

(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
2025年1月23日(23.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/018369 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/38 (2018.01) C09J 133/10 (2006.01)
C09J 125/08 (2006.01) C09J 133/14 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/025701
- (22) 国際出願日: 2024年7月17日(17.07.2024)
- (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 2023-116719 2023年7月18日(18.07.2023) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 市川 大翔 (ICHIKAWA, Hiroto); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 平田 稔朗 (HIRATA, Toshiaki); 〒5220314 滋賀県犬上郡多賀町大字四手字諏訪510-5 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 内田 徳之 (UCHIDA, Noriyuki); 〒5220314 滋賀県犬上郡多賀町大字四手字諏訪510-5 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着シート

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adhesive sheet that has excellent bending resistance and is unlikely to come off or be partially detached even when repeatedly subjected to a bending operation. The present invention is an adhesive sheet having an adhesive agent layer. When a cohesive force test is performed on the adhesive sheet in a sequential flow from a state in which SUS plates are attached to both the upper and lower surfaces of the adhesive sheet, until a time point (time point t_2) at which the adhesive sheet has been allowed to stand for 3 minutes in a state, immediately after a time point (time point t_1) at which a stress of 10 kPa has been applied in a shear direction applied to the SUS plate on the upper surface for 3 minutes, where said stress of 10 kPa has been removed, the shear strain of the adhesive sheet is at least 250% at the time point t_1 and the shear deformation recovery ratio of the adhesive sheet is at least 80% at the time point t_2 .

(57) 要約: 本発明は、耐屈曲性に優れ、屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生し難い粘着シートを提供することを目的とする。本発明は、粘着剤層を有する粘着シートであって、前記粘着シートの上下両面にSUS板を貼り付けた状態から、上面のSUS板に対してせん断方向に10kPaの応力を3分間負荷した時点(時点 t_1)の直後に、該10kPaの応力を除荷し3分間静置した時点(時点 t_2)までを一連の流れとする凝集力試験を行ったとき、前記時点 t_1 でのせん断歪みが250%以上であり、前記時点 t_2 でのせん断変形回復率が80%以上である粘着シートである。

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：粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、携帯情報端末（Personal Digital Assistants、PDA）等の携帯電子機器においては、組み立てのために粘着シートが用いられている（例えば、特許文献1、2）。また、光学部材を貼り合わせる用途にも粘着シートが用いられている（例えば、特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-242541号公報
特許文献2：特開2009-258274号公報
特許文献3：特開2012-214544号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 折り曲げ可能な画像表示装置に適用されるフレキシブルディスプレイの光学フィルムや粘着剤層が積層された光学フィルム積層体等に用いられる粘着シートには、従来の平面上ディスプレイパネルで必要とされた光学特性や耐久性に加えて、光学フィルムを変形させる屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生しないことが要求される。

[0005] そのため、従来、フレキシブルディスプレイの光学フィルムに用いられる粘着シートでは、粘着剤層のせん断貯蔵弾性率を適切な範囲に調整することで耐屈曲性を向上し、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生しにくくしていた。これは、せん断貯蔵弾性率が適切な範囲を満たす場合、屈曲操作を行っても粘着剤層が容易にせん断変形し、粘着シートに加わる微小な変形応力を緩和できるためである。

[0006] しかし、今後、折り曲げ可能な画像表示装置について大画面化、薄型化、巻き取り可能なローラブルデバイス等の応用化を検討した場合、そのような応用化をした折り曲げ可能な画像表示装置に対して屈曲操作を行う際には、粘着剤層の変形量が増加し、粘着シートに加わる変形応力が大きくなる。その結果、粘着剤層のせん断貯蔵弾性率を適切な範囲に調整していても、粘着シートに加わる変形応力を緩和できず、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することがある。

[0007] 本発明は、耐屈曲性に優れ、屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生し難い粘着シート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

[0008] 本開示 1 は、粘着剤層を有する粘着シートであって、上記粘着シートの上下両面に SUS 板を貼り付けた状態から、上面の SUS 板に対してせん断方向に 10 kPa の応力を 3 分間負荷した時点（時点 t_1 ）の直後に、該 10 kPa の応力を除荷し 3 分間静置した時点（時点 t_2 ）までを一連の流れとする凝集力試験を行ったとき、上記時点 t_1 でのせん断歪みが 250% 以上であり、上記時点 t_2 でのせん断変形回復率が 80% 以上である粘着シートである。

本開示 2 は、上記時点 t_2 でのせん断変形回復率が、90% 以上である本開示 1 の粘着シートである。

本開示 3 は、上記時点 t_1 でのせん断歪みが、300% 以上である本開示 1 又は 2 の粘着シートである。

本開示 4 は、ポリイミドに対する 180° 剥離力が、10.0 N/25 mm 以上である本開示 1、2 又は 3 の粘着シートである。

本開示 5 は、ポリイミドに対する 180° 剥離力が、14.0 N/25 mm 以上である本開示 4 の粘着シートである。

本開示 6 は、上記粘着剤層が、スチレン及び環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種である単量体成分（a）に由来する構成単位を有するブロック（A）と、下記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルである単量体成分（b）に由来する構成単

位を有するブロック（B）とで構成されるブロック共重合体を含有する本開示1、2、3、4又は5の粘着シートである。

本開示7は、上記ブロック（A）が、更に、極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有する本開示6の粘着シートである。

本開示8は、上記ブロック（A）が、更に、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を有する本開示7の粘着シートである。

本開示9は、上記ブロック（A）中における、上記単量体成分（a）に由来する構成単位の含有割合が80質量%以上である本開示6、7又は8の粘着シートである。

本開示10は、上記ブロック（B）中における、上記単量体成分（b）に由来する構成単位の含有割合が20質量%以上45質量%以下である本開示6、7、8又は9の粘着シートである。

本開示11は、上記ブロック（B）が、更に、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位を有し、上記ブロック（B）中における、上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合が5質量%以上30質量%以下である本開示6、7、8、9又は10の粘着シートである。

本開示12は、上記ブロック共重合体が、極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有する本開示6、7、8、9、10又は11の粘着シートである。

本開示13は、上記ブロック共重合体が、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を有する本開示12の粘着シートである。

本開示14は、上記ブロック共重合体が、上記ブロック（B）が上記ブロック（A）で挟まれているA-B-A型のトリブロック構造である本開示6、7、8、9、10、11、12又は13の粘着シートである。

本開示15は、上記ブロック共重合体中における、上記ブロック（A）の含有割合が7.25質量%以上15質量%以下である本開示6、7、8、9、10、11、12、13又は14の粘着シートである。

本開示16は、上記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)が、25万以上100万以下である本開示6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15の粘着シートである。

本開示17は、上記ブロック共重合体の溶解度パラメーター(SP値)が、 $9.30(J/cm^3)^{1/2}$ 以上である本開示6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16の粘着シートである。

本開示18は、粘着剤層を有する粘着シートであって、上記粘着剤層が、スチレン及び環状構造を有する(メタ)アクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種である単量体成分(a)に由来する構成単位を有するブロック(A)と、下記式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルである単量体成分(b)に由来する構成単位を有するブロック(B)とで構成されるブロック共重合体を含有し、上記ブロック(A)中における、上記単量体成分(a)に由来する構成単位の含有割合が80質量%以上であり、上記ブロック(B)中における、上記単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合が20質量%以上45質量%以下であり、上記ブロック共重合体中における、上記ブロック(A)の含有割合が7.25質量%以上15質量%以下である粘着シートである。

本開示19は、上記ブロック(B)が、更に、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位を有し、上記ブロック(B)中における、上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合が5質量%以上30質量%以下である本開示18の粘着シートである。

本開示20は、上記ブロック共重合体が、上記ブロック(B)が上記ブロック(A)で挟まれているA-B-A型のトリブロック構造である本開示18又は19の粘着シートである。

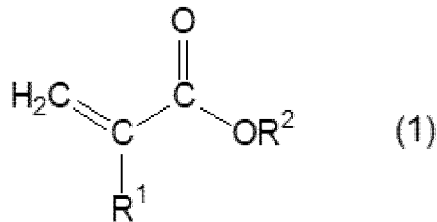
本開示21は、上記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)が、25万以上100万以下である本開示18、19又は20の粘着シートである。

本開示22は、上記ブロック共重合体の溶解度パラメーター(SP値)が、

9. $30 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 以上である本開示18、19、20又は21の粘着シートである。

本開示23は、基材を有さない本開示1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22の粘着シートである。

[0009] [化1]



[0010] 式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数が9以上のアルキル基を表す。

以下、本発明を詳述する。

[0011] 本発明者らは、粘着シートについて、一定時間特定の応力を負荷した際のせん断歪み、及び、該応力を除荷して一定時間後のせん断変形回復率を特定の値に調整することを検討した。その結果、耐屈曲性に優れ、屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生し難い粘着シートが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明の粘着シートは、変形量が小さい屈曲操作だけではなく、変形量が大きい屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生し難い。

[0012] 本発明の粘着シートは、粘着剤層を有する粘着シートであって、上記粘着シートの上下両面にSUS板を貼り付けた状態から、上面のSUS板に対してせん断方向に10kPaの応力を3分間負荷した時点(時点 t_1)の直後に、該10kPaの応力を除荷し3分間静置した時点(時点 t_2)までを一連の流れとする凝集力試験を行ったとき、上記時点 t_1 でのせん断歪みが250%以上であり、上記時点 t_2 でのせん断変形回復率が80%以上である粘着シートである。

[0013] 図1に凝集力試験の方法を表す模式図を示す。

即ち、図1に示すように、幅10mm×長さ20mmの粘着シート1により、80℃のSUS板21及び22（エタノールで洗浄後乾拭したSUS304板）をそれぞれ上下に貼り合わせ、下面に貼り合わせたSUS板22の一端をクランプ3で固定した。SUS板21及び22を80℃に維持しながら、23℃の温度環境下で、上面に貼り合わせたSUS板21の一端に、200gの重り4をぶら下げ、せん断方向に10kPaの応力を加え、10kPaの応力を3分間負荷したとき（時点 t_1 ）、微小せん断クリープ測定装置（旭精工社製、「微小せん断クリープ測定装置」）等を用い、粘着シート1のせん断方向の変位量 δ_1 を精密測定する。更に、上記時点 t_1 において重り4を外し、10kPaの応力を除荷した後、上記時点 t_1 から3分後（時点 t_2 ）の粘着シート1のせん断方向の変位量 δ_2 を変位量 δ_1 と同様にして精密測定する。以下の式(1)及び式(11)から、本発明の粘着シートの上記時点 t_1 でのせん断歪み、及び、本発明の粘着シートの上記時点 t_2 でのせん断変形回復率を算出する。

$$\text{せん断歪み (\%)} = 100 \times \delta_1 / h \quad (1)$$

$$\text{せん断変形回復率 (\%)} = 100 \times \{ (\delta_1 / h) - (\delta_2 / h) \} / (\delta_1 / h) \quad (11)$$

（ δ_1 ：粘着シート1の時点 t_1 でのせん断方向の変位量、 δ_2 ：粘着シート1の時点 t_2 でのせん断方向の変位量、 h ：粘着シート1の厚み）

なお、本発明の粘着シートが両面に粘着剤層を有し、両面の粘着剤層が異なる場合、凝集力試験における粘着剤層の上面・下面については特に限定されない。また、本発明の粘着シートが基材を有し、基材の一方の面に粘着剤層を有する片面粘着シートである場合には、粘着剤層を下面としてSUS板（図1におけるSUS板22）に貼り合わせ、上面（図1におけるSUS板21の位置に相当）に位置する基材に図1のように200gの重りを取り付けて、凝集力試験を行うものとする。

[0014] 本発明の粘着シートは、上記時点 t_1 でのせん断歪みの下限が250%である

。本発明の粘着シートの上記時点 t_1 でのせん断歪みが250%以上であることにより、本発明の粘着シートが優れた変形性を有するため、本発明の粘着シートは耐屈曲性に優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することを防止することができる。本発明の粘着シートの上記時点 t_1 でのせん断歪みの好ましい下限は300%、より好ましい下限は350%である。

[0015] 本発明の粘着シートの上記時点 t_1 でのせん断歪みの好ましい上限は500%である。本発明の粘着シートの上記時点 t_1 でのせん断歪みが500%以下であることにより、本発明の粘着シートが変形に対する回復性により優れるものとなるため、本発明の粘着シートは繰り返し屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。本発明の粘着シートの上記時点 t_1 でのせん断歪みのより好ましい上限は450%、更に好ましい上限は400%である。

