤層	粘着シートの種類	A11	A12	A13	A14	A21	A21	A15	A23
	せん断復元率 R ₀ 2 (%)	33	30	38	39	45	45	2	10
評価	常温屈曲性	A	C	A	B	B	B	E	E
	常温粘着耐久性	○	○	○	○	○	○	×	×

10

【 0 1 8 9 】

実施例 1 ~ 6 は、「R₀1 R₀2」の関係を満たし、第 1 粘着剤層及び第 2 粘着剤層の厚さは同じであることから、「R₁ R₂」の関係を満たすものと判断することができる。一方、比較例 1, 2 は、「R₀1 > R₀2」の関係であり、第 1 粘着剤層及び第 2 粘着剤層の厚さは同じであることから、「R₁ > R₂」の関係であるものと判断することができる。

【符号の説明】

【 0 1 9 0 】

1 0 0 , 2 0 0 積層体、1 0 1 前面板、1 0 2 第 1 粘着剤層、1 0 3 偏光子層、1 0 4 第 2 粘着剤層、1 0 5 背面板、1 0 6 第 1 位相差層、1 0 7 第 2 位相差層、1 0 8 , 1 0 9 貼合層、5 0 1 , 5 0 2 ステージ。

20

30

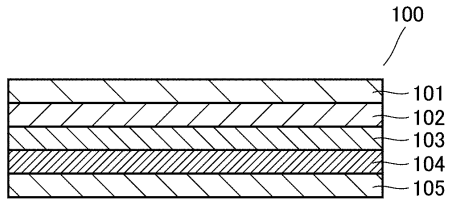
40

50

【 図面 】

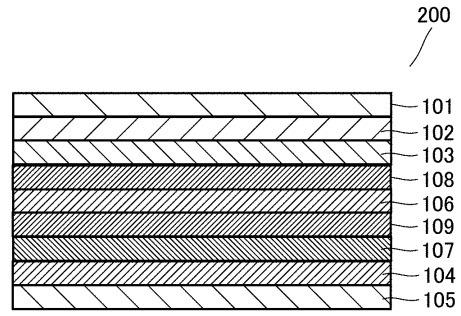
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

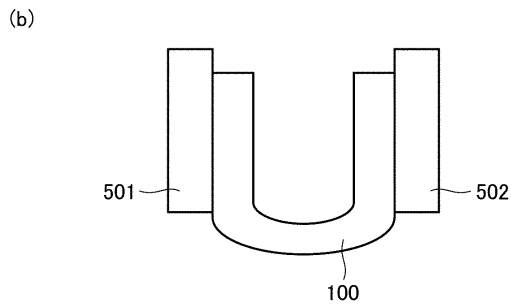
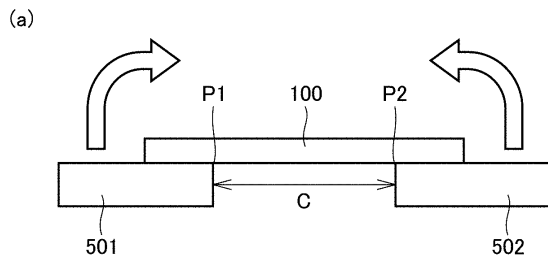
図2



10

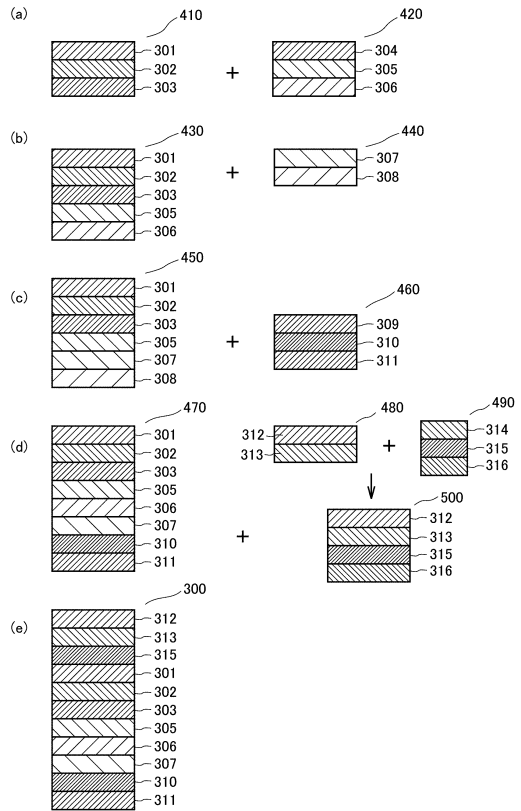
【 図 3 】

図3



【 図 4 】

図4



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

G 0 6 F **3/041(2006.01)**
G 0 9 F **9/00 (2006.01)**
G 0 9 F **9/30 (2006.01)**

F I

G 0 6 F 3/041 4 9 5
G 0 6 F 3/041 6 4 0
G 0 9 F 9/00 3 1 3
G 0 9 F 9/00 3 6 6 A
G 0 9 F 9/30 3 0 8 Z

審判官 井口 猶二

関根 洋之

(56)参考文献

特開 2 0 1 6 - 1 5 1 5 8 0 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 3 9 0 6 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 2 0 1 2 0 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 2 0 0 4 6 3 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 2 1 8 5 1 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 3 4 1 4 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

G02B 5/30