

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年11月14日(14.11.2019)



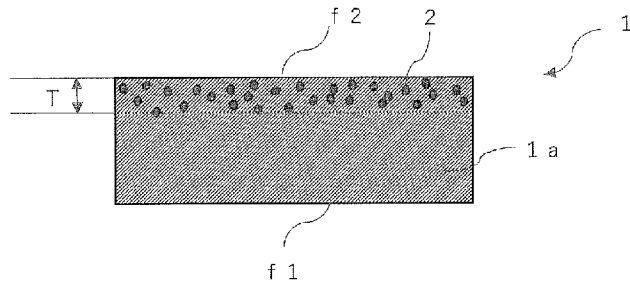
(10) 国際公開番号

WO 2019/216096 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/38 (2018.01) *C09J 201/00* (2006.01)
C09J 7/20 (2018.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/015629
- (22) 国際出願日: 2019年4月10日(10.04.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2018-092443 2018年5月11日(11.05.2018) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 形見 普史 (KATAMI, Hirofumi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1
- 番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
 野中 崇弘 (NONAKA, Takahiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: ADHESIVE LAYER, METHOD FOR PRODUCING SAME, ADHESIVE SHEET, ADHESIVE LAYER-ATTACHED OPTICAL FILM, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 粘着剤層、その製造方法、粘着シート、粘着剤層付光学フィルムおよび画像表示装置



(57) Abstract: Provided is an adhesive layer having a first face and a second face which is on the reverse side from the first face, wherein an adhesive composition containing a base polymer forms the base of the entire adhesive layer, the first face has a first refractive index based on the adhesive composition, and the second face has a second refractive index lower than the first refractive index of the first face. This adhesive layer is capable of effectively suppressing internal reflection and has good adhesion even when applied to an optical member having a low refractive index, such as an antireflection film, a light diffusion film, a prism film, a light guide film, a lens film, or a Fresnel lens, lenticular lens, or microlens film.

(57) 要約: 本発明の粘着剤層は、第1面および前記第1面の反対側に第2面を有する粘着剤層であって、前記粘着剤層は、ベースポリマーを含有する粘着剤組成物によって粘着剤層全体の基盤を形成しており、前記第1面は前記粘着剤組成物に基づく第1屈折率を有し、一方、前記第2面の第2屈折率は前記第1面の第1屈折率よりも低い。本発明の粘着剤層は、反射防止フィルム、光拡散フィルム、プリズムフィルム、導光フィルム、レンズフィルム、フレネルレンズやレンチキュラーレンズ又はマイクロレンズフィルム等の屈折率の低い光学部材に適用する場合においても、内部反射を効果的に抑制することができ、かつ密着性が良好である。



WO 2019/216096 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

粘着剤層、その製造方法、粘着シート、粘着剤層付光学フィルムおよび画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤層およびその製造方法に関する。また本発明は、前記粘着剤層を有する粘着シートおよび粘着剤層付光学フィルムに関する。さらに本発明はこれらを用いた画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 例えば液晶表示装置又は有機EL表示装置のような表示装置は、偏光フィルム、位相差フィルム、カバーガラス等の透明カバー部材、その他種々の光学フィルムを、他の光学フィルムに接合するために粘着剤組成物を使用する。このように、2つの光学フィルムの中に粘着剤層が配置することにより、当該2つの光学フィルムを有する光学フィルム積層体が形成される。このような構成の光学フィルム積層体は、表示装置において、例えば、光学フィルムの側が視認側となるように配置される。この構成において、視認側の光学フィルムから外光が入射したとき、入射光が粘着剤層と非視認側の光学フィルムとの界面で反射して視認側に戻る、という問題がある。この問題は、外光の入射角が浅いとき、特に顕著になる。

[0003] 一方、画像表示装置のバックライトユニットには、例えば、(メタ)アクリル系ポリマーをベースポリマーとして、かつ光拡散性微粒子を含む光拡散粘着剤組成物を用いることが提案示されている(特許文献1)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-224964号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 上記のような問題は、粘着剤層と被着体の屈折率差によって生じると考えられる。例えば、粘着剤層とフッ素系樹脂、ポリシロキサン、低屈折無機粒子、多孔質材料、中空材料等の低屈折率の材料を用いた光学部材（例えば、反射防止フィルム、光拡散フィルム、導光フィルム、プリズムフィルム、レンズフィルム、フレネルレンズやレンチキュラーレンズ又はマイクロレンズフィルム）の間では界面における入射光の内部反射の影響により視認性に問題が生じる。当該問題は粘着剤層に比べて光学フィルムの屈折率が低いことに起因すると考えられるため、屈折率の低い粘着剤層を用いることで前記問題を解消することが考えられる。例えば、アクリル系粘着剤により屈折率の低い粘着剤層を形成する方法としては、ベースポリマーである一般的なアクリル系ポリマー（屈折率は通常1.47～1.52）に、モノマー単位としてフルオロアルキルアクリレート（屈折率1.38前後）を用いることが考えられる。しかし、前記フルオロアルキルアクリレートをモノマー単位として含有するベースポリマーを用いている屈折率の低い粘着剤層は、表面張力が高く密着性を確保することが難しい。このように、粘着剤層の密着性を確保しながら、低屈折率（例えば、屈折率1.40以下）の粘着剤層を作成するのは、極めて困難であった。
- [0006] 一方、特許文献1の光拡散粘着剤組成物から形成された粘着剤層は、光拡散機能を有しているが、粘着剤層の全範囲において光拡散性微粒子が分散しているため光学フィルム等との密着性を十分に確保することが困難である。
- [0007] 本発明は、反射防止フィルム、光拡散フィルム、レンズフィルム、フレネルレンズやレンチキュラーレンズ又はマイクロレンズフィルム等の屈折率の低い光学部材に適用する場合においても、内部反射を効果的に抑制することができ、かつ密着性の良好な粘着剤層およびその製造方法を提供することを目的とする。
- [0008] また本発明は、前記粘着剤層を有する粘着シートを提供すること、さらには当該粘着剤層を有する粘着剤層付光学フィルムを提供すること、さらに本

発明は前記粘着剤層または粘着剤層付光学フィルムを有する画像表示装置を提供すること、を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記に示す粘着剤層等を見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明は、第1面および前記第1面の反対側に第2面を有する粘着剤層であって、

前記粘着剤層は、ベースポリマーを含有する粘着剤組成物によって粘着剤層全体の基盤を形成しており、

前記第1面は前記粘着剤組成物に基づく第1屈折率を有し、一方、前記第2面の第2屈折率は前記第1面の第1屈折率よりも低いことを特徴とする粘着剤層、に関する。

[0011] 前記粘着剤層において、前記第1面の第1屈折率と第2面の第2屈折率の差が0.02～0.45であることが好ましい。

[0012] 前記粘着剤層において、前記第2面の第2屈折率が1.45以下であることが好ましい。

[0013] 前記粘着剤層としては、前記第2面側に、前記ベースポリマーの屈折率よりも、低い屈折率を有する低屈折率材料が分散している態様を採用することができる。

[0014] 前記粘着剤層において、前記低屈折率材料が分散している領域の厚みが、前記粘着剤層における第2面側から、厚み方向で600nm以下であることが好ましい。

[0015] 前記粘着剤層において、前記ベースポリマーの屈折率が1.40～1.55であり、前記低屈折率材料の屈折率が1.10～1.45であることが好ましい。また前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈率材料の屈折率の差が0.07～0.45であることが好ましい。

[0016] 前記低屈率材料としては、平均粒子径が10nm～150nmの粒子が挙げられる。

- [0017] 前記低屈率材料としては、 MgF_2 、 CaF_2 及び Na_3AlF_6 からなる群から選択された少なくとも1つの無機粒子、多孔質シリカ粒子、中空ナノシリカ粒子、並びに中空ポリマー粒子からなる群から選択された少なくとも1つの粒子が挙げられる。
- [0018] 前記粘着剤層は、全光線透過率が85%以上であることが好ましい。
- [0019] 前記粘着剤層は、前記第2面の反射率が0.5~3.5%であることが好ましい。
- [0020] 前記粘着剤層は、前記第1面と第2面の反射率の差が、0.1~3.5%であることが好ましい。
- [0021] 前記粘着剤層は、ゲル分率が30~95重量%であることが好ましい。
- [0022] 前記粘着剤層は、25℃での貯蔵弾性率 G' が0.05~0.50MPaであることが好ましい。
- [0023] 前記粘着剤層は、1Hzでの動的粘弾性測定時の $\tan \delta$ ピーク値が-5~-50℃であることが好ましい。
- [0024] また本発明は、前記粘着剤層の製造方法であって、
支持体上に、ベースポリマーを含有する粘着剤組成物によりベース粘着剤層を形成する工程(1)、
前記ベースポリマーの屈折率よりも、低い屈折率を有する低屈折率材料を分散させた分散液を準備する工程(2)、
前記ベース粘着剤層における、支持体側の第1面の反対側の第2面に、前記分散液または溶液を塗布して、当該分散液または溶液に含まれる前記低屈折率材料を、前記ベース粘着剤層の前記第2面から厚み方向に浸透させる工程(3)、及び
前記低屈折率材料が浸透した粘着剤層を乾燥する工程(4)、
を含むことを特徴とする粘着剤層の製造方法、に関する。
- [0025] また本発明は、前記粘着剤層および当該粘着剤層の片面または両面に支持体を有することを特徴とする粘着シート、に関する。
- [0026] また本発明は、光学フィルムおよび当該光学フィルムの片面または両面に

設けられた粘着剤層を有する粘着剤層付光学フィルムであって、

前記片面または両面の粘着剤層が、前記粘着剤層であり、当該粘着剤層の第1面側が、前記光学フィルムに設けられていることを特徴とする粘着剤層付光学フィルム、に関する。

[0027] 前記粘着剤層付光学フィルムにおいて、光学フィルムとしては偏光フィルムが好適に用いられる。

[0028] また本発明は、前記粘着剤層付光学フィルムおよび当該粘着剤層付光学フィルムの粘着剤層に貼り合わされた、低屈折率の光学部材を有することを特徴とする光学積層体、に関する。

[0029] また本発明は、前記粘着剤層、前記粘着剤層付光学フィルムまたは前記光学積層体を有することを特徴とする画像表示装置、に関する。

発明の効果

[0030] 本発明の粘着剤層は、粘着剤層中に均一に微粒子が拡散している拡散粘着剤層とは異なり、第1面および第2面を有する1層の粘着剤層の両面において異なる屈折率を有しており、第1面の側には、粘着剤層全体の基盤を形成する粘着剤組成物に基づく第1屈折率を有し、他方の第2面の側には、前記第1面の第1屈折率よりも低い第2屈折率を有する。このように、本発明の粘着剤層は、粘着剤層に基づく屈折率よりも、低屈折率に制御された粘着面を有するので、低屈折率の材料で形成されている光学部材（例えば、反射防止フィルム、光拡散フィルム、導光フィルム、プリズムフィルム、レンズフィルム、フレネルレンズやレンチキュラーレンズ又はマイクロレンズフィルム等）との間の屈折率差を調整することができ、これによって粘着剤層と当該光学部材との間の界面における反射を抑制することができるとともに、光取出し効率の向上に寄与できる。本発明の粘着剤層の第2面を、マイクロレンズ等の表面凹凸形状部に適用する場合には、当該粘着剤層によって、前記表面凹凸形状部を充填することで前記表面凹凸形状を保護することが可能となり、前記表面凹凸形状部に空隙層を設ける場合に比べて、光の取出し効率を損なわずに空隙を充填することができ、取扱いや輸送時の振動などによる