[0016] 本発明の粘着シートの上記時点 t_1 でのせん断歪みを上述した範囲内に調整する方法としては、例えば、後述する粘着剤層に含有するブロック共重合体について、組成を変更する方法、硬化剤の種類を変更することや硬化剤の含有量を小さくすることによりブロック共重合体同士の架橋度を小さくする方法や、重量平均分子量を大きくする方法や、後述するブロック共重合体の絡み合い点間分子量を大きくする方法、分子量分布 (M_w/M_n) を小さくする方法等が挙げられる (M_w : 重量平均分子量、 M_n : 数平均分子量)。
なお、数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) とは、GPC (Gel Permeation Chromatography : ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) 法による標準ポリスチレン換算の分子量である。GPC法では、例えば、2690 Separations Module (Waters社製) 等を使用できる。具体的には、ブロック共重合体をテトラヒドロフラン (THF) によって50倍希釈し、得られた希釈液をフィルター (材質 : ポリテトラフルオロエチレン、ポア径 : $0.2 \mu\text{m}$) で濾過することにより、測定サンプルを調製する。次に、この測定サンプルを

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（例えば、Waters社製、「2690 Separations Module」等）に供給して、サンプル流量1 mL/min、カラム温度40°Cの条件でGPC測定を行う。ブロック共重合体のポリスチレン換算分子量を測定して、この値をブロック共重合体の重量平均分子量、数平均分子量とする。

[0017] 本発明の粘着シートは、上記時点 t_2 でのせん断変形回復率の下限が80%である。本発明の粘着シートの上記時点 t_2 でのせん断変形回復率が80%以上であることにより、本発明の粘着シートが変形に対する回復性に優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することを防止することができる。本発明の粘着シートの上記時点 t_2 でのせん断変形回復率の好ましい下限は90%、より好ましい下限は95%である。

また、本発明の粘着シートの上記時点 t_2 でのせん断変形回復率の好ましい上限は100%である。

[0018] 本発明の粘着シートの上記時点 t_2 でのせん断変形回復率を上述した範囲内に調整する方法としては、例えば、後述する粘着剤層に含有するブロック共重合体の組成を変更する方法、分子量分布（ M_w/M_n ）を小さくする方法、硬化剤によりブロック共重合体同士を架橋する方法等が挙げられる。

[0019] 本発明の粘着シートのポリイミドに対する180°剥離力の好ましい下限は、10.0 N/25 mmである。本発明の粘着シートのポリイミドに対する180°剥離力が10.0 N/25 mm以上であることにより、本発明の粘着シートが耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲したまま静置した場合においても、被着体からの剥がれをより抑制することができる。屈曲半径を大きくした場合でも被着体からの剥がれをより抑制でき、フレキシブルデバイスの薄型化が可能な観点から、本発明の粘着シートのポリイミドに対する180°剥離力のより好ましい下限は14.0 N/25 mmであり、更に好ましい下限は20.0 N/25 mmである。

また、本発明の粘着シートの変形性の観点から、本発明の粘着シートのポリ

イミドに対する180°剥離力の好ましい上限はなく、高ければ高いほど好ましい。

なお、本発明の粘着シートのポリイミドに対する180°剥離力は、引張試験機（島津製作所社製、「オートグラフAGS-X」等）等を用いて、JIS Z0237に準拠し、引張試験を行うこと等により測定できる。

[0020] 本発明の粘着シートのポリイミドに対する180°剥離力を上述した範囲内に調整する方法としては、例えば、後述する粘着剤層に含有させるブロック共重合体の組成を変更する方法、後述する粘着剤層に粘着付与樹脂を含有させる方法、後述する粘着剤層にシランカップリング剤を添加させる方法、ブロック共重合体の重量平均分子量を調整する方法、硬化剤の種類を変更することや硬化剤の含有量を調整することによりブロック共重合体同士の架橋度を調整する方法、後述する粘着剤層に粒子・フィラーを添加させる方法、粘着剤層を発泡構造化する方法等が挙げられる。

[0021] 本発明の粘着シートは、粘着剤層を有する。

上記粘着剤層は、スチレン及び環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種である単量体成分（a）に由来する構成単位を有するブロック（A）と、上記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルである単量体成分（b）に由来する構成単位を有するブロック（B）とで構成されるブロック共重合体を含有することが好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、アクリル又はメタクリルのことを意味する。

上記ブロック共重合体がブロック（A）を含有することにより、本発明の粘着シートの凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体がブロック（B）を含有することにより、粘着剤層に含有する分子同士の絡み合い点間分子量がより大きくなることで分子の自由体積がより大きくなるため、得られる粘着剤層は変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の

粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。従って、上記ブロック共重合体がブロック（A）とブロック（B）とを含有することにより、上記粘着剤層は変形に対するより優れた回復性とより優れた変形性を両立し、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなる。

なお、絡み合い点間分子量とは、長いポリマー鎖同士が横切って移動することが許されないことに由来する絡み合いと呼ばれる物理結合の結合点間の分子量のことを意味する。この絡み合い点間分子量は、ポリマーの主鎖を構成するモノマー単位の分子量 M_v と絡み合い点間の主鎖結合の数 N_v の積で表される。

[0022] 上記単量体成分（a）は、本発明の粘着シートの屈曲に対する回復性の観点から、スチレンを含むことが好ましい。

また、上記環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸2-フェノキシエチル等の芳香環構造を有する（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル等の脂環構造を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。なかでも、本発明の粘着シートの屈曲に対する回復性をより向上させる観点から、（メタ）アクリル酸ベンジルが好ましい。

[0023] 上記ブロック（A）中における、上記単量体成分（a）に由来する構成単位の含有割合の好ましい下限は80質量%である。上記単量体成分（a）に由来する構成単位の含有割合が80質量%以上であることにより、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記単量体成分（a）に由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は85質量%、更に好ましい下限は90質量%である。

また、上記単量体成分（a）に由来する構成単位の含有割合の上限は特に限

定されず、100質量%であってもよい。

なお、上記単量体成分(a)に由来する構成単位が複数ある場合、上記単量体成分(a)に由来する構成単位の含有割合は、当該含有する単量体成分(a)に由来する構成単位の合計含有割合のことを意味する。

[0024] 上記ブロック(A)は、更に、極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有することが好ましい。上記ブロック(A)が極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有することにより、得られる粘着剤層の凝集力及び粘着力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。また、被着体との相互作用がより大きくなるため、本発明の粘着シートの粘着力がより向上する。

[0025] 上記極性官能基含有モノマーとしては、例えば、カルボキシ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、グリシジル基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、ニトリル基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー等が挙げられる。なかでも、本発明の粘着シートの屈曲に対する回復性及び粘着力がより向上する観点から、カルボキシ基含有モノマー、水酸基含有モノマーが好ましく、カルボキシ基含有モノマーがより好ましい。

[0026] 上記カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸等が挙げられる。なかでも、得られる粘着剤層の変形性の観点から、分子量が小さい炭素数が少ないモノマーが好ましく、(メタ)アクリル酸(即ち、上記ブロック(A)は、更に、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位を有すること)が特に好ましい。

[0027] 上記ブロック(A)中における、上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合の好ましい下限は5質量%であり、好ましい上限は20質量%である。上記ブロック(A)中における、上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が5質量%以上であることにより、得られる粘着剤層の凝集力及び粘着力がより大きくなることで変形に対する回復

性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（A）中における、上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が20質量%以下であることにより、得られる粘着剤層が本発明の粘着シートは変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（A）中における、上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は6.5質量%、より好ましい上限は15質量%、更に好ましい下限は8質量%、更に好ましい上限は12質量%である。

[0028] 上記水酸基含有モノマーとしては、例えば、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド（HEAA）等の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0029] 上記ブロック（A）中における、上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合の好ましい下限は5質量%であり、好ましい上限は20質量%である。上記ブロック（A）中における、上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が5質量%以上であることにより、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（A）中における、上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が20質量%以下であることにより、得られる粘着剤層が本発明の粘着シートは変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（A）中における、上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は6.5質量%、より好ましい上限は15質量%、更に好ましい下限は8質量%、更に好ましい上限は1

2質量%である。

[0030] 上記酸無水物基含有モノマーとしては、例えば、無水マレイン酸が挙げられる。

上記グリシジル基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートが挙げられる。

上記アミド基含有モノマーとしては、例えば、イソプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

上記ニトリル基含有モノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

[0031] 上記ブロック（A）中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合の好ましい下限は5質量%であり、好ましい上限は20質量%である。上記ブロック（A）中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合が5質量%以上であることにより、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（A）中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合が20質量%以下であることにより、得られる粘着剤層が本発明の粘着シートは変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（A）中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合のより好ましい下限は6.5質量%、より好ましい上限は15質量%、更に好ましい下限は8質量%、更に好ましい上限は12質量%である。

[0032] 上記ブロック（B）中における、上記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸イソステアリル等

が挙げられる。なかでも、本発明の粘着シートの変形性を更に向上させる観点から、上記式(1)中の R^2 で表されるアルキル基の炭素数が12以上である(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル等がより好ましい。

また、上記粘着剤層の変形に対する回復性及び粘着力の観点から、上記式(1)中の R^2 で表されるアルキル基の炭素数の好ましい上限は22であり、より好ましい上限は18である。

[0033] 上記ブロック(B)中における、上記単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合の好ましい下限は20質量%であり、好ましい上限は45質量%以下である。上記単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合が20質量%以上であることにより、粘着剤層に含有する分子同士の絡み合う分子量がより大きくなることで分子の自由体積がより大きくなるため、得られる粘着剤層は変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合が45質量%以下であることにより、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は25質量%、より好ましい上限は40質量%、更に好ましい下限は30質量%、更に好ましい上限は38質量%である。

なお、上記単量体成分(b)に由来する構成単位が複数ある場合、上記単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合は、当該含有する単量体成分(b)に由来する構成単位の合計含有割合のことを意味する。

[0034] 上記ブロック(B)は、更に、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位を有することが好ましい。上記ブロック(B)が末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体を有するこ

とにより、上記ブロック（B）は、上記式（1）で表される（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位と、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位とを有するものとなり、側鎖に有する末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位が相互作用によって凝集し、擬似的な架橋を形成した構造を有するものとなる。上記ブロック（B）がこのような構造を取ることで、剥離応力がかかってひずみが大きくなった場合に、上記擬似的な架橋が切れて、上記ブロック（B）を有するブロック共重合体の分子が伸びることから、上記粘着剤層は柔軟性が高い性質を示すことでより高い粘着力及びより優れた変形性を有するものとなる。つまり、上記ブロック（B）は、更に、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体を含むことにより、本発明の粘着シートの粘着力及び変形性がより向上し、その結果、耐屈曲性により優れるものとなり、特に、屈曲したまま静置した場合において、被着体からの剥がれをより抑制することができるものとなる。

[0035] 上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体は、片末端に重合性不飽和二重結合を有していてもよく、両末端に重合性不飽和二重結合を有していてもよい。なかでも、分子内での化学架橋が起きにくく、本発明の粘着剤組成物の保持性がより向上する観点から、片末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体が好ましい。

[0036] 上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体としては、例えば、片末端又は両末端に重合性不飽和炭素-炭素二重結合を含有する基を有する、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン重合体、プロピレン重合体、ブチレン重合体等が挙げられる。上記重合性不飽和炭素-炭素二重結合を含有する基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニルエーテル基、スチリル基等が挙げられる。なかでも、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの共重合性に優れることから、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体として、具体

的には、片末端に（メタ）アクリロイル基を有するエチレンマクロモノマー、片末端に（メタ）アクリロイル基を有するプロピレンマクロモノマー、片末端に（メタ）アクリロイル基を有するエチレンーブチレンマクロモノマー、片末端に（メタ）アクリロイル基を有するエチレンープロピレンマクロモノマー等が挙げられる。なかでも、後述するアクリル系共重合体のガラス転移温度が好適な範囲を満たしやすくなり、本発明の粘着剤組成物の粘着力がより向上する観点から、片末端に（メタ）アクリロイル基を有するエチレンーブチレンマクロモノマー、片末端に（メタ）アクリロイル基を有するエチレンープロピレンマクロモノマーが好ましい。

なお、これらの末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、本明細書中において、「マクロモノマー」とは、重量平均分子量1000～10万程度の重合可能な官能基を有するモノマーを指す。