傷付き・形状の破損を抑止することができる。また、本発明の粘着剤層の第2面では低屈折率に調整された屈折率調整領域を有しているが、全光線透過率が高く、かつヘイズ値を高めることなく低屈折率の領域を形成することができる。また、本発明の粘着剤層の第1面では、粘着剤層が本来有する粘着力を維持しているため、一般的な光学フィルム（例えば、偏光フィルム等）との密着性も良好であり、一方、低屈折率に制御された粘着剤層の第2面においても粘着剤組成物が基盤を形成しているため低屈折率の材料で形成されている光学フィルムとの密着性を確保することができる。

図面の簡単な説明

- [0031] [図1]本発明の粘着剤層の一実施形態を示す断面図である。
[図2]本発明の粘着剤層の第2面の状態を示す平面図である。
[図3]本発明の粘着剤層を作製するための工程を示す概略図である。
[図4]本発明の粘着シートの一実施形態を示す断面図である。
[図5]本発明の粘着剤層付光学フィルムの一実施形態を示す断面図である。
[図6]本発明の光学積層体の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明の粘着剤層等を、図面を参照しながら説明する。

[0033] <粘着剤層>

図1に示すように、本発明の粘着剤層1は、第1面f1および前記第1面f1の反対側に第2面f2を有する。また、前記粘着剤層1では、ベースポリマーを含有する粘着剤組成物によって粘着剤層1全体の基盤（マトリクス）1aを形成している。前記第1面f1は第1屈折率n1を有し、前記第2面f2の第2屈折率n2は、前記第1屈折率n1よりも低くなるように設計されている。図1では、前記基盤1aにおいて、前記第2面f2の側には、前記ベースポリマーの屈折率よりも、低い屈折率を有する低屈折率材料2が分散（偏在）している場合が例示されている。

[0034] 前記第1面f1の第1屈折率n1は、本発明の粘着剤層1において、基盤1aを形成する粘着剤組成物から得られる粘着剤層の屈折率に相当する。従

って、前記第1屈折率 n_1 は、基盤1aを形成する粘着剤組成物により決定される。なお、ベースポリマーの屈折率が、粘着剤層1全体の基盤1a粘着剤層1の屈折率とは実質的に同じであるため、前記第1面f1の第1屈折率 n_1 は、概ね、ベースポリマーの屈折率によって決定される。粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、後述するが、例えば、代表的なアクリル系粘着剤により形成される粘着剤層の屈折率は、一般に1.47~1.52程度である。シリコン系粘着剤により形成される粘着剤層の屈折率は、一般に1.40程度である。

[0035] 一方、前記第2面f2の第2屈折率 n_2 は、前記第1面f1側の第1屈折率 n_1 との関係において、 $n_1 > n_2$ を満足していれば特に制限されず、被着体となる低屈折率の光学フィルムの屈折率等を考慮して適宜に決定される。但し、前記第1屈折率 n_1 と第2屈折率 n_2 の差($n_1 - n_2$)が大きくなりすぎると、粘着剤層1内での内部反射が生じることも考えられるため、前差($n_1 - n_2$)は0.02~0.45になるように調整することが好ましい。前記差($n_1 - n_2$)は、さらには0.03~0.35であるのが好ましく、さらには0.03~0.25であるのが好ましい。

[0036] 前記第2面f2の第2屈折率 n_2 は、例えば、1.45以下であることが内部反射を効果的に抑制できる点から好ましく、さらには1.4以下であるのが好ましく、さらには1.35以下であるのが好ましく、さらには1.3以下であるのが好ましい。前記第2屈折率 n_2 が1.4以下であれば、本発明の粘着剤層1の第2面側を空気層の代替用途として使用することも可能である。一方、前記第2屈折率 n_2 は接着力の維持の観点から、1.25以上であることが好ましく、さらには1.28以上であることが好ましい。前記第2屈折率 n_2 の範囲は、代表的なアクリル系粘着剤により形成される粘着剤層の屈折率(一般に1.47~1.52程度)の下限值より低い範囲である。

[0037] また前記粘着剤層1において、図1に示すように、前記第2面f2側に低屈折率材料2が分散している場合には、基盤1aを形成する粘着剤組成物中

のベースポリマーの屈折率が1.40~1.55であり、前記基盤1aにおいて、前記第2面a2の側で分散している低屈折率材料2の屈折率は1.10~1.45であることが好ましい。前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈折率材料2の屈折率の差は0.07~0.45であることが好ましい。前記ベースポリマーの屈折率は、さらには1.40~1.52が好ましく、さらには1.40~1.50が好ましい。前記低屈折率材料2の屈折率は、さらには1.14~1.42が好ましく、さらには1.18~1.40が好ましい。前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈折率材料2の屈折率の差はさらには0.07~0.35が好ましく、さらには0.10~0.30が好ましい。前記低屈折率材料2は屈折率が低い方が低添加量で屈折率を下げられるが、一方、ベースポリマー（粘着剤層1a）の屈折率と前記低屈折率材料2の屈折率の差が大きくなって、散乱（ヘイズ）が生じやすい傾向にあるため、前記屈折率差は大きくなりすぎないように調整することが好ましい。前記屈折率は、材料を単層膜とした場合について、分光エリプソメトリ法により23℃の環境下で測定したD線の屈折率値として示すことができる。

[0038] 前記低屈折率材料2としては、平均粒子径が10nm~150nmの粒子を用いることができる。前記範囲の平均粒子径の粒子は、粘着剤層1の第2面f2側に分散している場合にも、粘着剤層1のヘイズを低く抑え、全光線透過率を高く維持するうえで好ましい。前記平均粒子径は20nm~100nmであることが好ましく、さらには20nm~90nmであることが好ましい。前記粒子の平均粒子径は、動的光散乱法による粒度分布径測定装置によって測定された値である。

[0039] 前記低屈折率材料2としては、例えば、 MgF_2 （屈折率1.38）、 CaF_2 （屈折率1.43：蛍石）、 Na_3AlF_6 （屈折率1.34：ヘキサフルオロアルミン酸ナトリウム（氷晶石））等が挙げられる。これら材料（例えば粒子）は、1種を単独でまたは2種以上を合わせて用いることができる。

[0040] また、前記低屈折率材料2としては、例えば、中空粒子を用いることができる。中空粒子は、無機粒子、ポリマー粒子のいずれでもよい。中空粒子は、

粒子内に屈折率の低い空隙空間を有しているため、中空粒子の屈折率は中空粒子を形成する成分の屈折率よりも低くなる。例えば、シリカの屈折率は1.46であるが、中空ナノシリカ粒子（屈折率1.24、商品名：スルーリア5320、粒径75nm、日揮触媒化成株式会社製）、多孔質シリカ粒子を低屈率材料として用いることができる。その他、中空ポリマー微粒子（屈折率1.32、商品名：テクポリマーNH 品番XX-255AA、粒径80nm、中空率39%、積水化成品株式会社製）を例示することができる。なお、中空粒子を低屈折の表面処理層に設けた場合には、中空材料であるため強度、耐擦傷性に課題があったが、本発明における中空粒子（低屈率材料2）は、粘着剤層1中に添加（含浸）する形態であるため、強度、耐擦傷性の課題を考慮することなく適用可能である。

[0041] また、前記低屈率材料2としては、フルオロアルキル基含有のオリゴマー、ポリシロキサン樹脂のオリゴマー等を用いることができる。

[0042] 前記粘着剤層1の厚みは特に限定されるものではないが、通常は5 μ m～500 μ m、好ましくは10 μ m～400 μ m、さらに好ましくは10 μ m～350 μ mである。また、図1において、前記粘着剤層1中で前記低屈折率材料2が分散している領域は、前記第2面f2側から厚みTで表されている。前記厚みTは、粘着剤層の厚みに応じて適宜に設計されるが、通常、600nm以下であることが好ましく、さらには300nm以下であることが好ましく、さらに200nm以下であることが好ましい。なお、前記厚みTは屈折率の低い光学フィルムに適用する場合の内部反射を効果的に抑制するには、10nm以上であるのが好ましく、さらには15nm以上であるのが好ましく、さらには20nm以上であるのが好ましい。

[0043] 前記粘着剤層1における、厚みTに係る低屈折率材料2が分散している領域は、基盤（マトリクス）1aとの関係において、不規則な凹凸形状になるが、本発明においては、厚みTは、凹凸形状の深さの測定値を平均することにより決定される。

[0044] 低屈折率材料2は、個々に分散状態で、或いは一部が凝集した状態で、前

記第2面 f 2 の側に分布している。低屈折率材料 2 が分散している領域と、低屈折率材料 2 が分散していない基盤 1 a との境界は、図 1 に関連して説明したように、不規則な凹凸形状となっているが、厚み T の測定にあたっては、各測定位置において、低屈折率材料 2 の 90% が存在する深さの範囲を、その測定位置における厚み T の測定値とし、複数の測定位置における測定値を平均する。

[0045] 図 2 は、粘着剤層 1 の第 2 面 f 2 の状態を示す平面図である。図 2 に示されるように、基盤 1 a に低屈折率材料 2 が島状に分散された、海島構成になっており、基盤 1 a の部分と、低屈折率材料 2 の部分とが存在する。第 2 面 f 2 における低屈折率材料 2 の面積比は、30~99% の範囲とすることが好ましい。面積比は、一辺が 10 μ m ~ 200 μ m の方形領域において、該方形領域の全体面積に対する低屈折率材料 2 の占める面積の割合とし、複数の方形領域について測定を行い、その測定値を平均することにより面積比が求められる。

[0046] なお、前記粘着剤層 1 における低屈折率材料 3 の割合は、前記第 1 面 f 1 側の第 1 屈折率 n 1 と前記第 2 面 f 2 の第 2 屈折率 n 2 が、 $n 1 > n 2$ の関係を満足していれば特に制限されない。

[0047] 本発明の粘着剤層 1 全体の全光線透過率は 85% 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 88% 以上であり、さらに好ましくは 90% 以上である。粘着剤層 1 の全光線透過率は、高いほど好ましい。また、ヘイズ値は、1.5% 以下が好ましく、より好ましくは 1% 以下、さらに好ましくは 0.8% 以下である。粘着剤層 1 のヘイズ値は、低いほど好ましい。前記粘着剤層 1 全体の全光線透過率、ヘイズ値は、JIS K7361 に準拠して測定した値である。

[0048] また本発明の粘着剤層 1 の第 2 面の反射率は、0.5~3.5% であることが好ましい。本発明の粘着剤層 1 の第 2 面の反射率は、第 1 面の反射率よりも低くなっており、低屈折率材料との関係においても内面反射を小さく制御することができる、前記第 2 面の反射率は 0.5~3.0% であることが

好ましく、さらには0.5～2.5%であることが好ましい。また、本発明の粘着剤層1の前記第1面と第2面の反射率の差は、0.1～3.5%であること好ましい。

[0049] なお、本発明の粘着剤層1は、上記では、前記第2面f2の第2屈折率n2は、前記第1屈折率n1よりも低くなるように設計されていることを前提として記載しているが、本発明の粘着剤層1は、両面の屈折率の関係で特定することができる他に、前記第2面f2の反射率が、前記第1面f1の反射率よりも低いことを特徴とする発明として捉えることができる。

[0050] また本発明の粘着剤層1はゲル分率が30～95重量%であることが好ましい。前記ゲル分率は30～90重量%が好ましく、35～90重量%がより好ましく、40～90重量%が更に好ましい。前記粘着剤層1のゲル分率が前記範囲内であると、応力緩和性を有し、凹凸に対する追従性を確保するうえで好ましい態様となる。なお、前記ゲル分率は、粘着剤層1における基盤1aに係り、低屈折率材料2を含まない。

[0051] <粘着剤層のゲル分率の測定>

粘着剤層（低屈折率材料の浸透前）から約0.2gを掻きとったものをサンプル1とした。前記サンプル1を0.2μm径を有するテフロン（登録商標）フィルム（商品名「NTF1122」、日東電工株式会社製）に包んだ後、糸で縛り、これをサンプル2とした。下記試験に供する前のサンプル2の重量を測定し、これを重量Aとした。なお、前記重量Aは、サンプル1（粘着剤層）と、テフロン（登録商標）フィルムと、糸との総重量である。また、前記テフロン（登録商標）フィルムと糸との総重量を重量Bとした。次に、前記サンプル2を、酢酸エチルで満たした50ml容器に入れ、23℃にて1週間静置した。その後、容器からサンプル2を取り出し、130℃で2時間、乾燥機中で乾燥して酢酸エチルを除去した後、サンプル2の重量を測定した。前記試験に供した後のサンプル2の重量を測定し、これを重量Cとした。そして、下記式からゲル分率（重量%）を算出した。

$$\text{ゲル分率（重量\%）} = (C - B) / (A - B) \times 100$$

[0052] また本発明の粘着剤層 1 は、25℃での貯蔵弾性率 G' が 0.05~0.50 MPa であることが好ましい。前記貯蔵弾性率 G' は 0.06~0.45 MPa が好ましく、0.07~0.40 MPa がより好ましく、0.08~0.35 MPa が更に好ましい。前記粘着剤層 1 の貯蔵弾性率 G' が前記範囲内であると、薄型化が進む画像表示装置（LCD, OLED 端末等）の保護、切断加工時の寸法安定性を確保するうえで好ましい態様となる。

[0053] また本発明の粘着剤層 1 は、1 Hz での動的粘弾性測定時の $\tan \delta$ ピーク値（ガラス転移温度）が $-5 \sim -50^\circ\text{C}$ であることが好ましい。前記 $\tan \delta$ ピーク値は $-7 \sim -50^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-9 \sim -45^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $-10 \sim -40^\circ\text{C}$ が更に好ましい。前記粘着剤層 1 の $\tan \delta$ ピーク値が前記範囲内であると、画像表示装置（モバイル端末等）の落下衝撃への耐性を確保するうえで好ましい態様となる。

[0054] <粘着剤層の貯蔵弾性率 G' および $\tan \delta$ ピーク値の測定>

複数の粘着剤層を積層して、厚さ約 2 mm の試験サンプルを作製した。この試験サンプルを直径 7.9 mm の円盤状に打ち抜き、平行プレートに挟み込み、Rheometric Scientific 社製「Advanced Rheometric Expansion System (ARES)」を用いて、以下の条件により、動的粘弾性測定を行い、測定結果から、25℃における粘着剤層の貯蔵弾性率 G' および $\tan \delta$ ピーク値を読み取った。

(測定条件)

周波数：1 Hz

変形モード：ねじり

測定温度： $-70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$

昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{分}$

[0055] 次に、本発明の粘着剤層の製造方法について、図 3 を参照しながら説明をする。

[0056] まず、工程 (1) として、支持体 S 上に、ベースポリマーを含有する粘着

剤組成物によりベース粘着剤層1'を形成する。ベース粘着剤層1'が、得られる粘着剤層1における基盤1aを形成する。前記ベース粘着剤層1'における、支持体1側が第1面f1'、その反対側が第2面f2'である。ベース粘着剤層1'の形成方法としては、特に限定されるものではなく、通常本分野において用いられる方法により形成することができる。具体的には、前記粘着剤組成物を支持体Sの片面に塗工し、当該粘着剤組成物から形成される塗布膜を乾燥して形成するか、又は、紫外線等の活性エネルギー線を照射して形成することができる。

- [0057] 前記支持体Sとしては、特に限定されるものではなく、例えば、離型フィルム、透明樹脂フィルム基材等の各種基材を用いることができる。
- [0058] 前記離型フィルムの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルム等の樹脂フィルム、紙、布、不織布等の多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、及びこれらのラミネート体等の適宜な薄葉体等を挙げることができるが、表面平滑性に優れる点から樹脂フィルムが好適に用いられる。前記離型フィルムには、必要に応じて、離型及び防汚処理や帯電防止処理をすることもできる。
- [0059] 一方、工程(2)として、前記粘着剤組成物に用いたベースポリマーの屈折率よりも、低い屈折率を有する低屈折率材料2を分散させた分散液10を準備する(図示なし)。分散液に用いる分散媒としては、低屈折率材料2を分散させることができ、かつ、ベース粘着剤層1'に浸透することができるものが用いられ、低屈折率材料の種類、ベース粘着剤層を形成する粘着剤組成物の種類に応じて適時に選択される。分散媒中の低屈折率材料の濃度は、例えば、0.1~10重量%に調製するのが好ましい。
- [0060] 前記分散媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、シクロヘキサノール、t-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、2-メチルー2,4-ペンタジオール、フェノール、パラクロロフェノール等のアルコール類;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、シクロペンタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ等のセロソルブ類が挙げられる。これらの分散媒は、単独で、または2種類以上を混合して用いることができる。なお、上記の溶剤は単なる例示であり、本発明に用いられる溶剤はこれらに限定されない。

[0061] 次いで、工程（3）として、前記ベース粘着剤層1'における第2面f2'に、前記分散液10を塗布して、当該分散液10に含まれる前記低屈折率材料2を、前記ベース粘着剤層1'の前記第2面f2'から厚み方向に浸透させる。図3の（3）-1は分散液10をベース粘着剤層1'を塗布した直後、（3）-2は低屈折率材料2がベース粘着剤層1'に浸透した状態を示す。ベース粘着剤層1'の前記第2面f2'の側は、分散液10の分散媒により膨潤され、その過程で分散液10内の低屈折率材料2が、ベース粘着剤層1'内に浸透する。

[0062] 次いで、工程（4）として、前記低屈折率材料2が浸透したベース粘着剤層1'を乾燥する。乾燥工程によりベース粘着剤層1'に浸透した、分散液10の分散媒を蒸発させて、図1に示す粘着剤層1を得ることができる。この状態を図3の（4）に示す。乾燥工程の条件は、分散媒の種類に応じて決定される。

[0063] 前記粘着剤層1中で前記低屈折率材料2が分散している領域（厚みT）は、ベース粘着剤層1'を形成する粘着剤組成物と分散液10の分散媒との関係で定まる。分散媒は、前記浸透深さが上述した値になるように、適当に選定することができる。また、分散液の塗布量は、所望の厚みTになるように、適宜に設定される。

[0064] 上記分散液の塗布方法は、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーター等の適宜な方法を用いることができる。分散液の塗布方法、分散液の濃度、塗布量等により前記厚みTを制御することができる。

[0065] <粘着剤組成物>

本発明の粘着剤層1の基盤（マトリクス）1aを形成するベースポリマーを含有する粘着剤組成物について説明する。

[0066] 前記粘着剤組成物は、光学用途に使用可能な粘着性を有する透明な材料が好適に用いられる。前記粘着剤組成物としては、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、エポキシ系粘着剤、及びポリエーテル系粘着剤から適宜選択して使用することができる。透明性、加工性及び耐久性などの観点から、アクリル系粘着剤を用いることが好ましい。前記粘着剤組成物の種類に応じたベースポリマーが用いられる。本発明においては、（メタ）アクリル系ポリマーをベースポリマーとして含有するアクリル系粘着剤であることが好ましい。

[0067] 前記アクリル系粘着剤は、例えば、アルキル（メタ）アクリレートを含むモノマー成分の部分重合体及び／又は前記モノマー成分から得られる（メタ）アクリル系ポリマーを含むことができる。アクリル系粘着剤のベースポリマーには、アルキル（メタ）アクリレートを含むモノマー成分の部分重合体及び／又は前記モノマー成分から得られる（メタ）アクリル系ポリマーが含まれる。

[0068] 前記アルキル（メタ）アクリレートとしては、前述の直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～24のアルキル（メタ）アクリレートを挙げることができ、これらの中でも、炭素数1～9のアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、炭素数4～9の分岐を有するアルキル（メタ）アクリレートを好ましく例示することができる。当該アルキル（メタ）アクリレートは、粘着特性のバラ

ンスがとりやすい点で好ましい。炭素数4～9の分岐を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、具体的には、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*s*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-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、イソヘキシル（メタ）アクリレート、イソヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0069] 本発明において、前記炭素数1～24のアルキル基をエステル末端に有するアルキル（メタ）アクリレートは、（メタ）アクリル系ポリマーを形成する単官能性モノマー成分の全量に対して40重量%以上であることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

[0070] 前記モノマー成分には、単官能性モノマー成分として、前記アルキル（メタ）アクリレート以外の共重合モノマーを含有することができる。共重合モノマーは、モノマー成分における前記アルキル（メタ）アクリレートの残部として用いることができる。

[0071] 共重合モノマーとしては、例えば、環状窒素含有モノマーを含むことができる。上記環状窒素含有モノマーとしては、（メタ）アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつ環状窒素構造を有するものを特に制限なく用いることができる。環状窒素構造は、環状構造内に窒素原子を有するものが好ましい。環状窒素含有モノマーとしては、例えば、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニル- ϵ -カプロラクタム、メチルビニルピロリドン等のラクタム系ビニルモノマー；ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン等の窒素含有複素環を有するビニル系モノマー等が挙げられる。また、モルホリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環等の複素環を含有