[0037] 上記ブロック（B）中における、上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合は、好ましい下限が5質量%であり、好ましい上限が30質量%である。上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合が5質量%以上であることにより、上記粘着剤層の粘着力がより向上する。上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合が30質量%以下であることにより、上記粘着剤層が硬くなりすぎず、変形性により優れるものとなる。上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は8質量%、より好ましい上限は25質量%、更に好ましい下限は10質量%、更に好ましい上限は20質量%である。

[0038] 上記ブロック（B）は、上記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位、上記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位以外のその他のモノマーに由来する構成単位を有していてもよい。

上記ブロック（B）に含まれるその他のモノマーに由来する構成単位としては、例えば、上記式（1）中の R^2 で表されるアルキル基の炭素数が8以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位等が挙げられる。上記式（1）中の R^2 で表されるアルキル基の炭素数が8以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。また、アクリル酸、無水マレイン酸、N,N-ジメチルアクリルアミド等に由来する構成単位も上記その他のモノマーに由来する構成単位として挙げられる。

[0039] 上記ブロック共重合体は、極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有することが好ましい。上記ブロック共重合が極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有することにより、得られる粘着剤層の凝集力及び粘着力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。また、被着体との相互作用がより大きくなるため、本発明の粘着シートの粘着力がより向上する。

[0040] 上記ブロック共重合体における上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位としては、上述したブロック（A）における極性官能基含有モノマーに由来する構成単位と同様のものが挙げられる。なかでも、得られる粘着剤層の変形性の観点から、上記ブロック共重合体は、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を有することが好ましい。

[0041] 上記ブロック共重合体中における、上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合の好ましい下限は1質量%であり、好ましい上限は10質量%である。上記ブロック共重合体中における、上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が1質量%以上であることにより、得られる粘着剤層の凝集力及び粘着力がより大きくなることで変形に対する

回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返して行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体中における上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が10質量%以下であることにより、得られる粘着剤層が本発明の粘着シートは変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体中における上記カルボキシ基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は2質量%、より好ましい上限は8質量%、更に好ましい下限は3質量%、更に好ましい上限は5質量%である。

[0042] 上記ブロック共重合体中における、上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合の好ましい下限は1質量%であり、好ましい上限は10質量%である。上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が1質量%以上であることにより、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返して行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体中における、上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合が10質量%以下であることにより、得られる粘着剤層が本発明の粘着シートは変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体中における、上記水酸基含有モノマーに由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は2質量%、より好ましい上限は8質量%、更に好ましい下限は3質量%、更に好ましい上限は5質量%である。

[0043] 上記ブロック共重合体中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合の好ましい下限は1質量%であり、好ましい上限は10質量%である。上記ブロック共重合体中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合が1質量%以上であることによ

り、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合が10質量%以下であることにより、得られる粘着剤層が本発明の粘着シートは変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体中における、上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位の合計含有割合のより好ましい下限は2質量%、より好ましい上限は8質量%、更に好ましい下限は3質量%、更に好ましい上限は5質量%である。

[0044] 上記ブロック共重合体は、上記ブロック（B）が上記ブロック（A）で挟まれているA-B-A型のトリブロック構造のブロック共重合体（以下、単に「A-B-A型トリブロック共重合体」と示すこともある。）を含むことが好ましい。

上記ブロック共重合体がA-B-A型トリブロック共重合体を含む場合、上記ブロック共重合体の両末端に存在する上記ブロック（A）がスチレン及び環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル由来の疑似架橋構造を上記A-B-A型トリブロック共重合体の両末端に形成する。その結果、得られる粘着剤層は変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。更に、得られる粘着剤層は変形性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。

また、上記A-B-A型トリブロック共重合体の内部に存在する上記ブロック（B）中の上記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステル由来の炭素数が9以上であるアルキル基によって、上記ブロック共重合体の絡み合い点間分子量が大きくなる。その結果、上記分子の自由体積がより大きくなり

、得られる粘着剤層は変形性により優れ、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。

[0045] 上記ブロック共重合体が上記A-B-A型トリブロック共重合体である場合、A-B-A型トリブロック共重合体中の単量体成分(b)の上記絡み合い点間分子量の好ましい下限は5000、好ましい上限は50万である。上記絡み合い点間分子量が上記の範囲内にあることにより、本発明の粘着シートは変形性により優れ、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することを防止することができる。上記絡み合い点間分子量のより好ましい下限は10000、より好ましい上限は40万、更に好ましい下限は50000、更に好ましい上限は30万である。

[0046] 上記ブロック共重合体が上記A-B-A型トリブロック共重合体である場合、上記ブロック共重合体中における上記スチレン及び環状構造を有する(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位の合計含有割合の好ましい下限は5質量%であり、好ましい上限は20質量%である。上記スチレン及び環状構造を有する(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位の合計含有割合が上記の範囲内にあることにより、上記A-B-A型トリブロック共重合体のミクロ相分離構造が球状構造を示しやすくなる。その結果、得られる粘着剤層は変形性及び変形に対する回復性により優れ、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。また、上記スチレン及び環状構造を有する(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位の合計含有割合が20質量%以下であることにより、本発明の粘着シートは透明性により優れるものとなる。上記スチレン及び環状構造を有する(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位の合計含有割合のより好ましい下限は6.5質量%、より好ましい上限は15質量%、更に好ましい下限は9.0質量%、更に好ましい上限は13質量%である。

なお、ミクロ相分離構造は、例えば、以下の方法により観察することができる

る。

即ち、シート状に加工した上記粘着剤層をルテニウムで染色した後、クライオミクロトーム（Leica社製、「EM FCクライオミクロトーム」等）を用いて塗膜とセパレータとの積層方向に対して垂直な面で切断し、塗膜の断面を透過型電子顕微鏡（JEOL社製、「JEM-F200」）を用いて、倍率2万倍にて観察することが可能である。

[0047] 上記ブロック共重合体が上記A-B-A型トリブロック共重合体である場合、上記A-B-A型トリブロック共重合体中におけるブロック（B）中の上記単量体成分（b）に由来する構成単位の含有割合の好ましい下限は25質量%であり、好ましい上限は45質量%である。上記単量体成分（b）に由来する構成単位の含有割合が25質量%以上であることにより、上記ブロック共重合体の絡み合い点間分子量がより大きくなる。その結果、上記分子の自由体積がより大きくなり、得られる粘着剤層は変形性により優れ、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記式単量体成分（b）に由来する構成単位の含有割合が45質量%以下であることにより、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性に優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（B）中の上記単量体成分（b）に由来する構成単位の含有割合のより好ましい下限は28質量%、より好ましい上限は40質量%、更に好ましい下限は30質量%、更に好ましい上限は38質量%である。

[0048] 上記ブロック共重合体中における上記ブロック（A）の含有割合の好ましい下限は7.25質量%であり、好ましい上限は15質量%である。上記ブロック（A）の含有割合が上記の範囲内であることにより、上記A-B-A型トリブロック共重合体の末端に形成される疑似架橋構造が互いに十分に離れた位置に存在するため、分子の自由体積がより大きくなる。その結果、得られる粘着剤層は変形性により優れ、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優

れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック（A）の含有割合のより好ましい下限は8質量%、より好ましい上限は12質量%、更に好ましい下限は9質量%、更に好ましい上限は11質量%である。

[0049] 上記ブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）の好ましい下限は25万であり、好ましい上限は100万である。上記ブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）が25万以上であることにより、上記ブロック共重合体のせん断変形量がより大きくなるため、得られる粘着剤層の変形性により優れるものとなる。その結果、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記ブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）が100万以下であることにより、後述する本発明の粘着シートの製造において、上記ブロック共重合体を含む粘着剤溶液の粘度が高くなりすぎず、外観良く製造することが可能となる。上記ブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）のより好ましい下限は30万、より好ましい上限は90万、更に好ましい下限は40万、更に好ましい上限は80万である。

[0050] 上記ブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）を調整する方法としては、例えば、単量体成分の配合量を調整する、後述するブロック共重合体の製造において定温重合やリビングラジカル重合を採用する等が挙げられる。

[0051] 上記ブロック共重合体の溶解度パラメーター（SP値）の好ましい下限は $9.30 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。上記ブロック共重合体の溶解度パラメーター（SP値）が $9.30 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることにより、得られる粘着剤層の粘着力がより向上し、本発明の粘着シートが耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲したまま静置した場合でも、被着体からの剥がれをより抑制することができる。上記ブロック共重合体の溶解度パラメーター（SP値）のより好ましい下限は $9.40 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、更に好ましい下限は $9.50 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。

また、本発明の粘着シートの変形性の観点から、上記ブロック共重合体の溶

解度パラメーター（SP値）の好ましい上限は $12 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 、より好ましい上限は $11 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 、更に好ましい上限は $10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ である。

なお、溶解度パラメーター（SP値）は極性の指標として用いられるパラメータであり、本明細書において上記溶解度パラメーター（SP値）は、ハンセン溶解度パラメータであり、構造式からHSPソフトを用いて計算することにより導出することができる。上記HSPソフトとしては、Hansen Solubility Parameter in Practice（HSPiP）を用いることができる。

[0052] 上記ブロック共重合体の製造方法は、例えば、上記単量体成分（a）を含むブロック（A）の構成単位モノマーの混合物及び上記単量体成分（b）を含むブロック（B）の構成単位モノマーの混合物を、重合開始剤の存在下にてそれぞれラジカル反応させて上記ブロック（A）及び上記ブロック（B）をそれぞれ得た後、両者を反応させる又は共重合すること等が挙げられる。また、上記ブロック（A）を得た後、続けて上記単量体成分（b）を含むブロック（B）の構成単位モノマーの混合物を投入し、共重合してもよい。

上記ラジカル反応をさせる方法、即ち、重合方法としては、従来公知の方法が用いられ、例えば、溶液重合（沸点重合又は定温重合）、乳化重合、懸濁重合、塊状重合等が挙げられる。

また、上記ブロック共重合体が上記A-B-A型トリブロック共重合体である場合、例えば、リビング重合により上記ブロック共重合体を得ることができる。リビング重合としては、例えば、リビングアニオン重合、RAFT重合等が挙げられるが、特にRAFT重合が好ましい。RAFT重合により上記A-B-A型トリブロック共重合体を製造する場合、RAFT剤を用いて上記単量体成分（a）を含むブロック（A）の構成単位モノマーを重合又は共重合してブロック（A）を得た後、得られたブロック（A）の存在下で、上記単量体成分（b）を含むブロック（B）の構成単位モノマーを重合又は共重合してブロック共重合体を製造する。

[0053] 上記重合方法に用いられる重合開始剤として、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等が挙げられる。

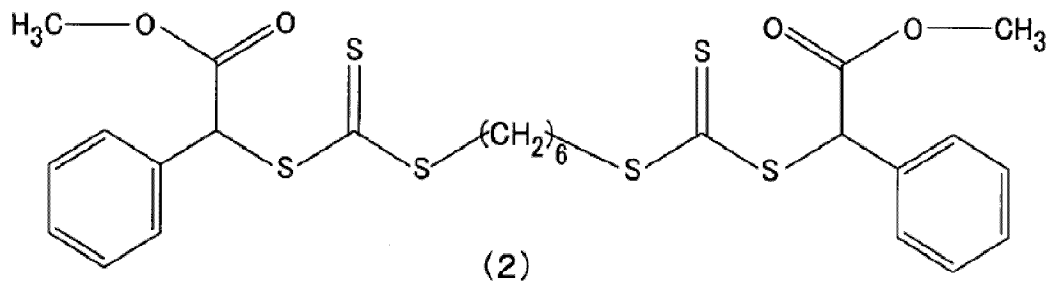
上記アゾ化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ)ホルムアミド、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル-1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン)四水和物、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等が挙げられる。これらのアゾ化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

上記有機過酸化物として、例えば、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビ

ス（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、*t*－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、*t*－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、*t*－ブチルパーオキシイソブチレート、*t*－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、*t*－ブチルパーオキシラウレート等が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせて用いられてもよい。

上記RAFT重合に用いられるRAFT剤としては、例えば、ジチオエステル、ジチオカルボナート、トリチオカルボナート、キサントート等の硫黄系化合物等を用いることができる。具体的には例えば、下記式（２）で示す化合物等が挙げられる。

[0054] [化2]