する（メタ）アクリルモノマーが挙げられる。具体的には、N-アクリロイルモルホリン、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等が挙げられる。前記環状窒素含有モノマーの中でも、ラクタム系ビニルモノマーが好ましい。

[0072] 本発明において、環状窒素含有モノマーは、（メタ）アクリル系ポリマーを形成する単官能性モノマー成分の全量に対して、0.5～50重量%であるのが好ましく、0.5～40重量%がより好ましく、0.5～30重量%がさらに好ましい。

[0073] 本発明で用いるモノマー成分には、単官能性モノマー成分として、ヒドロキシル基含有モノマーを含むことができる。ヒドロキシル基含有モノマーとしては、（メタ）アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつヒドロキシル基を有するものを特に制限なく用いることができる。ヒドロキシル基含有モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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-ヒドロキシプロピル（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、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、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、12-ヒドロキシラウリル（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；（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルシクロアルカン（メタ）アクリレートが挙げられる。その他、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で又は組み合わせて使用できる。これらの中でもヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好適である。

[0074] 本発明において、前記ヒドロキシル基含有モノマーは、（メタ）アクリル系ポリマーを形成する単官能性モノマー成分の全量に対して、接着力、凝集

力を高める点から1重量%以上であるのが好ましく、2重量%以上であるがより好ましく、3重量%以上であるのがさらに好ましい。一方、前記ヒドロキシル基含有モノマーが多くなりすぎると、粘着剤層が固くなり、接着力が低下する場合があります、また、粘着剤組成物の粘度が高くなりすぎたり、ゲル化したりする場合がありますことから、前記ヒドロキシル基含有モノマーは、(メタ)アクリル系ポリマーを形成する単官能性モノマー成分の全量に対して、30重量%以下であるのが好ましく、27重量%以下がより好ましく、25重量%以下がさらに好ましい。

[0075] また、(メタ)アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分には、単官能性モノマーとして、その他の官能基含有モノマーを含有することができ、例えば、カルボキシル基含有モノマー、環状エーテル基を有するモノマーが挙げられる。

[0076] カルボキシル基含有モノマーとしては、(メタ)アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつカルボキシル基を有するものを特に制限なく用いることができる。カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて使用できる。イタコン酸、マレイン酸はこれらの無水物を用いることができる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、特にアクリル酸が好ましい。なお、本発明の(メタ)アクリル系ポリマーの製造に用いるモノマー成分にはカルボキシル基含有モノマーを任意に用いることができ、一方では、カルボキシル基含有モノマーを用いなくともよい。

[0077] 環状エーテル基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二重結合を有する重合性の官能基を有し、かつエポキシ基又はオキセタン基等の環状エーテル基を有するものを特に制限なく用いることができる。エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル(メ

タ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。オキセタン基含有モノマーとしては、例えば、3-オキセタニルメチル (メタ) アクリレート、3-メチルーオキセタニルメチル (メタ) アクリレート、3-エチルーオキセタニルメチル (メタ) アクリレート、3-ブチルーオキセタニルメチル (メタ) アクリレート、3-ヘキシルーオキセタニルメチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は組み合わせて使用できる。

[0078] 本発明において、前記カルボキシル基含有モノマー、環状エーテル基を有するモノマーは、(メタ) アクリル系ポリマーを形成する単官能性モノマー成分の全量に対して、30重量%以下であるのが好ましく、27重量%以下がより好ましく、25重量%以下がさらに好ましい。

[0079] 本発明の(メタ) アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分には、共重合モノマーとしては、例えば、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (前記 R^1 は水素又はメチル基、 R^2 は炭素数1~3の置換されたアルキル基、環状のシクロアルキル基を表す。) で表されるアルキル(メタ) アクリレートが挙げられる。

[0080] ここで、 R^2 としての、炭素数1~3の置換されたアルキル基の置換基としては、炭素数3~8個のアリール基又は炭素数3~8個のアリールオキシ基であることが好ましい。アリール基としては、限定はされないが、フェニル基が好ましい。

[0081] このような $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ で表されるモノマーの例としては、フェノキシエチル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(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、イソボルニル(メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は組み合わせて使用できる。

[0082] 本発明において、前記 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ で表される(メタ) アクリレートは、(メタ) アクリル系ポリマーを形成する単官能性モノマー成分

の全量に対して、50重量%以下で用いることができ、45重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、35重量%以下がさらに好ましい。

[0083] 他の共重合モノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン；（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール等のグリコール系アクリルエステルモノマー；（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレートや2-メトキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステル系モノマー；アミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、イミド基含有モノマー、N-アクリロイルモルホリン、ビニルエーテルモノマー等も使用することができる。また、共重合モノマーとしては、テルペン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の環状構造を有するモノマーを用いることができる。

[0084] さらに、ケイ素原子を含有するシラン系モノマー等が挙げられる。シラン系モノマーとしては、例えば、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-ビニルブチルトリメトキシシラン、4-ビニルブチルトリエトキシシラン、8-ビニルオクチルトリメトキシシラン、8-ビニルオクチルトリエトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10-アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10-メタクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン、10-アクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0085] 本発明の（メタ）アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分には、前記例示の単官能性モノマーの他に、粘着剤組成物の凝集力を調整するために、必要に応じて多官能性モノマーを含有することができる。

[0086] 多官能性モノマーは、（メタ）アクリロイル基又はビニル基等の不飽和二

重結合を有する重合性の官能基を少なくとも2つ有するモノマーであり、例えば、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2-エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート等の多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物；アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ブチルジ(メタ)アクリレート、ヘキシルジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートを好適に使用することができる。多官能性モノマーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0087] 多官能性モノマーの使用量は、その分子量や官能基数等により異なるが、単官能性モノマーの合計100重量部に対して、3重量部以下で用いることが好ましく、2重量部以下がより好ましく、1重量部以下がさらに好ましい。また、下限値としては特に限定されないが、0重量部以上であることが好ましく、0.001重量部以上であることがより好ましい。多官能性モノマーの使用量が前記範囲内であることにより、接着力を向上することができる。

[0088] 前記(メタ)アクリル系ポリマーの製造は、溶液重合、紫外線(UV)重合等の放射線重合、塊状重合、乳化重合等の各種ラジカル重合等の公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られる(メタ)アクリル系ポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよ

い。

[0089] また、本発明においては、前記モノマー成分の部分重合物も好適に用いることができる。

[0090] 前記（メタ）アクリル系ポリマーの製造は、溶液重合、紫外線（UV）重合等の放射線重合、塊状重合、乳化重合等の各種ラジカル重合等の公知の製造方法を適宜選択できる。また、得られる（メタ）アクリル系ポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよい。

[0091] 前記（メタ）アクリル系ポリマーをラジカル重合により製造する場合には、前記モノマー成分に、ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等を適宜添加して、重合を行うことができる。前記ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等は特に限定されず適宜選択して使用することができる。なお、（メタ）アクリル系ポリマーの重量平均分子量は、重合開始剤、連鎖移動剤の使用量、反応条件により制御可能であり、これらの種類に応じて適宜その使用量が調整される。

[0092] 例えば、溶液重合等においては、重合溶媒として、例えば、酢酸エチル、トルエン等が用いられる。具体的な溶液重合例としては、反応は窒素等の不活性ガス気流下で、重合開始剤を加え、通常、50～70℃程度で、5～30時間程度の反応条件で行われる。

[0093] また、前記（メタ）アクリル系ポリマーを放射線重合により製造する場合には、前記モノマー成分に、電子線、紫外線（UV）等の放射線を照射することにより重合して製造することができる。紫外線重合を行う際には、重合時間を短くすることができる利点等から、モノマー成分に光重合開始剤を含有させることが好ましい。

[0094] （シランカップリング剤）

さらに、本発明の粘着剤組成物にはシランカップリング剤を含有することができる。シランカップリング剤の配合量は、ベースポリマー（例えば、上記（メタ）アクリル系ポリマー）100重量部に対して1重量部以下である

のが好ましく、0.01～1重量部がより好ましく、0.02～0.6重量部がさらに好ましい。

[0095] (架橋剤)

本発明の粘着剤組成物は、架橋剤を含有することができる。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、シリコーン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、シラン系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、過酸化物等の架橋剤が含まれる。架橋剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。これらの中でも、イソシアネート系架橋剤が好ましく用いられる。

[0096] 上記架橋剤は1種を単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、(メタ)アクリル系ポリマーを形成する単官能性モノマー成分100重量部に対し、5重量部以下であることが好ましく、0.01～5重量部であることがより好ましく、0.01～4重量部がさらに好ましく、0.02～3重量部が特に好ましい。

[0097] (その他の添加剤)

本発明の粘着剤組成物には、前記成分の他に、用途に応じて、適宜な添加剤が含まれていてもよい。例えば、粘度調整剤、剥離調整剤、粘着付与剤(例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂等からなる常温で固体、半固体、あるいは液状のもの)、可塑剤、軟化剤、顔料、着色剤(顔料、染料など)、pH調整剤(酸又は塩基)、防錆剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0098] 本発明の粘着シートは、前記粘着剤層1、および当該粘着剤層1の片面または両面に支持体を有する。図4は、前記粘着剤層1の第1面f1に支持体3a、第2面f2に支持体3bを有する場合である。支持体3a、3bは、図3で示した粘着剤層1において用いた支持体Sと同様のものを用いることができる。また、支持体3aは、図3で示した粘着剤層1の製造方法において用いた支持体Sをそのまま用いることができる。支持体3bは、図3で示した製造方法により粘着剤層1を製造した後に、当該粘着剤層1の第2面f

2に適宜に設けることができる。

[0099] 本発明の粘着剤層付光学フィルムAは、光学フィルム4および当該光学フィルム4の片面または両面に設けられた粘着剤層1を有する。前記粘着剤層1は、光学フィルム4の片面または両面のいずれかに設けられる。粘着剤層1は、当該粘着剤層1の第1面f1側が、前記光学フィルム4に設けられる。光学フィルム4の片面に粘着剤層1を設ける場合に、他の片面には、通常の粘着剤層を設けることもできる。図5では、光学フィルム4の片面にのみ、粘着剤層1が設けられている場合である。図5は、粘着剤層1の第2面f2に支持体3bを有する場合である。

[0100] <光学フィルム>

光学フィルムとしては、例えば、液晶表示装置等の画像表示装置の形成に用いられるものが使用され、その種類は特に制限されない。例えば、光学フィルムとしては偏光フィルムが挙げられる。偏光フィルムは偏光子の片面または両面に透明保護フィルムを有するものが一般に用いられる。

[0101] <偏光フィルム>

前記偏光フィルムは、偏光子の少なくとも一方の面に透明保護フィルムを有するものを挙げるることができる。

[0102] 偏光子は、特に限定されず、各種のものを使用できる。偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等ポリエチレン系配向フィルム等が挙げられる。これらの中でも、ポリビニルアルコール系フィルムとヨウ素等の二色性物質からなる偏光子が好適である。これらの偏光子の厚さは特に制限されないが、一般的に5～80 μ m程度である。