[0055] 上記粘着剤層中における上記ブロック共重合体の含有割合の好ましい下限は 75 質量%である。上記ブロック共重合体の含有割合が 75 質量%以上であることにより、得られる粘着剤層はより優れた変形性と変形に対するより優れた回復性とを両立し、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなる。上記ブロック共重合体の含有割合のより好ましい下限は 80 質量%、更に好ましい下限は 85 質量%である。

また、上記ブロック共重合体の含有割合の上限は特に限定されず、100 質量%でもよいが、得られる粘着剤層の変形性に対する回復性がより向上する観点から、後述する硬化剤を含有すると好ましいため、好ましい上限は 99.9 質量%である。

[0056] 上記粘着剤層は、更に、硬化剤を含有することが好ましい。

上記粘着剤層が硬化剤を含有することにより、上記ブロック（A）が上記極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を含む場合、上記極性官能基含有モノマー由来の官能基と硬化剤とが反応し化学架橋構造を形成する。その結果、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性により優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。

[0057] 上記硬化剤としては、上記ブロック（A）中に含まれる官能基の種類に応じて、例えば、イソシアネート系硬化剤、アジリジン系硬化剤、エポキシ系硬化剤、金属キレート型硬化剤等を用いることができる。なかでも、貯蔵安定性を良好に維持すること、本発明の粘着シートが変形性及び変形に対する回復性により優れ、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができるという観点から、イソシアネート系硬化剤が好ましい。上記イソシアネート系硬化剤としては、例えば、1分子内に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を挙げることができる。具体的には、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及び、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、及び、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、並びに、ジシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式イソシアネート等が挙げられる。

[0058] 上記ブロック共重合体100質量部に対する上記硬化剤の含有量の好ましい下限は0.005質量部であり、好ましい上限は5質量部である。上記硬化剤の含有量が0.005質量部以上であることにより、得られる粘着剤層の凝集力がより大きくなることで変形に対する回復性に優れるものとなり、本発明の粘着シートは屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生するこ

とをより防止することができる。上記硬化剤の含有量が5質量部以下であることにより、得られる粘着剤層は変形性に優れ、本発明の粘着シートは耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲操作を行っても剥がれや浮きが発生することをより防止することができる。上記硬化剤のより好ましい下限は0.01質量部、より好ましい上限は3質量部、更に好ましい下限は0.1質量部、更に好ましい上限は1.5質量部である。

[0059] 上記粘着剤層は粘着付与樹脂を含有していてもよい。

上記粘着剤層が粘着付与樹脂を含有することにより、得られる粘着剤層の粘着力がより向上し、本発明の粘着シートが耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲したまま静置した場合における、被着体からの剥がれをより抑制することができる。

[0060] 上記ブロック共重合体100質量部に対する上記粘着付与樹脂の含有量の好ましい上限は20質量部である。上記粘着付与樹脂の含有量が20質量部以下であることにより、本発明の粘着シートが透明性により優れるものとなる。上記粘着付与樹脂の含有量のより好ましい上限は10質量部であり、本発明の粘着シートの透明性の観点からは、上記粘着剤層は上記粘着付与樹脂を含有しないことが最も好ましい。

[0061] 上記粘着剤層はシランカップリング剤を含有していてもよい。

上記粘着剤層がシランカップリング剤を含有することにより、得られる粘着剤層の粘着力がより向上し、本発明の粘着シートが耐屈曲性により優れるものとなり、屈曲したまま静置した場合における、被着体からの剥がれをより抑制することができる。

[0062] 上記ブロック共重合体100質量部に対する上記シランカップリング剤の含有量の好ましい上限は3質量部である。上記シランカップリング剤の含有量が3質量部以下であることにより、本発明の粘着シートが透明性により優れるものとなる。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい上限は1質量部であり、より好ましい上限は0.5質量部である。本発明の粘着シートの透明性の観点からは、上記粘着剤層は上記シランカップリング剤を含有

しないことが最も好ましい。

- [0063] 上記粘着剤層は、本発明の効果を損なわない範囲内において、溶剤、可塑剤、乳化剤、軟化剤、充填剤、顔料、染料、酸化防止剤等の添加剤を含有していてもよい。
- [0064] 上記粘着剤層の -20°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' の好ましい下限は $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、好ましい上限は $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。上記粘着剤層の -20°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' が上記の範囲内にあることにより、上記粘着剤層は低温環境でのせん断変形性により優れ、本発明の粘着シートは低温環境での微小な屈曲操作に対する耐屈曲性により優れるものとなる。上記粘着剤層の -20°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' のより好ましい下限は $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、より好ましい上限は $3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、更に好ましい下限は $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、更に好ましい上限は $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。
- [0065] 上記粘着剤層の 25°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' の好ましい下限は $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、好ましい上限は $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。上記粘着剤層の 25°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' が上記の範囲内にあることにより、上記粘着剤層はせん断変形性により優れ、本発明の粘着シートは微小な屈曲操作に対する耐屈曲性により優れるものとなる。上記粘着剤層の 25°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' のより好ましい下限は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、より好ましい上限は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、更に好ましい下限は $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、更に好ましい上限は $9.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。
- [0066] 上記粘着剤層の 85°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' の好ましい下限は $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ であり、好ましい上限は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。上記粘着剤層の 85°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' が上記の範囲内にあることにより、上記粘着剤層は高温環境でのせん断変形性により優れ、本発明の粘着シートは高温環境での微小な屈曲操作に対する耐屈曲性により優れるものとなる。上記粘着剤層の 85°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' のより好ましい下限は $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、より好ましい上限は $7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、更に好ま

しい下限は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、更に好ましい上限は $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。

[0067] 上記粘着剤層の -20°C 、 25°C 、 85°C におけるせん断貯蔵弾性率は動的粘弾性測定により測定でき、具体的には例えば、以下の方法等により測定できる。

即ち、得られた粘着剤層を厚み 1 mm 程度まで積層し、幅 6 mm ×長さ 10 mm の平面長方形に裁断し試験片を作製し、作製した試験片について、動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御社製、「DVA-200」等）等を用いて、せん断モードにて窒素雰囲気下、測定温度 -50°C ～ 200°C 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、周波数 1 Hz で動的粘弾性測定を行うこと等により測定できる。

[0068] 上記粘着剤層の -20°C 、 25°C 、 85°C におけるせん断貯蔵弾性率を調整する方法としては、例えば、上記ブロック（A）中における、上記スチレン及び環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステル（即ち、単量体成分（a））に由来する構成単位の合計含有割合や、上記ブロック（B）中における、上記式（1）で表される（メタ）アクリル酸アルキルエステル（即ち、単量体成分（b））に由来する構成単位の含有割合を適正な量に調整すること等が挙げられる。

[0069] 本発明の粘着シートは、基材を有さないノンサポートタイプでも基材を有するサポートタイプでもよいが、なかでも、基材を有さないノンサポートタイプが好ましい。

本発明の粘着シートが基材を有さないことにより、本発明の粘着シートは薄く透明性に優れるため、薄型のフレキシブルディスプレイの光学フィルムにより好適に用いることができるようになる。

[0070] 本発明の粘着シートが基材を有する場合、基材の材質としては、樹脂フィルムが好ましい。上記樹脂フィルムとしては、ポリエステル樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂フィルム、透明ポリイミド樹脂フィルムが好ましい。なかでも、平坦であり、厚みのぶれが小さく、耐屈曲強度が高いことから、透明

ポリイミド樹脂フィルムが好ましい。

[0071] 上記基材は、その物性を損なわない範囲内において、充填剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤等の添加剤を含有していてもよい。

[0072] 上記基材の厚みは、用途に合わせて適宜選択されるが、好ましい上限は50 μm である。上記基材の厚みが50 μm 以下であることにより、本発明の粘着シートは透明性により優れるものとなる。上記基材の厚みのより好ましい上限は25 μm 、更に好ましい上限は10 μm である。

また、上記基材の厚みの下限は特に制限はなく、耐屈曲性の観点からは、基材が無いほうが好ましい。

[0073] 本発明の粘着シートは、上記基材の一方の面のみを上記粘着剤層を有していてもよいし、上記基材の両面に上記粘着剤層を有していてもよい。なかでも、上記基材の両面に上記粘着剤層を有することが好ましい。

[0074] 本発明の粘着シートの製造方法は特に限定されず、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、ブロック共重合体、必要に応じて、硬化剤や他の添加剤を含む粘着剤を調製する。次いで、一面が離型処理された離型フィルムの離型処理面に得られた粘着剤を塗布して乾燥させて粘着剤層を形成し、粘着剤層の露出面に対して、別に用意した離型処理された離型フィルムの離型処理面を貼り合わせ積層シートを作製し、得られた積層シートを粘着シートとする。

また、得られた積層シートの粘着剤層を基材に貼り合わせることで、基材を含む粘着シートを製造することができる。具体的には例えば、積層シートの粘着剤層を基材の一方の面に貼り合わせ、更に、同様に作製した別の積層シートの粘着剤層を基材の他方の面に貼り合わせることにより、転写及び積層一体化させた後、40℃、50%RHの条件下で2日間養生することで、基材の両面に粘着剤層を有する粘着シートを得ることができる。

[0075] 本発明の粘着シートの厚みの好ましい下限は1 μm 、好ましい上限は100 μm である。

本発明の粘着シートの厚みが1 μm 以上であることにより、得られる粘着剤

層の粘着力がより向上し、本発明の粘着シートが耐屈曲性及び粘着力により優れるものとなり、屈曲したまま静置した場合における、被着体からの剥がれをより抑制することができる。本発明の粘着シートの厚みが $100\mu\text{m}$ 以下であることにより、屈曲部に発生する圧縮変形に対して、屈曲を阻害することがない好ましい様態となる。本発明の粘着シートの厚みのより好ましい下限は $5\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $75\mu\text{m}$ 、更に好ましい下限は $10\mu\text{m}$ 、更に好ましい上限は $50\mu\text{m}$ である。

[0076] 本発明の粘着シートは、耐屈曲性に優れ、屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生し難いため、折り曲げ可能な画像表示装置等のフレキシブルデバイスに適用されるフレキシブルディスプレイの光学フィルムに対して好適に用いることができる。なかでも、本発明の粘着シートは、粘着剤層の変形量が大きくなる屈曲操作に対しても、屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生しないため、大画面化や薄型化したフレキシブルディスプレイの光学フィルム等の屈曲操作を行ったときに粘着剤層の変形量が大きくなる光学フィルムに対してより好適に用いることができる。

発明の効果

[0077] 本発明によれば、耐屈曲性に優れ、屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生し難い粘着シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0078] [図1]凝集力試験の方法を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0079] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0080] (RAFT剤(R1)の製造)

1, 6-ヘキサンジチオール 0.902g (6.00mmol)と、二硫化炭素 1.83g (24.0mmol)と、ジメチルホルムアミド 11mL とを2口フラスコに投入し、マグネチックスターラーを用いて 25°C で攪拌した。これに、トリエチルアミン 2.49g (24.6mmol)を15分か

けて滴下し、更に25℃で3時間攪拌した。滴下終了後、フラスコ内の反応液の色が無色透明から黄色に変化したことを確認した。引き続き、メチルブROMフェニル酢酸2.75g(1.0mmol)を15分かけて滴下し、更に25℃で4時間攪拌した。滴下の途中で、フラスコ内に沈殿物を確認した。次いで、反応液に、抽出溶媒(n-ヘキサン/酢酸エチル=50/50)100mLと、水50mLとを加えて分液抽出した。得られた水相に先と同じ抽出溶媒50mLを加えて更に分液抽出した。1回目と2回目との分液抽出にて得られた有機相を混合し、これを1M塩酸50mL、水50mL、飽和食塩水50mLで順に洗浄した。洗浄後の有機相に硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、硫酸ナトリウムをろ過し、ろ液をエバポレーターで濃縮して、有機溶媒を減圧留去した。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒:n-ヘキサン/酢酸エチル=80/20)にて精製して、RAFT剤(R1)0.86g(収率80%)を黄色油状物として得た。得られたRAFT剤(R1)の¹H-NMRスペクトルの測定を行うことにより、メチルフェニル酢酸及びジチオール由来のアルキル基の構造を確認でき、RAFT剤(R1)として上記式(2)で表される化合物が得られたと判断した。¹H-NMRの測定には、核磁気共鳴分析装置(日立製作所製、「R-1200」)を用いた。

[0081] (実施例1)

(共重合体含有溶液の調製)