[0103] ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、例えば、ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素の水溶液に浸漬するこ

とによって染色し、元長の3～7倍に延伸することで作成することができる。必要に応じてホウ酸や硫酸亜鉛、塩化亜鉛等を含んでいても良いヨウ化カリウム等の水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラ等の不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸しても良いし、また延伸してからヨウ素で染色しても良い。ホウ酸やヨウ化カリウム等の水溶液や水浴中でも延伸することができる。

[0104] また、本発明においては、厚さが10 μ m以下の薄型偏光子も用いることができる。薄型化の観点から言えば当該厚さは1～7 μ mであるのが好ましい。このような薄型の偏光子は、厚みムラが少なく、視認性が優れており、また寸法変化が少ないため耐久性に優れ、さらには偏光フィルムとしての厚さも薄型化が図れる点が好ましい。

[0105] 薄型の偏光子としては、代表的には、特開昭51-069644号公報や特開2000-338329号公報や、国際公開第2010/100917号パンフレット、又は特許4751481号明細書や特開2012-073563号公報に記載されている薄型偏光膜を挙げることができる。これら薄型偏光膜は、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、PVA系樹脂ともいう）層と延伸用樹脂基材を積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法により得ることができる。この製法であれば、PVA系樹脂層が薄くても、延伸用樹脂基材に支持されていることにより延伸による破断等の不具合なく延伸することが可能となる。

[0106] 前記薄型偏光膜としては、積層体の状態で延伸する工程と染色する工程を含む製法の中でも、高倍率に延伸できて偏光性能を向上させることのできる点で、国際公開第2010/100917号パンフレット、又は特許4751481号明細書や特開2012-073563号公報に記載のあるような

ホウ酸水溶液中で延伸する工程を含む製法で得られるものが好ましく、特に特許4751481号明細書や特開2012-073563号公報に記載のあるホウ酸水溶液中で延伸する前に補助的に空中延伸する工程を含む製法により得られるものが好ましい。

[0107] 透明保護フィルムを構成する材料としては、例えば透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮断性、等方性等に優れる熱可塑性樹脂が用いられる。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、トリアセチルセルロース等のセルロース樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、環状ポリオレフィン樹脂(ノルボルネン系樹脂)、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。なお、偏光子の片側には、透明保護フィルムが接着剤層により貼り合わされるが、他の片側には、透明保護フィルムとして、(メタ)アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコン系等の熱硬化性樹脂または紫外線硬化型樹脂を用いることができる。透明保護フィルム中には任意の適切な添加剤が1種類以上含まれていてもよい。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、離型剤、着色防止剤、難燃剤、核剤、帯電防止剤、顔料、着色剤等が挙げられる。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは50~100重量%、より好ましくは50~99重量%、さらに好ましくは60~98重量%、特に好ましくは70~97重量%である。透明保護フィルム中の上記熱可塑性樹脂の含有量が50重量%以下の場合、熱可塑性樹脂が本来有する高透明性等が十分に発現できないおそれがある。

[0108] 透明保護フィルムの厚さは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性等の作業性、薄膜性等の点より1~500 μ m程度である。

[0109] 前記透明保護フィルムの偏光子を接着させない面には、ハードコート層や反射防止層、スティッキング防止層等の機能層を形成することができ、また、拡散ないしアンチグレアを目的とした処理を施したものであっても良い。

- [0110] 前記偏光子と透明保護フィルムの貼り合わせに用いる接着剤は光学的に透明であれば、特に制限されず水系、溶剤系、ホットメルト系、ラジカル硬化型、カチオン硬化型の各種形態のものが用いられるが、水系接着剤またはラジカル硬化型接着剤が好適である。
- [0111] また光学フィルムとしては、例えば反射板や反透過板、位相差フィルム（ $1/2$ や $1/4$ 等の波長板を含む）、視覚補償フィルム、輝度向上フィルム等の液晶表示装置等の形成に用いられることのある光学層となるものが挙げられる。これらは単独で光学フィルムとして用いることができる他、前記偏光フィルムに、実用に際して積層して、1層または2層以上用いることができる。前記透明保護フィルムとして、位相差フィルムを用いることもできる。位相差フィルムは、高分子フィルムを延伸・収縮させて得られるものや液晶材料を配向、固定化させたものを目的に応じて適宜用いることができる。
- [0112] 偏光フィルムに前記光学層を積層した光学フィルムは、液晶表示装置等の製造過程で順次別個に積層する方式にても形成することができるが、予め積層して光学フィルムとしたものは、品質の安定性や組立作業等に優れていて液晶表示装置等の製造工程を向上させうる利点がある。積層には粘着層等の適宜な接着手段を用いる。前記の偏光フィルムと他の光学層の接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性等に応じて適宜な配置角度とすることができる。
- [0113] 本発明の光学積層体Bは、粘着剤層付光学フィルムAおよび当該粘着剤層付光学フィルムAの粘着剤層1に貼り合わされた、低屈折率の光学部材5を有する。光学部材5は、粘着剤層1の第2面f2側に設けられる。図6に記載の光学積層体Bは、図5に記載の粘着剤層付光学フィルムAから、支持体3b（例えば、離型フィルム）を剥離した後に、粘着剤層1に光学部材5が貼り合わされた場合が例示されている。前記光学部材5としては、例えば、反射防止フィルム、光拡散フィルム、プリズムフィルム、導光フィルム、レンズフィルム、フレネルレンズやレンチキュラーレンズ又はマイクロレンズフィルム等を例示できる。

[0114] 本発明の粘着剤層付光学フィルムまたは光学積層体は液晶表示装置等の各種画像表示装置の形成等に好ましく用いることができる。液晶表示装置の形成は、従来に準じて行いうる。すなわち液晶表示装置は一般に、液晶セル等の表示パネルと粘着剤層付光学フィルム、または光学積層体及び必要に応じての照明システム等の構成部品を適宜に組み立てて駆動回路を組み込むこと等により形成されるが、本発明においては本発明による粘着剤層付光学フィルムまたは光学積層体を用いる点を除いて特に限定は無く、従来に準じうる。液晶セルについても、例えばTN型やSTN型、 π 型、VA型、IPS型等の任意なタイプ等の任意なタイプのものを用いうる。

[0115] 液晶セル等の表示パネルの片側又は両側に粘着剤層付光学フィルムまたは光学積層体を配置した液晶表示装置や、照明システムにバックライトあるいは反射板を用いたもの等の適宜な液晶表示装置を形成することができる。その場合、本発明による粘着剤層付光学フィルムまたは光学積層体は液晶セル等の表示パネルの片側又は両側に設置することができる。両側に光学フィルムを設ける場合、それらは同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散層、アンチグレア層、反射防止膜、保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散シート、バックライト等の適宜な部品を適宜な位置に1層又は2層以上配置することができる。

実施例

[0116] 以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、各例中の部および%はいずれも重量基準である。以下に特に規定のない室温放置条件は全て23℃65%RHである。

[0117] (離型フィルム)

片面をシリコンで剥離処理した厚み38 μ mのポリエステルフィルム(商品名:ダイアホイルMRF、三菱樹脂(株)製)を用いた。

[0118] 比較例1

(粘着剤組成物 (A) の調製)

2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA) 41重量部、イソステアリルアクリレート (ISTA) 41重量部、N-ビニル-2-ピロリドン (NVP) 14重量部、N-2-ヒドロキシブチルアクリレート (4HBA) 4重量部、2種の光重合開始剤 (商品名: イルガキュア184、BASF製) 0.035重量部、及び光重合開始剤 (商品名: イルガキュア651、BASF製) 0.035重量部を、4つ口フラスコに投入してモノマー混合物を調製した。次いで、このモノマー混合物を窒素雰囲気下で紫外線に曝露して部分的に光重合させることにより、重合率約10重量%の部分重合物 (アクリル系ポリマーシロップ) を得た。このようにして得られたアクリル系ポリマーシロップの100重量部に、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 0.025重量部、シランカップリング剤 (商品名: KBM-403、信越化学工業 (株) 製) を0.3部添加した後、これらを均一に混合して粘着剤組成物 (A) を調製した。

[0119] (粘着剤層 (A) の製造)

前記粘着剤組成物 (A) を、離型フィルムの剥離処理面上に、粘着剤層形成後の厚さが100 μ mとなるように塗布して塗布層を形成した。次いで、前記塗布層の表面に、別の離型フィルムを剥離処理面が塗布層側になるようにして被覆した。その後、照度: 6.5 mW/cm²、光量: 2000 mJ/cm²、ピーク波長: 350 nmの条件で紫外線照射を行い、前記塗布層を光硬化させて粘着剤層 (A) を形成し、粘着剤層 (A) の両面に離型フィルムが設けられた粘着シート (基材レスタイプ、粘着剤層の厚み: 100 μ m) を作製した。粘着剤層 (A) のアッペ屈折率計により23 $^{\circ}$ Cの環境下で測定したD線の屈折率 (n_D) は1.48、ゲル分率は67%であった。

[0120] 比較例 2

(粘着剤組成物 (B) の調製)

アクリル酸2-エチルヘキシル (2EHA) 76重量部、N-ビニル-2-ピロリドン (NVP) 18重量部、及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル

(HEA) 16重量部から構成されるモノマー混合物に、光重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名：イルガキュア184、波長200～370nmに吸収帯を有する、BASF社製）0.050重量部、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（商品名：イルガキュア651、波長200～380nmに吸収帯を有する、BASF社製）0.050重量部を配合した後、粘度（計測条件：BH粘度計No.5ローター、10rpm、測定温度30℃）が約20Pa・sになるまで紫外線を照射して、上記モノマー成分の一部が重合したプレポリマー組成物（重合率：9%）を得た。次に、該プレポリマー組成物に、ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）0.060重量部、シランカップリング剤（商品名：KBM-403、信越化学工業（株）製）0.3重量部を添加して混合し、粘着剤組成物（b）を得た。

[0121] （粘着剤組成物（B）の調製）

前記で得られた粘着剤組成物（b）に対して（アクリル系ポリマーを形成するモノマー成分を100重量部とする）、ブチルアクリレートに固形分15%となるように溶解させた2,4-ビス-〔{4-（4-エチルヘキシルオキシ）-4-ヒドロキシ}-フェニル〕-6-（4-メトキシフェニル）-1,3,5-トリアジン（商品名：Tinosorb S、吸収スペクトルの吸収極大波長：346nm、BASFジャパン社製）0.8重量部（固形分重量）と、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（商品名：イルガキュア819、波長200～450nmに吸収帯域を有する、BASFジャパン社製）0.3重量部を添加し攪拌することにより粘着剤組成物（B）を得た。