スチレン(St)7.28g、及び、アクリル酸(AAc)0.72gからなるブロック(A)の構成単位モノマーの混合物と、RAFT剤(R1)0.19gと、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(ABN-E)0.035gとを2口フラスコに投入し、フラスコ内を窒素ガスで置換しながら85℃に昇温した。その後、85℃で6時間攪拌して重合反応を行った(第1段階反応)。

第1段階反応終了後、フラスコ内にn-ヘキサン400gを投入し、攪拌して反応物を沈殿させた後、未反応のモノマー、及び、RAFT剤(R1)を

ろ別し、反応物を70℃で減圧乾燥して共重合体（ブロック（A））を得た。

次に、アクリル酸ブチル（BA）69.0g、及び、アクリル酸ラウリル（LA）23.0gからなるブロック（B）の構成単位モノマーの混合物と、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（ABN-E）0.0027gと、溶媒として酢酸エチル5gと、先に得られた共重合体（ブロック（A））とを2口フラスコに投入し、フラスコ内を窒素ガスで置換しながら85℃に昇温した。その後、85℃で6時間攪拌して重合反応を行い（第2段階反応）、ブロック（A）とブロック（B）とからなる共重合体（1）を含む共重合体含有溶液を得た。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（1）中におけるブロック（A）の含有割合が8.00質量%となる量とした。また、共重合体（1）はトリブロック共重合体であった。

[0082]（共重合体の重量平均分子量の測定）

得られた共重合体含有溶液をテトラヒドロフラン（THF）により溶解して濃度0.1質量%に調整し、得られた希釈液をフィルター（材質：ポリテトラフルオロエチレン、ポア径：0.2μm）で濾過することにより、測定サンプルを調製した。次に、この測定サンプルをゲルパーミエーションクロマトグラフ（Waters社製、「2690 Separations Module」）に供給して、サンプル流量1mL/min、カラム温度40℃の条件でGPC測定を行い、共重合体のポリスチレン換算分子量を測定することにより、共重合体の重量平均分子量を得た。結果を表1に示した。

[0083]（共重合体のSP値の測定）

得られた共重合体について、HSPソフトとして、Hansen Solubility Parameter in Practice（HSPiP）を用い、構造式からSP値を算出した。結果を表1に示した。

[0084]（粘着シートの作製）

一面が離型処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの離

型処理面に得られた共重合体含有溶液を塗布し、110℃で5分間乾燥させ厚み50 μ mの粘着剤層を形成した積層フィルムを作製した。更に、一面が離型処理されたPETフィルムの離型処理面を粘着剤層に対向するように積層フィルム上に積層することにより、粘着シートを得た。

[0085] (粘着剤層の-20℃、25℃、85℃におけるせん断貯蔵弾性率 G' の測定)

得られた粘着剤層を重ね合わせ、厚み1.0mmの積層体を作製し、幅6mm×長さ10mmに裁断して測定サンプルを得た。得られた測定サンプルについて、動的粘弾性測定装置(アイティー計測制御社製、「DVA-200」)を用い、せん断モードにて窒素雰囲気下、測定温度-50℃~200℃、昇温速度5℃/min、周波数1Hzで動的粘弾性測定を行い、粘着剤層の-20℃、25℃、85℃におけるせん断貯蔵弾性率 G' を得た。結果を表4に示した。

[0086] (粘着シートのせん断歪み、せん断変形回復率の測定)

得られた粘着シートを幅10mm×長さ20mmの平面長方形に裁断し、図1で示す凝集力試験を行った。図1に示すように、80℃のSUS板21及び22(ともにエタノールで洗浄後乾拭したSUS304板)を裁断した粘着シート1で貼り合わせ、下面に貼り合わせたSUS板22の一端をクランプ3で固定した。SUS板21及び22を80℃に維持しながら、23℃の温度環境下で、上面に貼り合わせたSUS板21の一端に、200gの重り4を取り付け、せん断方向に10kPaの応力を3分間負荷したとき(時点 t_1)、微小せん断クリープ測定装置(旭精工社製、「微小せん断クリープ測定装置」)を用い、粘着シート1のせん断方向の変位量 δ_1 を精密測定した。更に、上記時点 t_1 においてSUS板21から重り4を外し、10kPaの応力を除荷した後、上記時点 t_1 から3分後(時点 t_2)の粘着シート1のせん断方向の変位量 δ_2 を変位量 δ_1 と同様にして精密測定した。得られた変位量 δ_1 、 δ_2 を用い、以下の式(1)、式(11)から、粘着シートの10kPaの応力を負荷させた3分後のせん断歪み、及び、粘着シートの10kPa

aの応力を除荷して3分後のせん断変形回復率を算出した。結果を表4に示した。

$$\text{せん断歪み (\%)} = 100 \times \delta_1 / h \quad (1)$$

$$\text{せん断変形回復率 (\%)} = 100 \times \{ (\delta_1 / h) - (\delta_2 / h) \} / (\delta_1 / h) \quad (11)$$

(δ_1 : 粘着シート1の時点 t_1 でのせん断方向の変位置量、 δ_2 : 粘着シート1の時点 t_2 でのせん断方向の変位置量、 h : 粘着シート1の厚み)

[0087] (粘着シートのポリイミドに対する 180° 剥離力の測定)

得られた粘着シートを幅 25 mm ×長さ 100 mm の平面長形状に裁断した。裁断した粘着シートの一方のPETフィルムを剥離し、ゴムローラーを用いて、速度 10 mm/min の速度で一往復することで、厚み 2 mm のSUS板上に固定した、厚み $75\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製、「カプトン」、 50 mm × 150 mm)に貼り合わせた。更に、 23°C 、 $50\%RH$ の環境下で20分間養生することにより、試験サンプルを得た。

得られた試験サンプルについて、引張試験機(島津製作所社製、「オートグラフAGS-X」)を用いて、JIS Z0237に準拠し、 23°C 、 $50\%RH$ 、引張速度 300 mm/min 、剥離角度 180° の剥離試験を行い、粘着シートをポリイミドフィルムから剥離して、粘着シートのポリイミドに対する 180° 剥離力を測定した。結果を表4に示した。

[0088] (実施例2)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA) 59.8 g 、及び、アクリル酸ラウリル(LA) 32.2 g からなる混合物を投入したこと以外は、実施例1と同様にして、共重合体(2)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(2)中におけるブロック(A)の含有割合が 8.00% となる量とした。

また、共重合体（２）はトリブロック共重合体であった。結果を表１、４に示した。

[0089]（実施例３）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、第２段階反応においてフラスコ内を窒素ガスで置換しながら８０℃に昇温し、その後、８０℃で７時間攪拌して重合反応したこと以外は、実施例１と同様にして、共重合体（３）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（Ｂ）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（Ａ）の配合量は、得られた共重合体（３）中におけるブロック（Ａ）の含有割合が８．００質量％となる量とした。また、共重合体（３）はトリブロック共重合体であった。結果を表１、４に示した。

[0090]（実施例４）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（Ａ）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（Ｓｔ）９．１ｇ、及び、アクリル酸（ＡＡｃ）０．９ｇからなる混合物を投入し、並びに、ブロック（Ｂ）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸２－エチルヘキシル（２ＥＨＡ）６９．０ｇ、及び、アクリル酸ラウリル（ＬＡ）２３．０ｇからなる混合物投入した。それ以外は、実施例１と同様の方法に共重合体（４）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（Ｂ）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（Ａ）の配合量は、得られた共重合体（４）中におけるブロック（Ａ）の含有割合が９．８０質量％となる量とした。また、共重合体（４）はトリブロック共重合体であった。結果を表１、４に示した。

[0091]（実施例５）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（Ａ）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（Ｓｔ）９．１ｇ、及び、アクリル酸（ＡＡｃ）０．９ｇからなる混合物を投入し、ブロック（Ｂ）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（ＢＡ）５０．６ｇ、及び、ア

クリル酸ラウリル (L A) 41.4 g からなる混合物を投入した。それ以外は、実施例 1 と同様に共重合体 (5) を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック (B) の構成単位モノマーの混合物及びブロック (A) の配合量は、得られた共重合体 (5) 中におけるブロック (A) の含有割合が 9.80 質量%となる量とした。また、共重合体 (5) はトリブロック共重合体であった。結果を表 1、4 に示した。

[0092] (実施例 6)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック (A) の構成単位モノマーの混合物として、スチレン (S t) 9.1 g、及び、アクリル酸 (A A c) 0.9 g を投入し、ブロック (B) の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル (B A) 59.8 g、及び、アクリル酸イソステアリル (I S T A) 32.2 g からなる混合物を投入した。それ以外は、実施例 1 と同様に共重合体 (6) を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック (B) の構成単位モノマーの混合物及びブロック (A) の配合量は、得られた共重合体 (6) 中におけるブロック (A) の含有割合が 9.80 質量%となる量とした。また、共重合体 (6) はトリブロック共重合体であった。結果を表 1、4 に示した。

[0093] (実施例 7)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック (A) の構成単位モノマーの混合物として、スチレン (S t) 9.1 g、及び、アクリル酸 (A A c) 0.9 g からなる混合物を投入し、ブロック (B) の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル (B A) 59.8 g、及び、アクリル酸ラウリル (L A) 32.2 g からなる混合物を投入した。それ以外は、実施例 1 と同様に共重合体 (7) を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック (B) の構成単位モノマーの混合物及びブロック (A) の配合量は、得られた共重合体 (7) 中におけるブロック (A) の含有割合が 9.80 質量%となる量とした。また、共重合体 (7) はトリブロック共重合体であった。結果を表 1、4 に示した。

[0094] (実施例 8)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St) 9.1g、及び、アクリル酸(AAc) 0.9gからなる混合物を投入したこと、並びに、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA) 59.8g、アクリル酸ラウリル(LA) 31.28g、及び、無水マレイン酸 0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は実施例1と同様に共重合体(8)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(8)中におけるブロック(A)の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体(8)はトリブロック共重合体であった。結果を表1、4に示した。

[0095] (実施例 9)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St) 9.1g、及び、アクリル酸(AAc) 0.9gを投入し、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA) 59.8g、アクリル酸ラウリル(LA) 31.28g、及び、ジメチルアクリルアミド(DMAA) 0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体(9)を合成し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(9)中におけるブロック(A)の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体(9)はトリブロック共重合体であった。結果を表1、4に示した。

[0096] (実施例 10)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St) 9.1g、及び、アクリル酸(AAc) 0.9gからなる混合物を投入し、ブロック(B)の構成単位

モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）59.8g、アクリル酸ラウリル（LA）31.28g、及び、アクリル酸（AAc）0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体（10）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（10）中におけるブロック（A）の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体（10）はトリブロック共重合体であった。結果を表2、5に示した。

[0097]（実施例11）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（A）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（St）11.3g、及び、アクリル酸（AAc）1.1gからなる混合物を投入し、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）74.1g、アクリル酸ラウリル（LA）38.8g、及び、無水マレイン酸1.14gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体（11）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（11）中におけるブロック（A）の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体（11）はトリブロック共重合体であった。結果を表2、5に示した。

[0098]（実施例12）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（A）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（St）5.95g、及び、アクリル酸（AAc）0.59gからなる混合物を投入し、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）39.13g、アクリル酸ラウリル（LA）20.5g、及び、無水マレイン酸0.50gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体（12）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。な

お、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（12）中におけるブロック（A）の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体（12）はトリブロック共重合体であった。結果を表2、5に示した。

[0099]（実施例13）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（A）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（St）13.65g、及び、アクリル酸（AAc）1.35gからなる混合物を投入し、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）59.8g、アクリル酸ラウリル（LA）31.28g、及び、無水マレイン酸0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体（13）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（13）中におけるブロック（A）の含有割合が14.0質量%となる量とした。また、共重合体（13）はトリブロック共重合体であった。結果を表2、5に示した。

[0100]（実施例14）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（A）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（St）9.60g、及び、アクリル酸（AAc）0.95gからなる混合物を投入し、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）42.1g、アクリル酸ラウリル（LA）22.0g、及び、無水マレイン酸0.65gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体（14）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（14）中におけるブロック（A）の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体（14）はトリブロック共重合体であった。結果を表2、5に示した。

[0101] (実施例15)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St) 9.1g、及び、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEA) 0.9gからなる混合物を投入し、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA) 59.8g、アクリル酸ラウリル(LA) 31.28g、及び、無水マレイン酸0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体(15)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(15)中におけるブロック(A)の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体(15)はトリブロック共重合体であった。結果を表2、5に示した。