[0122] （粘着剤層（B）の製造）

前記粘着剤組成物（B）を、離型フィルムの剥離処理面上に、粘着剤層形成後の厚さが150μmとなるように塗布して塗布層を形成した。次いで、前記塗布層の表面に、別の離型フィルムを剥離処理面が塗布層側になるようにして被覆した。その後、照度：6.5mW/cm²、光量：2000mJ/cm²

cm^2 、ピーク波長：350 nmの条件で紫外線照射を行い、前記塗布層を光硬化させて、粘着剤層（B）を形成し、粘着剤層（B）の両面に離型フィルムが設けられた粘着シート（基材レスタイプ、粘着剤層の厚み：150 μm ）を作製した。粘着剤層（B）のアッペ屈折率計により23°Cの環境下で測定したD線の屈折率（ n_D ）は1.49、ゲル分率は88%であった。

[0123] 比較例3

（粘着剤組成物（C）の調製）

温度計、攪拌機、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに、ブチルアクリレート（BA）95重量部、アクリル酸（AA）5重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.2重量部、及び酢酸エチル233重量部を投入した後、窒素ガスを流し、攪拌しながら約1時間窒素置換を行った。その後、60°Cにフラスコを加熱し、7時間反応させて、重量平均分子量（ M_w ）110万のアクリル系ポリマーを得た。上記アクリル系ポリマー溶液（固形分を100重量部とする）に、イソシアネート系架橋剤として、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート（商品名：コロネートL，日本ポリウレタン工業（株）製）0.8重量部、シランカップリング剤（商品名：KBM-403、信越化学工業（株）製）0.1重量部を加えて粘着剤組成物（C：溶液）を調製した。

[0124] （粘着剤層（C）の製造）

前記粘着剤組成物（C：溶液）を、離型フィルムの剥離処理面上に、上に、乾燥後の厚さが23 μm となるように塗布した後、100°Cで3分間乾燥層させて溶媒を除去して、粘着剤層（C）を得た。その後、50°Cで48時間加熱して架橋処理を行った。得られた粘着剤層（C）の露出面には、別の離型フィルムを剥離処理面が前記露出面側になるようにして被覆して、粘着剤層（C）の両面に離型フィルムが設けられた粘着シート（基材レスタイプ、粘着剤層の厚み：23 μm ）を作製した。粘着剤層（C）のアッペ屈折率計により23°Cの環境下で測定したD線の屈折率（ n_D ）は1.47、ゲル分率は82%であった。

[0125] 比較例 4

(粘着剤組成物 (D) の調製)

温度計、攪拌機、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに、モノマー成分として、ブチルアクリレート (BA) 99重量部、4ヒドロキシブチルアクリレート (4HBA) 1重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.2重量部及び重合溶媒として酢酸エチルを固形分が30重量%になるように投入した後、窒素ガスを流し、攪拌しながら約1時間窒素置換を行った。その後60℃にフラスコを加熱し、7時間反応させて重量平均分子量 (Mw) 110万のアクリル系ポリマーを得た。このアクリル系ポリマーの溶液 (固形分100部) に、イソシアネート系架橋剤としてトリメチロールプロパンキシリレンジイソシアネート (三井化学 (株) 製「タケネートD110N」) 0.11部、シランカップリング剤 (信越化学 (株) 製「KBM-403」) 0.1部を加えて粘着剤組成物 (D: 溶液) を調製した。

[0126] (粘着剤層 (D) の製造)

前記粘着剤組成物 (D: 溶液) を、離型フィルムの剥離処理面上に、乾燥後の厚さが20 μ mとなるように塗布した後、120℃で3分間乾燥層させて溶媒を除去して、粘着剤層 (D) を得た。その後、50℃で48時間加熱して架橋処理を行った。得られた粘着剤層 (D) の露出面には、別の離型フィルムを剥離処理面が前記露出面側になるようにして被覆して、粘着剤層 (D) の両面に離型フィルムが設けられた粘着シート (基材レスタイプ、粘着剤層の厚み: 23 μ m) を作製した。粘着剤層 (D) のアッペ屈折率計により23℃の環境下で測定したD線の屈折率 (n_D) は1.47、ゲル分率は75%であった。

[0127] 実施例 1

(低屈折率粒子を含有する分散液の調製)

低屈折率粒子を含有する分散液として、中空ナノシリカ粒子 (中空粒子、屈折率: 1.24、平均一次粒子径: 75nm、商品名: スルーリア532

0、日揮触媒化成株式会社製)を、分散媒(メチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン=9/1:容量比)で希釈して、粒子濃度が1.5重量%の分散液を調製した。

[0128] (屈折率が調整された粘着剤層の製造)

比較例1で得られた粘着シート的一方の離型フィルムを剥離した。露出した粘着剤層(A)の表面に、上記分散液を、屈折率調整領域の厚さが約20nm~150nm程度になるように、バーコーターRDS No. 3で塗布した後、110℃の乾燥オーブンで180秒間乾燥させた。次いで、中空ナノシリカ粒子を分散された粘着剤層(A)の表面に、新たに、第2離型フィルムを貼り合わせ、粘着シートを得た。なお、第2離型フィルムに対して、反対側の離型フィルムを、第1離型フィルムとする。

[0129] 実施例2~8

実施例1において、粘着剤層の種類、分散液の種類(低屈折率粒子の種類、その平均粒子径、分散媒の種類、粒子濃度)を表1に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にして、屈折率が調整された粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

なお、乾燥後の屈折率調整領域の狙いの厚さが150超~300nm程度の場合には、バーコーターRDS No. 5を用い、乾燥後の屈折率調整領域の狙いの厚さが20~150nm程度の場合には、バーコーターRDS No. 3を用いた。

[0130] (評価)

実施例および比較例で得られた粘着剤層(粘着シート)について、下記評価を行った結果を表1に示す。

[0131] <平均表面屈折率の測定>

実施例で得られた粘着剤層(屈折率調整領域側:第2面)の平均表面屈折率を、分光エリプソメーター(EC-400、J.A. Woollam製)を用いてナトリウムD線(589nm)における屈折率を測定した。実施例及び比較例で得られた粘着シートから、両面の離型フィルムを剥離して、分散液

を塗布しなかった面（第1面）に黒板を貼り合わせた状態で、分散液を塗布した面（第2面）の平均屈折率を測定した。比較例の粘着シートでは、両方の離型シートを剥離して、一方の面に黒板を貼り合わせた状態で、粘着剤層表面の平均屈折率を測定した。比較例の粘着シートの粘着剤層は、両面の屈折率が同じである。

[0132] <屈折率調整領域の厚さの測定>

粘着剤層の深さ方向の断面を調整し、TEM観察を行った。得られたTEM像（直接倍率3000~30000倍）から屈折率調整領域の厚さの測定を計測した。屈折率調整領域の厚みは、粘着剤層における粒子が分散している領域と分散していない領域との界面の凸凹の平均値とし、前記界面の判別が困難な場合には、表面TEM像を画像処理ソフト（ImageJ）で二値化画像処理し、粒子の90%（面積）が存在する領域の深さの厚みとした。

[0133] <全光線透過率、ヘイズ>

実施例で得られた粘着シートから、第2離型フィルム（粘着剤層の第2面側）を剥離して、スライドガラス（商品名：白研磨 No. 1、厚さ：0.8~1.0mm、全光線透過率：92%、ヘイズ：0.2%、松浪硝子工業（株）製）に貼り合わせた。さらに他方の第1離型フィルムを剥離して、粘着剤層（屈折率調整領域がスライドガラス側）/スライドガラスの層構成を有する試験片を作製した。一方、比較例の粘着剤層では、一方の離型フィルムを剥離して、上記同様のスライドガラスに貼り合わせ、さらに他方の離型フィルムを剥離して、粘着剤層/スライドガラスの層構成を有する試験片を作製した。上記試験片の可視光領域における全光線透過率、ヘイズ値を、ヘイズメーター（装置名：HM-150、（株）村上色彩研究所製）を用いて測定した。

[0134] <接着性>

実施例及び比較例で得られた粘着シートから、長さ100mm、幅20mmのシート片を切り出した。次いで、実施例の粘着シートから得られたシート片からは、第1離型フィルム（粘着剤層において分散液が塗布されなかつ

た側)を剥離した後、その粘着剤層面に、PETフィルム(商品名:ルミラーS-10、厚さ:25 μ m、東レ(株)製)を貼付(裏打ち)した。次に、第2離型フィルムを剥離して、試験板としてガラス板(商品名:ソーダライムガラス#0050、松浪硝子工業(株)製)に、2kgローラー、1往復の圧着条件で圧着し、試験板/粘着剤層(第1面がPET側)/PETフィルムから構成されるサンプルを作製した。一方、比較例の粘着シートから得られたシート片は、一方の離型フィルムを剥離した後、その粘着剤層面に、上記同様のPETフィルムした後、他方の離型フィルムを剥離して、上記同様の試験板を用いてサンプルを作製した。得られたサンプルについて、オートクレーブ処理(50 $^{\circ}$ C、0.5MPa、15分)し、その後、23 $^{\circ}$ C、50%R.H.の雰囲気下で30分間放冷した。放冷後、引張試験機(装置名:オートグラフAG-1S、(株)島津製作所製)を用い、JIS Z0237に準拠して、23 $^{\circ}$ C、50%R.H.の雰囲気下、引張速度300mm/分、剥離角度180 $^{\circ}$ の条件で、試験板から粘着シート(粘着剤層/PETフィルム)を引きはがし、180 $^{\circ}$ 引き剥がし接着力(N/20mm)を測定した。

[0135] <表面反射率の測定>

実施例で得られた粘着剤層の分散液が塗布された側の面(第2面)を反射率測定面とした。実施例で得られた粘着シートから第1離型フィルム(粘着剤層において分散液が塗布されなかった側)を剥離して、黒アクリル板(商品名「CLAREX」、日東樹脂工業製)を貼り合せた後、第2離型フィルム(粘着剤層において分散液が塗布された側)を剥離して、その剥離面を表面反射率測定用の試料とした。一方、比較例で得られた粘着剤層については、粘着シートから、一方の離型フィルムを剥離した後、上記同様の黒アクリル板にあり合わせた後、他方の離型フィルムを剥離して、その剥離面を表面反射率測定用の試料とした。表面反射率(Y値)は反射型分光光度計(U4100、(株)日立ハイテクノロジーズ製)により測定した。

[0136] <内部反射抑制率(透過率の向上効果)の測定>

実施例で得られた粘着シートから第2離型フィルム（粘着剤層において分散液が塗布された側）を剥離した後、その粘着剤層面に、トリアセチルセルロースフィルム上に屈折率1.36の低屈率層が形成された積層フィルムの低屈率側に貼り合せて、粘着剤層の低屈折率調整領域が、前記積層フィルム上の低屈率層に接するように積層した。次に、第1離型フィルムを剥離して、その粘着剤層面に、スライドガラス（商品名：白研磨 No. 1、厚さ：0.8～1.0mm、全光線透過率：92%、ヘイズ：0.2%、松浪硝子工業（株）製）を貼り合わせた。こうして、トリアセチルセルロースフィルム／低屈折率層／粘着剤層（第2面が低屈折率層側）／スライドガラスの層構成を有する試験片を作製した。一方、比較例で得られた粘着剤層については、粘着シートから、一方の離型フィルムを剥離した後、上記と同様にして、トリアセチルセルロースフィルム／低屈折率層／粘着剤層／スライドガラスの層構成を有する試験片を作製した。

[0137] 内部反射抑制率（透過率の向上効果）は、上記で作製した試験片の透過率を測定し、下式に基づき算出した。なお、下記式中の「粒子がない場合の透過率（%）」とは、比較例の試験片の反射率である。すなわち、内部反射抑制効果（透過率向上効果）は、屈折率調整層を有することでどの程度内部反射率が低減できたかを示す指標である。

内部反射抑制率（%）＝「透過率（%）」－「粒子がない場合の透過率（%）」

[0138]

[表1]

	粘着剤層										分散液				評価			
	粘着剤層の差違 (マトリクス)		厚み (μm)	低屈折率材料の分散等級				粒子速度 [%]	180度ビーム 接着力 [N/20mm]	透過特性		表面反射 特性		内部反射抑制率 (透過率の向上効果)				
	種類	第1面: 第1屈折率 (n1)		種類	屈折率	平均粒子径 [nm]	第2面: 第2屈折率 (n2): 表面平均			粒子の染台寸法 T [mm]	全光線透過率 [%]	Y(D65)	第1面と第2面との反射率差	透過率Y [%]	内部反射抑制率 (%)			
			種類					屈折率	平均粒子径 [nm]							第2面: 第2屈折率 (n2): 表面平均	粒子の染台寸法 T [mm]	分散液
実施例 1	A	1.48	100	(X1) 中空粒子	1.24	75	1.35	140	MEK/MIBK	1.5	0.8	10.8	2.0	2.0	90.8	0.8		
実施例 2	A	1.48	100	(X1) 中空粒子	1.24	75	1.36	100	エタノール/MIBK	1.4	0.6	12.2	1.6	2.4	91.0	1.0		
実施例 3	A	1.48	100	(X2) 中空粒子	1.32	80	1.37	100	IPA	1.5	0.8	9.2	2.4	1.6	90.5	0.5		
実施例 4	A	1.48	100	(X3) 中空粒子	1.33	60	1.38	150	IPA	2.0	0.6	11.8	2.4	1.6	90.5	0.5		
実施例 5	A	1.48	100	(Y1) MgF ₂	1.38	40	1.45	80	エタノール	1.8	0.3	13.5	3.4	0.6	90.5	0.2		
実施例 6	C	1.47	23	(Y1) MgF ₂	1.38	40	1.44	200	エタノール	2.0	0.5	8.8	3.3	0.7	90.5	0.2		
実施例 7	B	1.48	150	(Y2) 水晶石	1.34	50	1.41	150	エタノール	2.0	0.5	12.5	3.0	1.0	90.4	0.4		
実施例 8	D	1.47	20	(Y2) 水晶石	1.34	50	1.42	200	エタノール	2.0	0.4	2.3	3.2	0.8	90.3	0.3		
比較例 1	A	1.48	100	-	-	-	1.48	-	-	-	0.3	18.5	4.0	0.0	90.0	-		
比較例 2	B	1.49	150	-	-	-	1.49	-	-	-	0.4	18.0	4.0	0.0	90.0	-		
比較例 3	C	1.47	23	-	-	-	1.47	-	-	-	0.3	9.5	4.0	0.0	90.0	-		
比較例 4	D	1.47	20	-	-	-	1.47	-	-	-	0.3	4.2	4.0	0.0	90.0	-		

[0139] 表1中、

(X1) 中空ナノシリカ粒子：屈折率1.24（商品名：スルーリア5320、粒径75nm、日揮触媒化成株式会社製）、

(X2) 中空ポリマー微粒子：屈折率1.32（商品名：テクポリマーNH 品番XX-255AA、粒径80nm、積水化成品株式会社製）、

(X3) 中空ポリマー微粒子：屈折率1.33（商品名：テクポリマーNH 品番XX-260AA、粒径60nm、積水化成品株式会社製）、

(Y1) MgF_2 ：1.38、平均一次粒子径：40nm、CIKナノテック（株）製

(Y2) Na_3AlF_6 ：1.34、平均一次粒子径：50nm、CIKナノテック（株）製、

MEK/MIBK メチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン=9/1（容量比）、

エタノール/MIBK エタノール/メチルイソブチルケトン=9/1（容量比）、

IPA イソプロピルアルコール、
を示す。

符号の説明

- [0140] 1 粘着剤層
 1 a 粘着剤層全体の基盤（マトリクス）
 2 低屈折率材料
 f 1 粘着剤層の第1面
 f 2 粘着剤層の第2面
 T 屈折率調整領域の厚さ
 S 支持体
 3 a 支持体
 3 b 支持体
 4 光学フィルム
 5 低屈折の光学部材

10 . . . 分散液

請求の範囲

- [請求項1] 第1面および前記第1面の反対側に第2面を有する粘着剤層であつて、
- 前記粘着剤層は、ベースポリマーを含有する粘着剤組成物によって粘着剤層全体の基盤を形成しており、
- 前記第1面は前記粘着剤組成物に基づく第1屈折率を有し、一方、前記第2面の第2屈折率は前記第1面の第1屈折率よりも低いことを特徴とする粘着剤層。
- [請求項2] 前記第1面の第1屈折率と第2面の第2屈折率の差が0.02～0.45であることを特徴とする請求項1または2記載の粘着剤層。
- [請求項3] 前記第2面の第2屈折率が1.45以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤層。
- [請求項4] 前記粘着剤層において、前記第2面側に、前記ベースポリマーの屈折率よりも、低い屈折率を有する低屈折率材料が分散していることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の粘着剤層。
- [請求項5] 前記低屈折率材料が分散している領域の厚みが、前記粘着剤層における第2面側から、厚み方向で600nm以下であることを特徴とする請求項4記載の粘着剤層。
- [請求項6] 前記ベースポリマーの屈折率が1.40～1.55であり、前記低屈折率材料の屈折率が1.10～1.45であることを特徴とする請求項4または5記載の粘着剤層。
- [請求項7] 前記ベースポリマーの屈折率と前記低屈率材料の屈折率の差が0.07～0.45であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の粘着剤層。
- [請求項8] 前記低屈率材料が、平均粒子径が10nm～150nmの粒子であることを特徴と請求項4～7のいずれかに記載の粘着剤層。
- [請求項9] 前記低屈率材料は、 MgF_2 、 CaF_2 及び Na_3AlF_6 からなる群から選択された少なくとも1つの無機粒子、多孔質シリカ粒子、中

空ナノシリカ粒子、並びに中空ポリマー粒子からなる群から選択された少なくとも1つの粒子であることを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載の粘着剤層。

[請求項10] 全光線透過率が85%以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の粘着剤層。

[請求項11] 前記第2面の反射率が0.5～3.5%であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の粘着剤層。

[請求項12] 前記第1面と第2面の反射率の差が、0.1～3.5%であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の粘着剤層。

[請求項13] ゲル分率が30～95重量%であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の粘着剤層。

[請求項14] 25℃での貯蔵弾性率 G' が0.05～0.50MPaであることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の粘着剤層。

[請求項15] 1Hzでの動的粘弾性測定時の $\tan \delta$ ピーク値が $-5 \sim -50^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の粘着剤層。

[請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の粘着剤層の製造方法であって、支持体上に、ベースポリマーを含有する粘着剤組成物によりベース粘着剤層を形成する工程(1)、

前記ベースポリマーの屈折率よりも、低い屈折率を有する低屈折率材料を分散させた分散液を準備する工程(2)、

前記ベース粘着剤層における、支持体側の第1面の反対側の第2面に、前記分散液を塗布して、当該分散液に含まれる前記低屈折率材料を、前記ベース粘着剤層の前記第2面から厚み方向に浸透させる工程(3)、及び

前記低屈折率材料が浸透した粘着剤層を乾燥する工程(4)、を含むことを特徴とする粘着剤層の製造方法。

[請求項17] 請求項1～15のいずれかに記載の粘着剤層および当該粘着剤層の

片面または両面に支持体を有することを特徴とする粘着シート。

[請求項18] 光学フィルムおよび当該光学フィルムの片面または両面に設けられた粘着剤層を有する粘着剤層付光学フィルムであって、

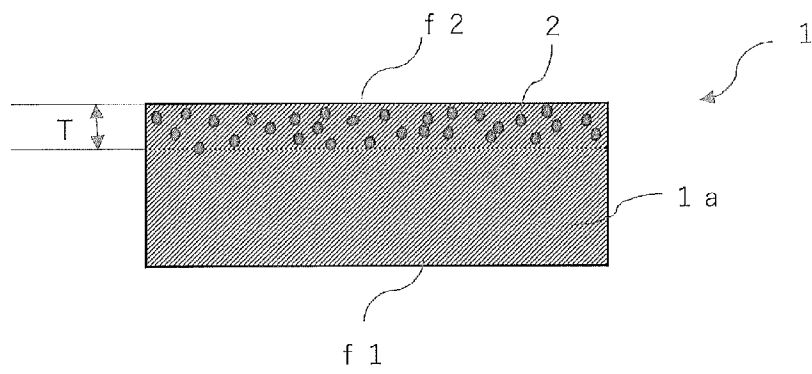
前記片面または両面の粘着剤層が、請求項1～15のいずれかに記載の粘着剤層であり、当該粘着剤層の第1面側が、前記光学フィルムに設けられていることを特徴とする粘着剤層付光学フィルム。

[請求項19] 前記光学フィルムが偏光フィルムであることを特徴とする請求項18記載の粘着剤層付光学フィルム。

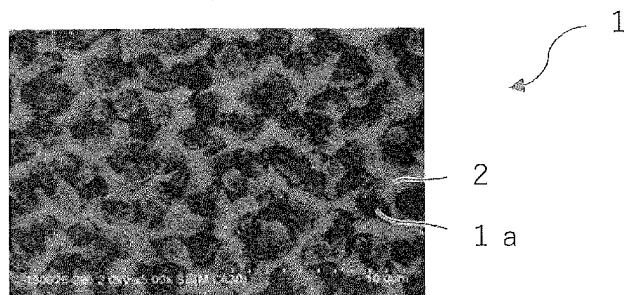
[請求項20] 請求項18または19記載の粘着剤層付光学フィルムおよび当該粘着剤層付光学フィルムの粘着剤層に貼り合わされた、低屈折率の光学部材を有することを特徴とする光学積層体。

[請求項21] 請求項1～15のいずれかに記載の粘着剤層、請求項18もしくは19記載の粘着剤層付光学フィルム、または請求項19記載の光学積層体を有することを特徴とする画像表示装置。