[0102] (実施例16)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St) 9.1g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEA) 0.9g、及び、アクリル酸(AAc) 0.9gからなる混合物を投入し、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA) 59.8g、アクリル酸ラウリル(LA) 31.28g、及び、無水マレイン酸0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様の条件で共重合体(16)を含む共重合体含有溶液を調製した。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(16)中におけるブロック(A)の含有割合が9.89質量%となる量とした。また、共重合体(16)はトリブロック共重合体であった。

また、上述した「(粘着シートの作製)」において、共重合体(16)を含む共重合体含有溶液に、共重合体(16)100gに対して、イソシアネート系硬化剤としてコロネートL-45E(東ソー社製)0.92gを加えて、十分に攪拌して調製した粘着剤溶液をPETフィルムに塗布し、110℃

で5分間乾燥させた後、40℃、50%RHで48時間養生することにより、厚み50μmの粘着剤層を有する粘着シートを得た。

それ以外は実施例1と同様にして、測定を行った。結果を表2、5に示した。

[0103] (実施例17)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St)16.4gと、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEA)1.8g、及び、アクリル酸(AAc)1.8gからなる混合物を投入し、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA)119.6g、アクリル酸ラウリル(LA)62.56g、及び、無水マレイン酸1.84gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様の条件で共重合体(17)を含む共重合体含有溶液を調製した。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(17)中におけるブロック(A)の含有割合が9.89質量%となる量とした。また、共重合体(17)はトリブロック共重合体であった。

また、上述した「(粘着シートの作製)」において、共重合体(17)を含む共重合体含有溶液に、共重合体(17)100gに対して、イソシアネート系硬化剤としてコロネートL-45E(東ソー社製)0.92gを加えて、十分に攪拌して調製した粘着剤溶液をPETフィルムに塗布し、110℃で5分間乾燥させた後、40℃、50%RHで48時間養生することにより、厚み50μmの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

それ以外は実施例1と同様にして、測定を行った。結果を表2、5に示した。

[0104] (実施例18)

実施例8と同様にして、共重合体(8)を含む共重合体含有溶液を調製し、更に、「(粘着シートの作製)」において、共重合体(8)を含む共重合体含有溶液に、共重合体(8)100gに対して、イソシアネート系硬化剤と

してコロネートL-45E（東ソー社製）0.92g、及びシランカップリング剤としてKBM-403（信越化学工業社製）0.5gを加えて、十分に攪拌して調製した粘着剤溶液をPETフィルムに塗布し、110℃で5分間乾燥させた後、40℃、50%RHで48時間養生することにより、厚み50 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを得た。

それ以外は実施例1と同様にして、測定を行った。結果を表1、5に示した。

[0105]（実施例19）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（A）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（St）8.2gと、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEA）0.9g、及び、アクリル酸（AAc）0.9gからなる混合物を投入し、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）55.8g、アクリル酸ラウリル（LA）28.6g、無水マレイン酸0.50g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル（4HBA）0.10g、及び、エチレン-ブチレンマクロモノマー：片末端にメタクリロイル基を有するオレフィン系重合体（クレイトン・ポリマー・ジャパン社製、HPVM-L1253）15gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様の条件で共重合体（18）を含む共重合体含有溶液を調製した。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（18）中におけるブロック（A）の含有割合が9.89質量%となる量とした。また、共重合体（18）はトリブロック共重合体であった。

また、上述した「（粘着シートの作製）」において、共重合体（18）を含む共重合体含有溶液に、共重合体（18）100gに対して、イソシアネート系硬化剤としてコロネートL-45E（東ソー社製）0.92gを加えて、十分に攪拌して調製した粘着剤溶液をPETフィルムに塗布し、110℃で5分間乾燥させた後、40℃、50%RHで48時間養生することにより、厚み50 μ mの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

それ以外は実施例1と同様にして、測定を行った。結果を表2、5に示した。

[0106] (実施例20)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ベンジル9.1gと、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEA)0.9g、及び、アクリル酸(AAc)0.9gからなる混合物を投入し、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA)59.8g、アクリル酸ラウリル(LA)31.28g、無水マレイン酸0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体(27)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(27)中におけるブロック(A)の含有割合が9.89質量%となる量とした。また、共重合体(27)はトリブロック共重合体であった。結果を表3、5に示した。

[0107] (実施例21)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸シクロヘキシル9.1gと、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEA)0.9g、及び、アクリル酸(AAc)0.9gからなる混合物を投入し、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA)59.8g、アクリル酸ラウリル(LA)31.28g、無水マレイン酸0.92gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体(28)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(28)中におけるブロック(A)の含有割合が9.89質量%となる量とした。また、共重合体(28)はトリブロック共重合体であった。結果を表3、5に示した。

[0108] (比較例1)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA) 82.8g、及び、アクリル酸ラウリル(LA) 9.2gを投入したこと以外は、実施例1と同様に共重合体(19)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(19)中におけるブロック(A)の含有割合が8.00質量%となる量とした。また、共重合体(19)はトリブロック共重合体であった。結果を表3、6に示した。

[0109] (比較例2)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St) 4.5gと、及び、アクリル酸(AAc) 0.5gからなる混合物を投入したこと以外は、実施例1と同様に共重合体(20)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(20)中におけるブロック(A)の含有割合が5.16質量%となる量とした。また、共重合体(20)はトリブロック共重合体であった。結果を表3、6に示した。

[0110] (比較例3)

上述した「(共重合体含有溶液の調製)」において、ブロック(A)の構成単位モノマーの混合物として、スチレン(St) 7.5g、及び、アクリル酸(AAc) 2.5gからなる混合物を投入し、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル(BA) 59.8g、及び、アクリル酸ラウリル(LA) 32.2gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体(21)を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック(B)の構成単位モノマーの混合物及びブロック(A)の配合量は、得られた共重合体(21)中におけるブロック(A)の含有割合が9.80質量%となる量とした。また

、共重合体（21）はトリブロック共重合体であった。結果を表3、6に示した。

[0111]（比較例4）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（A）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（St）9.0g、及び、アクリル酸（AAc）1.0gからなる混合物を投入し、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）41.4g、及び、アクリル酸ラウリル（LA）50.6gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体（22）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（22）中におけるブロック（A）の含有割合が9.80質量%となる量とした。また、共重合体（22）はトリブロック共重合体であった。結果を表3、6に示した。

[0112]（比較例5）

上述した「（共重合体含有溶液の調製）」において、ブロック（A）の構成単位モノマーの混合物として、スチレン（St）18.0g、及び、アクリル酸（AAc）2.0gからなる混合物を投入し、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物として、アクリル酸ブチル（BA）59.8g、アクリル酸イソステアリル（ISTA）31.28g、及び、無水マレイン酸を0.98gからなる混合物を投入した。それ以外は、実施例1と同様に共重合体（23）を含む共重合体含有溶液を調製し、粘着シートを作製し、測定を行った。なお、ブロック（B）の構成単位モノマーの混合物及びブロック（A）の配合量は、得られた共重合体（23）中におけるブロック（A）の含有割合が17.9質量%となる量とした。また、共重合体（23）はトリブロック共重合体であった。結果を表3、6に示した。

[0113]（比較例6）

（共重合体含有溶液の調製）

窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸ブチル（BA）59.8g、アクリル酸ラウリル（LA）31.28g、無水マレイン酸0.92g、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（ABN-E）0.0027g、及び、溶媒として酢酸エチル5gからなる混合物をフラスコに投入し、フラスコ内を窒素ガスで置換しながら85℃に昇温した。その後、85℃で6時間攪拌して重合反応を行い、共重合体（24）を含む共重合体含有溶液を得た。

[0114]（粘着シートの作製）

得られた共重合体（24）を含む共重合体含有溶液に、共重合体（24）100gに対して、硬化剤として1,6-ヘキサジオールジアクリレート（中村化学社製、「A-HD-N」）0.15質量部を加えて、十分に攪拌し粘着剤溶液を調製した。調製した粘着剤溶液をPETフィルムに塗布した後、110℃で5分間乾燥させた後、40℃、50%RHで48時間養生することにより、厚み50μmの粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

[0115] 上述した、「（共重合体の重量平均分子量の測定）」、「（共重合体のSP値の測定）」、「（粘着剤層の-20℃、25℃、85℃におけるせん断貯蔵弾性率G'の測定）」、「（粘着シートのせん断歪み、せん断変形回復率の測定）」、及び、「（粘着シートのポリイミドに対する180°剥離力の測定）」については、実施例1と同様に行った。結果を表3、6に示した。

[0116]（比較例7）

（共重合体含有溶液の調製）

窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸ラウリル（LA）59g、アクリル酸2-エチルヘキシル（2EHA）40g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル（4HBA）0.9g、及び、N-ビニルピロリドン5.0gを含有するモノマー混合物と、モノマー混合物に100質量部に対して光重合開始剤である2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.1質量部とを4つ口フラスコに投入し、重合開始のために、ブラックライト（三共電気社製、「FL20SBL」）を用い、放

出波長360nm、照度4mW/cm²の紫外線を常温(23℃)で照射し光重合を開始した。反応開始後に反応系の温度が上昇し、反応開始からの反応温度の上昇が7℃になった段階で、フラスコ内に空気ポンプにて空気を導入することにより反応を強制的に停止させることによって共重合体(25)を含む共重合体含有溶液を得た。

[0117] (共重合体の重量平均分子量の測定)

得られた共重合体(25)を含む共重合体含有溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、共重合体(25)の重量平均分子量を測定した。結果を表3に示した。

[0118] (共重合体のSP値の測定)

共重合体(25)について、HSPソフトとして、Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP)を用い、構造式からSP値を算出した。結果を表3に示した。

[0119] (粘着シートの作製)

得られた共重合体(25)を含む共重合体含有溶液に、共重合体(25)100gに対して、硬化剤として1,6-ヘキサジオールジアクリレート(中村化学社製、「A-HD-N」)0.15g、シランカップリング剤(信越化学工業社製、「KBM-403」)0.3g、及び、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.1gを加えて、均一に混合することにより、粘着剤溶液を得た。

一面が離型処理されたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの離型処理面に得られた粘着剤溶液を塗布し、ガリウム封入メタルハライドランプ(Fusion UV Systems社製、「Light HAMMER10」)にてピーク照度1600mW/cm²、積算照射量1000mJ/cm²(波長254nm)にて紫外線を照射し、厚み50μmの粘着剤層を形成した積層フィルムを作製した。更に、一面が離型処理されたPETフィルムの離型処理面を粘着剤層に対向するように積層フィルム上に積層することにより、粘着シートを得た。

[0120] 上述した、「(粘着剤層の -20°C 、 25°C 、 85°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' の測定)」、「(粘着シートのせん断歪み、せん断変形回復率の測定)」、及び、「(粘着シートのポリイミドに対する 180° 剥離力の測定)」については、実施例1と同様に行った。結果を表6に示した。

[0121] (比較例8)

(共重合体含有溶液の調製)

窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を備えた反応容器に、アクリル酸2-エチルヘキシル43g、アクリル酸2-エチルヘキシルジグルコール40g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル(4HBA)15g、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド(HEAA)1.0g、及び、メチルメタクリレートマクロモノマー(東亜合成社製、「AA-6」)1.0gの混合物を加え、フラスコ内の空気を窒素に置換した。次いで、混合物100質量部に対して、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.005質量部を混合物攪拌下に投入して均一に混合した。ここで重合開始のために、ブラックライト(三共電気社製、「FL20SBL」)を用い、放出波長360nm、照度4mW/cm²の紫外線を常温(23°C)で照射した。反応開始後に反応系の温度が上昇し、反応開始からの反応温度の上昇が7°Cになった段階で、フラスコ内に空気ポンプにて空気を導入することにより反応を強制的に停止させて共重合体(26)を含有する共重合体含有溶液を調製した。

[0122] (共重合体の重量平均分子量の測定)

得られた共重合体(26)を含む共重合体含有溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、共重合体(26)の重量平均分子量を測定した。結果を表3に示した。

[0123] (粘着シートの作製)

ポリビニルピロリドン(PVP)10gを、アクリル酸4-ヒドロキシブチル90gに溶解させた溶液(S1)を調製した。得られた共重合体(26)を含む共重合体含有溶液に、共重合体(26)100gに対して、得られた

溶液 (S1) 0.1 g (ポリビニルピロリドン: 0.01 g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル 0.09 g)、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 を 0.3 g 加えて、粘着剤溶液を得た。

一面が離型処理されたポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの離型処理面に得られた粘着剤溶液を塗布し、ガリウム封入メタルハライドランプ (Fusion UV Systems社製、「Light HAMMER 10」) にてピーク照度 1600 mW/cm²、積算照射量 1000 mJ/cm² (波長 254 nm) にて紫外線を照射し、共重合体 (C2) を合成し、共重合体 (C2) を含有する厚み 50 μm の粘着剤層を形成した積層フィルムを作製した。更に、一面が離型処理された PET フィルムの離型処理面を粘着剤層に対向するように積層フィルム上に積層することにより、粘着シートを得た。

[0124] (共重合体のSP値の測定)

共重合体 (C2) について、HSPソフトとして、Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP) を用い、構造式からSP値を算出した。結果を表3に示した。

[0125] 上述した、「(粘着剤層の-20℃、25℃、85℃におけるせん断貯蔵弾性率G'の測定)」、「(粘着シートのせん断歪み、せん断変形回復率の測定)」、及び、「(粘着シートのポリイミドに対する180°剥離力の測定)」については、実施例1と同様に行った。結果を表6に示した。

[0126] 表1~3中における各材料は以下の通りである。

St : スチレン

AAc : アクリル酸

HEA : アクリル酸2-ヒドロキシエチル

LA : アクリル酸ラウリル

ISTA : アクリル酸イソステアリル

BA : アクリル酸n-ブチル

2EHA : アクリル酸2-エチルヘキシル

DMAA : N, N-ジメチルアクリルアミド

4HBA : アクリル酸4-ヒドロキシブチル

HEAA : N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド

NVP : N-ビニル-2-ピロリドン

PVP : ポリビニルピロリドン

[0127] [表1]

構造		共重合体									
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
ブロック(A)	構成単位モノマー (質量部)	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA
	単量体成分(a)	7.28	7.28	7.28	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	St	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸ベンジル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸シクロヘキシル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AAc	0.72	0.72	0.72	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	HEA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	単量体成分(a)に由来する構成単位の含有割合(質量%)	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	単量体成分(b)	23.0	32.2	23.0	23.0	41.4	-	32.2	31.28	31.28	31.28
	LA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ISTA	-	-	-	-	-	-	32.2	-	-	-	
ブロック(B)	構成単位モノマー (質量部)	69.0	58.8	69.0	-	50.6	59.8	59.8	59.8	59.8	59.8
	BA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2EHA	-	-	-	69.0	-	-	-	-	-	-
	AAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DMAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.92
	無水マレイン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4HBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸2-エチルヘキシルジグリコール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HEAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	メチルメタクリレートマクロモノマー (東亜合成社製、「AA-6」)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NVP(日本触媒社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PVP(日本触媒社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
エチレン-ブチレンマクロモノマー (クレイトン・ポリマー・ジャパン社製、「HPVM-L1253」)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合(質量%)	25	35	25	25	45	35	35	34	34	34	
ブロック共重合体中におけるブロック(A)の含有割合(質量%)	8.00	8.00	8.00	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	9.80	
共重合体の重量平均分子量(万)	45.4	45.9	45.1	45.3	45.2	45.3	45.6	46.0	45.1	45.1	
共重合体のSP値(1/cm ³) ^{1/2}	9.51	9.45	9.51	9.28	9.40	9.39	9.45	9.58	9.57	9.57	

[0128]

[表2]

構造		共重合体												
		(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)				
ブロック(A)	構成単位モノマー (質量部)	単量体成分(a)	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA
		単量体成分(b)	9.1	11.3	5.95	13.65	9.80	9.1	9.1	16.4	8.2	-	-	-
	St	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アクリル酸ベンジル アクリル酸シクロヘキシル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ブロック(B)	構成単位モノマー (質量部)	単量体成分(a)	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	
		単量体成分(b)	0.9	1.1	0.59	1.35	0.95	-	0.9	1.8	0.9	-	-	
	HEA	-	-	-	-	-	-	0.9	0.9	1.8	0.9	-		
	単量体成分(a)に由来する構成単位の含有割合(質量%)	91	91	91	91	91	91	91	91	84	82	82		
	単量体成分(b)	LA	31.28	38.8	20.5	31.28	22.0	31.28	31.28	62.56	23.6	-	-	
		ISTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	構成単位モノマー (質量部)	BA	59.8	74.1	39.13	59.8	42.1	59.8	59.8	119.6	55.8	-	-	
		ZEHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		AAc	0.92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		DMAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
無水マレイン酸		-	1.14	0.50	0.92	0.65	0.92	0.92	1.84	0.50	-	-		
4HBA		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-		
構成単位モノマー (質量部)	アクリル酸2-エチルヘキシルグリコール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	HEAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	メチルメタクリレートマクロモノマー (東亜合成社製、「AA-8」)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	NVP(日本触媒社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	PVP(日本触媒社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	エチレンブチレンマクロモノマー (クレイトンポリマー・ジャパン社製、 「HPVM-L1253」)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0		
単量体成分(b)に由来する構成単位の含有割合(質量%)	34	34	34	34	34	34	34	34	34	29	-			
ブロック共重合体中におけるブロック(A)の含有割合(質量%)	9.80	9.80	9.80	14.0	9.80	9.80	9.89	9.89	9.39	9.39	-			
共重合体の重量平均分子量(万)	45.2	57.0	30.1	37.4	25.3	46.0	46.0	46.0	95.4	54.0	-			
共重合体のSP重(√cm ³) ^{1/2}	9.58	9.58	9.58	9.58	9.58	9.58	9.51	9.51	9.51	9.60	-			

[0129]

[表3]

		共重合体										
		(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	
構造		ABA	ABA	ABA	ABA	ABA	B	B	B	ABA	ABA	
ブロック(A)	単量体成分(a)	728	4.5	7.5	9.0	18.0	-	-	-	-	-	
		St	-	-	-	-	-	-	-	-	9.1	
	単量体成分(b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		AcAc	0.72	0.5	2.5	1.0	2.0	-	-	-	0.9	
		HEA	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9	
	単量体成分(a)に由来する構成単位の含有割合(質量%)	90	90	75	90	90	-	-	-	-	84	
		9.2	23.0	32.2	50.6	-	-	59.0	-	-	31.28	
		LA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		ISTA	-	-	-	-	31.28	-	-	-	-	
		BA	82.8	89.0	59.8	41.4	59.8	-	-	-	59.8	
ブロック(B)	単量体成分(b)	-	-	-	-	-	-	40.0	-	-		
		2EHA	-	-	-	-	-	-	-	-		
	単量体成分(a)	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		AcAc	-	-	-	-	-	-	-	-		
		DMAA	-	-	-	-	-	-	-	-		
	単量体成分(a)に由来する構成単位の含有割合(質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		無水マレイン酸	-	-	-	-	0.98	0.92	-	-	0.92	
		4HBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		15.0:(共重合体26) 15.09:(共重合体C2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		40.0	-	-	-	-	-	-	-	-		
単量体成分(b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	HEAA	-	-	-	-	-	-	-	1.0			
	メチルメタクリレートマクロモノマー (東亜合成社製、「AA-6」)	-	-	-	-	-	-	-	1.0			
	NVP(日本触媒社製)	-	-	-	-	-	-	5.0	-			
	PVP(日本触媒社製)	-	-	-	-	-	-	-	0.01 (共重合体C2)			
単量体成分(a)に由来する構成単位の含有割合(質量%)	10	25	35	55	34	34	56	0	34			
	8.00	5.16	9.80	9.80	17.9	-	-	-	9.39			
ブロック共重合体におけるブロック(A)の含有割合(質量%)		48.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	80.0	156 (共重合体26)	46.0		
共重合体の重量平均分子量(万)		9.21	9.28	9.24	9.22	9.36	9.25	10.49	9.81 (共重合体C2)	9.36		

[0130] <評価>

実施例、比較例で得られた粘着シートについて以下の評価を行った。結果を表4～6に示した。

[0131] (動的折り曲げ試験)

得られた粘着シートの一方の面のPETフィルムを剥離し、厚さ75 μmのポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製、「カプトン200H」)に貼り

合わせ、貼り合わせた粘着シートのもう一方の面のPETフィルムを剥離し、厚さ75 μ mの同様のポリイミドフィルムに貼り合わせた。これを繰り返して、積層体の総厚みが375 μ mとなる積層体を作製し、得られた積層体を20×80mmの大きさにして、試験サンプルを作製した。得られた試験サンプルを、25℃に設定した恒温器付きU字伸縮試験機（ユアサシステム機器社製、「ETS with chamber」）に試験サンプルの長辺の略中央部が屈曲部となるようにセットし、25℃、50%RH、屈曲半径2.0mm、屈曲速度60回/minの条件で動的折り曲げ試験を行った。なお、本評価に用いたU字伸縮試験機は、面状態無負荷でU字に180°曲げを繰り返す機構となっており、U字に折り曲げた面間の距離を調整することによって、屈曲半径を調整することができる。

繰り返し10万回及び20万回屈曲させた後の試験サンプルを回収し、屈曲部での剥がれや割れをデジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、「VHX-6000」）によって、観察した。20万回屈曲後のサンプルで剥がれや割れが生じなかった場合を「◎」、20万回屈曲後には剥がれや割れが生じたが、10万回屈曲後のサンプルで剥がれや割れが生じなかった場合を「○」、10万回屈曲後のサンプルで剥がれや割れが発生していた場合を「×」とし、粘着シートの耐屈曲性の評価を行った。

[0132]（静的折り曲げ試験）

上述の「（動的折り曲げ試験）」と同様の方法にて試験サンプルを作製した。得られた試験サンプルを、恒温器付きU字伸縮試験機（ユアサシステム機器社製、「ETS with chamber」）に試験サンプルの長辺の略中央部が屈曲部となるようにセットし、25℃、50%RH、屈曲半径2.0mmの条件で、U字に180°屈曲させ、屈曲した状態で240時間保持を行った。また、屈曲半径0.5mmでも同様の試験を行った。

試験後のサンプルを回収し、屈曲部での剥がれや割れをデジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、「VHX-6000」）によって観察した。屈曲半径が0.5mmで剥がれや割れがなかった場合を「◎」、屈曲半径が0.

5 mmで剥がれや割れが発生したが、2.0 mmで剥がれや割れがなかった場合を「○」、屈曲半径が2.0 mmで剥がれや割れが発生していた場合を「×」とし、粘着シートの耐屈曲性の評価を行った。

なお、当該評価が「×」の場合であっても、本発明の粘着シートは用途によっては、問題なく使用することができる。

[0133]

[表4]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
共重合体	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤 (質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イソシアネート系硬化剤(東ソー社製、「コロネートL-45E」)								
シランカップリング剤 (質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,6-ヘキサジオールジアクリレート(中村化学社製、「A-HD-NJ」)								
粘着剤原のせん断貯蔵弾性率G'(Pa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	信越化学工業社製、「KBM-408」								
	2.1 × 10 ⁵	1.0 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁵	2.1 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁵	1.3 × 10 ⁵	1.4 × 10 ⁵	1.3 × 10 ⁵
粘着剤原のせん断貯蔵弾性率G''(Pa)	1.0 × 10 ⁵	4.0 × 10 ⁴	7.9 × 10 ⁴	5.8 × 10 ⁴	3.2 × 10 ⁴	2.8 × 10 ⁴	4.2 × 10 ⁴	4.3 × 10 ⁴	4.1 × 10 ⁴
	4.2 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁴	2.8 × 10 ⁴	1.4 × 10 ⁴	4.9 × 10 ³	7.5 × 10 ³	1.4 × 10 ⁴	1.5 × 10 ⁴	1.3 × 10 ⁴
粘着剤原のせん断歪み(%)	294	319	256	269	327	372	319	324	313
	83	81	92.5	91.2	82	91	92.8	93	92
粘着剤原のポレイミドに対する180° 剥離力(N/25mm)	10.3	10.6	11.1	6.4	7.6	10.1	11.6	14.2	11.4
	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
評価	動的折り曲げ試験								
	静的折り曲げ試験								
	○	○	○	×	×	○	○	◎	○

[0135] [表6]