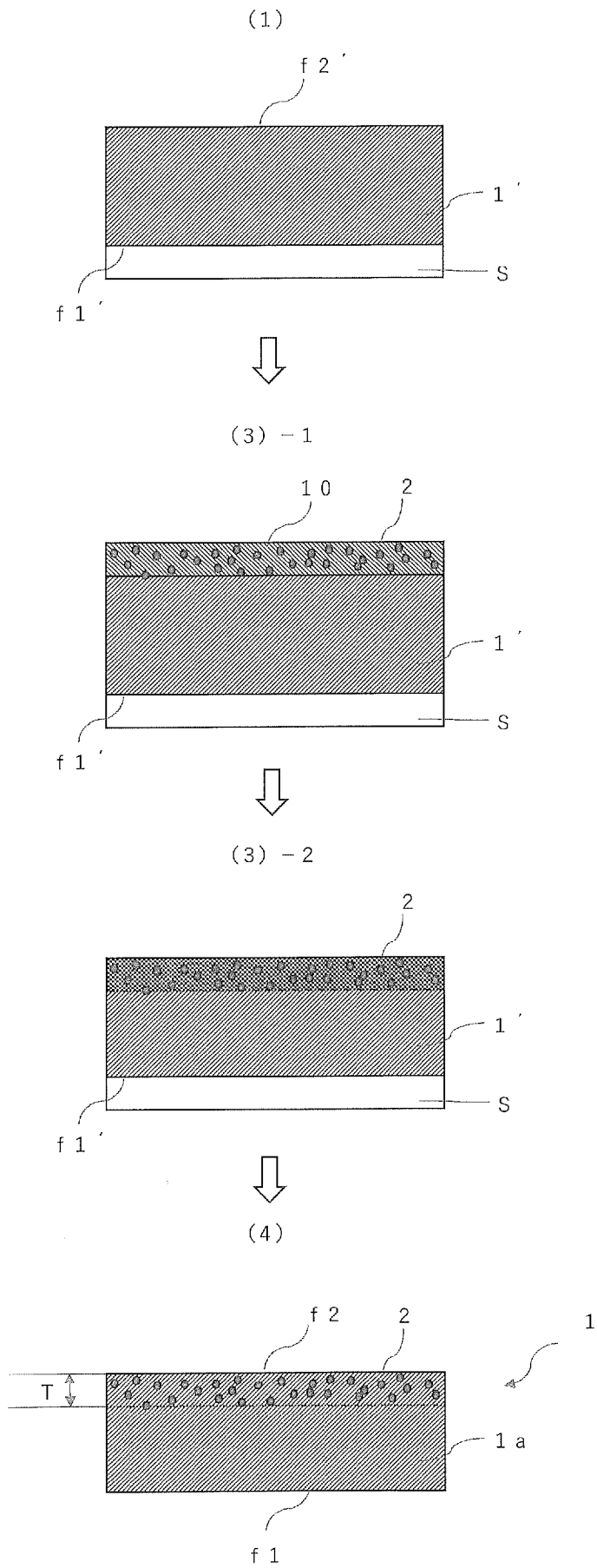
[図1]



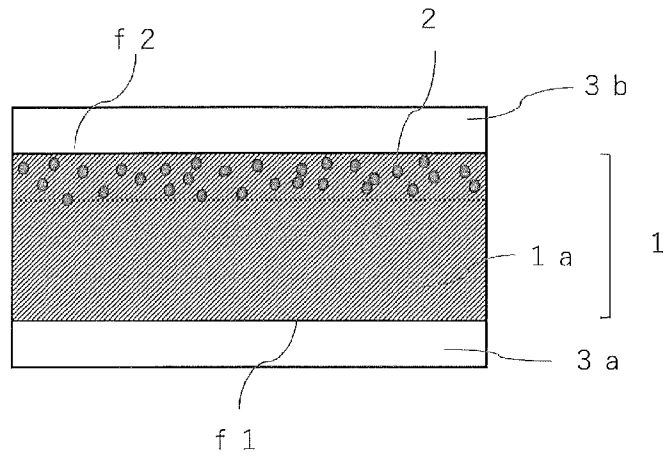
[図2]



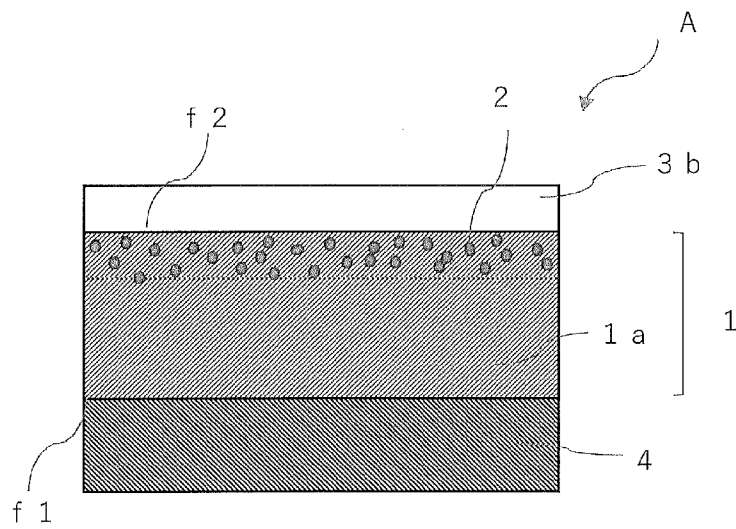
[図3]



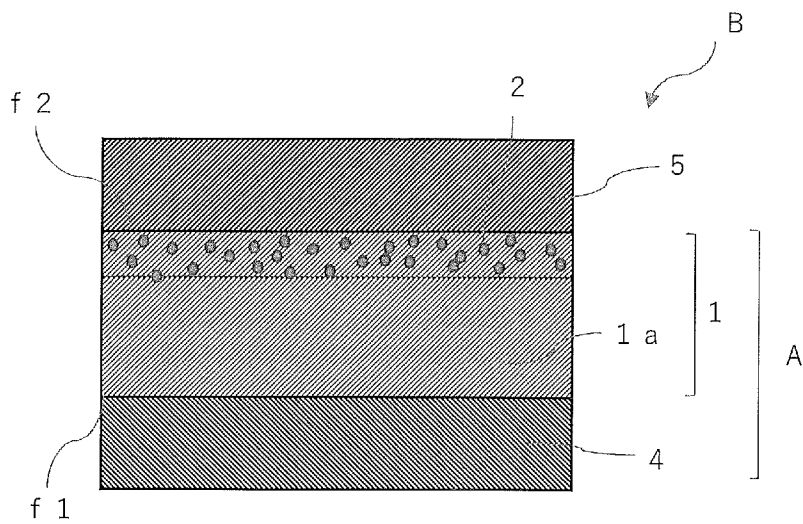
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/015629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J7/38(2018.01) i, C09J7/20(2018.01) i, C09J11/04(2006.01) i, C09J201/00(2006.01) i, G02B5/30(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09J7/38, C09J7/20, C09J11/04, C09J201/00, G02B5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2017-24266 A (NITTO DENKO CORPORATION) 02 February 2017, claim 1, example 1, paragraphs [0084], [0100], [0118], fig. 3 (Family: none)	1-3, 10-15, 21 16 4-9, 17-20
X Y A	WO 2015/108159 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 23 July 2015, claim 1, example 1, paragraph [0026], fig. 5 & US 2016/0084991 A1, claim 1, example 1, paragraph [0036], fig. 5 & KR 10-2015-0112003 A & CN 105190367 A & TW 201542380 A	1-3, 10-15, 21 16 4-9, 17-20

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11.06.2019	Date of mailing of the international search report 02.07.2019
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/015629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-43678 A (NITTO DENKO CORPORATION) 02 March 2017, claims 1, 3, 5, paragraphs [0068]-[0094], fig. 1a & WO 2017/033741 A1 & CN 107922807 A & KR 10-2018-0044233 A	1-7, 10-15, 17-21 8, 9, 16
X Y	WO 2015/060177 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 30 April 2015, claims 1-3, paragraphs [0019], [0020] (Family: none)	1-8, 10-15, 17-21 9-16
Y A	JP 2017-171819 A (HITACHI MAXELL LTD.) 28 September 2017, claim 2, paragraph [0023] (Family: none)	9-21 1-8
Y A	JP 2011-37978 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 24 February 2011, claim 1, paragraph [0006] (Family: none)	9-21 1-8
Y A	JP 2016-160284 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 25 September 2016, claim 6, paragraph [0058] (Family: none)	9-21 1-8
A	JP 2017-64954 A (NITTO DENKO CORPORATION) 06 April 2017, comparative examples (Family: none)	1-21
A	WO 2002/067044 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 August 2002, entire text (Family: none)	1-21
A	KR 10-2012-0049650 A (LG-CHEM, LTD.) 17 May 2012, entire text (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09J7/38(2018.01)i, C09J7/20(2018.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09J7/38, C09J7/20, C09J11/04, C09J201/00, G02B5/30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2017-24266 A (日東電工株式会社) 2017.02.02, 請求項1、実施例1、[0084]、[0100]、[0118]、図3(ファミリーなし)	1-3, 10-15, 21 16 4-9, 17-20
X Y	WO 2015/108159 A1 (日東電工株式会社) 2015.07.23, 請求項1、実施例1、[0026]、図5 & US 2016/0084991 A1, claim1, example1, [0036], Fig.5	1-3, 10-15, 21 16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.06.2019	国際調査報告の発送日 02.07.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 明子 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	& KR 10-2015-0112003 A & CN 105190367 A & TW 201542380 A	4-9, 17 -20
X	JP 2017-43678 A (日東電工株式会社) 2017.03.02, 請求項1、3、 5、[0068]~[0094]、図1a & WO 2017/033741 A1 & CN 107922807 A & KR 10-2018-0044233 A	1-7, 10 -15, 17 -21
A		8, 9, 16
X	WO 2015/060177 A1 (三菱樹脂株式会社) 2015.04.30, 請求項1-3、 [0019]、[0020] (ファミリーなし)	1-8, 10 -15, 17 -21
Y		9-16
Y A	JP 2017-171819 A (日立マクセル株式会社) 2017.09.28, 請求項2、 [0023] (ファミリーなし)	9-21 1-8
Y A	JP 2011-37978 A (積水化学工業株式会社) 2011.02.24, 請求項1、 [0006] (ファミリーなし)	9-21 1-8
Y A	JP 2016-160284 A (旭化成株式会社) 2016.09.25, 請求項6、[00 58] (ファミリーなし)	9-21 1-8
A	JP 2017-64954 A (日東電工株式会社) 2017.04.06, 比較例 (ファミ リーなし)	1-21
A	WO 2002/067044 A1 (松下電器産業株式会社) 2002.08.29, 全文 (フ ァミリーなし)	1-21
A	KR 10-2012-0049650 A (LG-CHEM, LTD.) 2012.05.17, 全文 (ファミ リーなし)	1-21