	比較例1 (19)	比較例2 (20)	比較例3 (21)	比較例4 (22)	比較例5 (23)	比較例6 (24)	比較例7 (25)	比較例8 (26)
共重合体	種類	100	100	100	100	100	100	100
	質量部	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤 (質量部)	イソシアネート系硬化剤(東ソー社製、「コロネートL-46E」)	-	-	-	-	-	-	-
	1,6-ヘキサジオリジンアクリレート(中村化学社製、「A-HD-N」)	-	-	-	-	0.15	0.15	-
	シランカップリング剤 (質量部)	-	-	-	-	-	0.3	-
粘着剤層のせん断耐荷重G(Pa)	信越化学工業社製、「KBM-403」	-	-	-	-	-	-	-
	-20°C	2.8 × 10 ⁶	9.3 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁶	1.4 × 10 ⁶	4.4 × 10 ⁵	2.0 × 10 ⁵	1.5 × 10 ⁵
	25°C	8.7 × 10 ⁴	7.9 × 10 ⁴	3.9 × 10 ⁴	4.3 × 10 ⁴	5.3 × 10 ⁴	3.3 × 10 ⁴	4.3 × 10 ⁴
粘着シート	85°C	3.2 × 10 ⁶	2.8 × 10 ⁴	1.5 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁴	1.5 × 10 ⁴	1.5 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁴
	粘着シート	223	243	349	189	120	220	221
粘着シート	粘着シート	84	76	72	95	95	84	91
	粘着シート	9.8	8.9	9.4	6.5	10.1	7.3	10.4
評価	動的折り曲げ試験	×	×	×	×	×	×	×
	静的折り曲げ試験	×	×	×	×	○	○	○

産業上の利用可能性

[0136] 本発明によれば、耐屈曲性に優れ、屈曲操作を繰り返し行っても剥がれや浮きが発生し難い粘着シートを提供することができる。

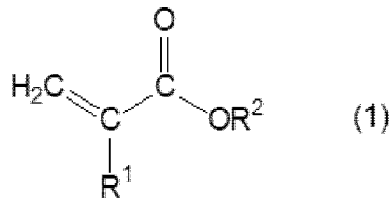
符号の説明

- [0137] 1 粘着シート
2 1、2 2 SUS板
3 クランプ
4 200gの重り

請求の範囲

- [請求項1] 粘着剤層を有する粘着シートであって、
前記粘着シートの上下両面にSUS板を貼り付けた状態から、上面のSUS板に対してせん断方向に10kPaの応力を3分間負荷した時点（時点 t_1 ）の直後に、該10kPaの応力を除荷し3分間静置した時点（時点 t_2 ）までを一連の流れとする凝集力試験を行ったとき、
前記時点 t_1 でのせん断歪みが250%以上であり、
前記時点 t_2 でのせん断変形回復率が80%以上であることを特徴とする粘着シート。
- [請求項2] 前記時点 t_2 でのせん断変形回復率が、90%以上である請求項1記載の粘着シート。
- [請求項3] 前記時点 t_1 でのせん断歪みが、300%以上である請求項1又は2記載の粘着シート。
- [請求項4] ポリイミドに対する180°剥離力が、10.0N/25mm以上である請求項1、2又は3記載の粘着シート。
- [請求項5] ポリイミドに対する180°剥離力が、14.0N/25mm以上である請求項4記載の粘着シート。
- [請求項6] 前記粘着剤層が、スチレン及び環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種である単量体成分（a）に由来する構成単位を有するブロック（A）と、
下記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルである単量体成分（b）に由来する構成単位を有するブロック（B）とで構成されるブロック共重合体を含有する
請求項1、2、3、4又は5記載の粘着シート。

[化1]



式（1）中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素数が9以上のアルキル基を表す。

- [請求項7] 前記ブロック（A）が、更に、極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有する請求項6記載の粘着シート。
- [請求項8] 前記ブロック（A）が、更に、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を有する請求項7記載の粘着シート。
- [請求項9] 前記ブロック（A）中における、前記単量体成分（a）に由来する構成単位の含有割合が80質量%以上である請求項6、7又は8記載の粘着シート。
- [請求項10] 前記ブロック（B）中における、前記単量体成分（b）に由来する構成単位の含有割合が20質量%以上45質量%以下である請求項6、7、8又は9記載の粘着シート。
- [請求項11] 前記ブロック（B）が、更に、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位を有し、前記ブロック（B）中における、前記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合が5質量%以上30質量%以下である請求項6、7、8、9又は10記載の粘着シート。
- [請求項12] 前記ブロック共重合体が、極性官能基含有モノマーに由来する構成単位を有する請求項6、7、8、9、10又は11記載の粘着シート。
- [請求項13] 前記ブロック共重合体が、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を有する請求項12記載の粘着シート。
- [請求項14] 前記ブロック共重合体が、前記ブロック（B）が前記ブロック（A）で挟まれているA-B-A型のトリブロック構造である請求項6、7

、 8、 9、 10、 11、 12又は13記載の粘着シート。

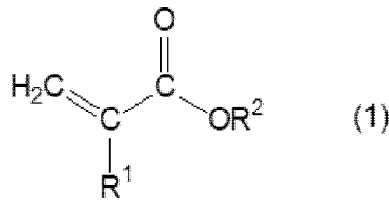
[請求項15] 前記ブロック共重合体中における、前記ブロック（A）の含有割合が7.25質量%以上15質量%以下である請求項6、7、8、9、10、11、12、13又は14記載の粘着シート。

[請求項16] 前記ブロック共重合体の重量平均分子量（M_w）が、25万以上100万以下である請求項6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載の粘着シート。

[請求項17] 前記ブロック共重合体の溶解度パラメーター（SP値）が、9.30（J/cm³）^{1/2}以上である請求項6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16記載の粘着シート。

[請求項18] 粘着剤層を有する粘着シートであって、
前記粘着剤層が、スチレン及び環状構造を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種である単量体成分（a）に由来する構成単位を有するブロック（A）と、
下記式（1）で表される（メタ）アクリル酸エステルである単量体成分（b）に由来する構成単位を有するブロック（B）とで構成されるブロック共重合体を含み、
前記ブロック（A）中における、前記単量体成分（a）に由来する構成単位の含有割合が80質量%以上であり、
前記ブロック（B）中における、前記単量体成分（b）に由来する構成単位の含有割合が20質量%以上45質量%以下であり、
前記ブロック共重合体中における、前記ブロック（A）の含有割合が7.25質量%以上15質量%以下であることを特徴とする粘着シート。

[化2]



式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数が9以上のアルキル基を表す。

[請求項19] 前記ブロック(B)が、更に、末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位を有し、前記ブロック(B)中における、前記末端に重合性不飽和二重結合を有するオレフィン系重合体に由来する構成単位の含有割合が5質量%以上30質量%以下である請求項18記載の粘着シート。

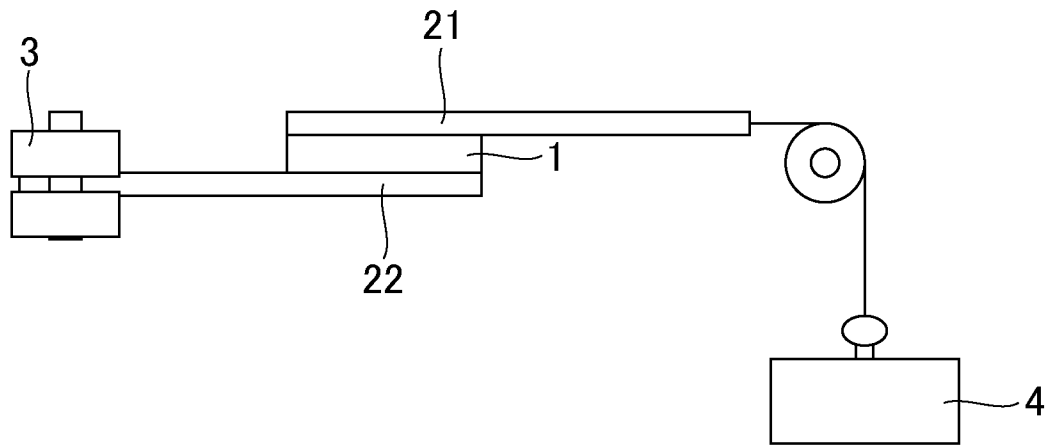
[請求項20] 前記ブロック共重合体が、前記ブロック(B)が前記ブロック(A)で挟まれているA-B-A型のトリブロック構造である請求項18又は19記載の粘着シート。

[請求項21] 前記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)が、25万以上100万以下である請求項18、19又は20記載の粘着シート。

[請求項22] 前記ブロック共重合体の溶解度パラメーター(SP値)が、 $9.30 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上である請求項18、19、20又は21記載の粘着シート。

[請求項23] 基材を有さない請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21又は22記載の粘着シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/025701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 7/38</i> (2018.01)i; <i>C09J 125/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 133/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 133/10</i> (2006.01)i; <i>C09J 133/14</i> (2006.01)i FI: C09J7/38; C09J125/08; C09J133/08; C09J133/10; C09J133/14		
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) C09J7/38; C09J125/08; C09J133/08; C09J133/10; C09J133/14		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	JP 2018-524425 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 30 August 2018 (2018-08-30) entire text	1-23
A	JP 2017-531057 A (HENKEL IP & HOLDING GMBH) 19 October 2017 (2017-10-19) entire text	1-23
A	JP 2021-59644 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 15 April 2021 (2021-04-15) entire text	1-23
A	JP 2014-114344 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 26 June 2014 (2014-06-26) entire text	1-23
A	JP 2022-189944 A (KURARAY CO., LTD.) 22 December 2022 (2022-12-22) entire text	1-23
A	WO 2021/117723 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 17 June 2021 (2021-06-17) entire text	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 September 2024		Date of mailing of the international search report 24 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/025701

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-524425	A	30 August 2018	US 2019/0062608 A1 whole document WO 2016/196576 A1 TW 201714740 A CN 107683314 A KR 10-2018-0015223 A	
JP	2017-531057	A	19 October 2017	US 2017/0145267 A1 whole document US 2019/0203085 A1 WO 2016/025965 A1 CN 107109142 A KR 10-2018-0040509 A TW 201614028 A	
JP	2021-59644	A	15 April 2021	(Family: none)	
JP	2014-114344	A	26 June 2014	(Family: none)	
JP	2022-189944	A	22 December 2022	(Family: none)	
WO	2021/117723	A1	17 June 2021	US 2023/0050336 A1 whole document CN 114829433 A KR 10-2022-0111300 A TW 202136345 A JP 2021-95554 A JP 2021-95562 A JP 6814317 B1	
JP	7491456	B1	28 May 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 7/38(2018.01)i; C09J 125/08(2006.01)i; C09J 133/08(2006.01)i; C09J 133/10(2006.01)i; C09J 133/14(2006.01)i FI: C09J7/38; C09J125/08; C09J133/08; C09J133/10; C09J133/14		
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）） C09J7/38; C09J125/08; C09J133/08; C09J133/10; C09J133/14 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	JP 2018-524425 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 30.08.2018 (2018-08-30) 全文	1-23
A	JP 2017-531057 A (ヘンケル アイピー アンド ホールディング ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 19.10.2017 (2017-10-19) 全文	1-23
A	JP 2021-59644 A (東亜合成株式会社) 15.04.2021 (2021-04-15) 全文	1-23
A	JP 2014-114344 A (大日本印刷株式会社) 26.06.2014 (2014-06-26) 全文	1-23
A	JP 2022-189944 A (株式会社クラレ) 22.12.2022 (2022-12-22) 全文	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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の日の 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抵 触するものではなく、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 10.09.2024	国際調査報告の発送日 24.09.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4F 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2021/117723 A1 (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 全文	1-23
P, A	JP 7491456 B1 (a r t i e n c e株式会社) 28.05.2024 (2024 - 05 - 28) 全文	1-23

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/025701

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-524425 A	30.08.2018	US 2019/0062608 A1 whole document WO 2016/196576 A1 TW 201714740 A CN 107683314 A KR 10-2018-0015223 A	
JP 2017-531057 A	19.10.2017	US 2017/0145267 A1 whole document US 2019/0203085 A1 WO 2016/025965 A1 CN 107109142 A KR 10-2018-0040509 A TW 201614028 A	
JP 2021-59644 A	15.04.2021	(ファミリーなし)	
JP 2014-114344 A	26.06.2014	(ファミリーなし)	
JP 2022-189944 A	22.12.2022	(ファミリーなし)	
WO 2021/117723 A1	17.06.2021	US 2023/0050336 A1 whole document CN 114829433 A KR 10-2022-0111300 A TW 202136345 A JP 2021-95554 A JP 2021-95562 A JP 6814317 B1	
JP 7491456 B1	28.05.2024	(ファミリーなし)	