

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-139038

(P2020-139038A)

(43) 公開日 令和2年9月3日(2020.9.3)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	4 F 1 O O
C09J 133/00 (2006.01)	C09J 133/00	4 J O O 4
C09J 7/38 (2018.01)	C09J 7/38	4 J O 4 O
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	M

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2019-34968 (P2019-34968)	(71) 出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(22) 出願日	平成31年2月27日 (2019.2.27)	(74) 代理人	100108833 弁理士 早川 裕司
		(74) 代理人	100162156 弁理士 村雨 圭介
		(74) 代理人	100176407 弁理士 飯田 理啓
		(72) 発明者	七島 裕 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 旭平 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

最終頁に続く

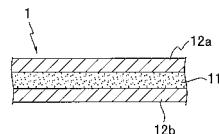
(54) 【発明の名称】繰り返し屈曲デバイス用粘着剤、粘着シート、繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイス

(57) 【要約】

【課題】繰り返し屈曲デバイスに適用して繰り返し屈曲させた場合および長期間屈曲状態に置かれた場合において、屈曲性部材のクラック等の破損を抑制することができる繰り返し屈曲デバイス用粘着剤を提供する。

【解決手段】繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための繰り返し屈曲デバイス用粘着剤であって、前記粘着剤を、-20°の条件下で0.01~200%のせん断ひずみ量()でひずませたときに生じるせん断応力()を測定した場合について、せん断応力()がせん断ひずみ量()に対して線形変化する領域における、せん断ひずみ量()に対するせん断応力()の比(/)の平均値が、 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である繰り返し屈曲デバイス用粘着剤。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための繰り返し屈曲デバイス用粘着剤であって、

前記粘着剤を、-20の条件下で0.01~200%のせん断ひずみ量()でひずませたときに生じるせん断応力()を測定した場合について、せん断応力()がせん断ひずみ量()に対して線形変化する領域における、せん断ひずみ量()に対するせん断応力()の比(/)の平均値が、 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下であることを特徴とする繰り返し屈曲デバイス用粘着剤。

【請求項 2】

前記粘着剤が、アクリル系粘着剤であることを特徴とする請求項1に記載の繰り返し屈曲デバイス用粘着剤。

【請求項 3】

繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤層を有する粘着シートであって、

前記粘着剤層が、請求項1または2に記載の繰り返し屈曲デバイス用粘着剤からなることを特徴とする粘着シート。

【請求項 4】

前記粘着シートのポリイミドに対する粘着力が、4.0 N / 25 mm以上であることを特徴とする請求項3に記載の粘着シート。

【請求項 5】

前記粘着剤層の厚さが、1 μm以上、300 μm以下であることを特徴とする請求項請求項3または4に記載の粘着シート。

【請求項 6】

前記粘着シートが、2枚の剥離シートを備えており、

前記粘着剤層が、前記2枚の剥離シートの剥離面と接するように前記剥離シートに挟持されている

ことを特徴とする請求項3~5のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 7】

繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材および他の屈曲性部材と、

前記一の屈曲性部材と前記他の屈曲性部材とを互いに貼合する粘着剤層とを備えた繰り返し屈曲積層部材であって、

前記粘着剤層が、請求項1または2に記載の繰り返し屈曲デバイス用粘着剤からなることを特徴とする繰り返し屈曲積層部材。

【請求項 8】

請求項7に記載の繰り返し屈曲積層部材を備えたことを特徴とする繰り返し屈曲デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繰り返し屈曲されるデバイス用の粘着剤および粘着シート、ならびに繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、デバイスの一種である、電子機器の表示体(ディスプレイ)として、屈曲可能な屈曲性ディスプレイが提案されている。屈曲性ディスプレイとしては、1回だけ曲面成形するものの他に、繰り返し屈曲させる(折り曲げる)用途の繰り返し屈曲ディスプレイが提案されている。

【0003】

上記のような繰り返し屈曲ディスプレイにおいては、当該屈曲性ディスプレイを構成す

10

20

30

40

50

る一の屈曲可能な部材（屈曲性部材）と、他の屈曲性部材とを粘着シートの粘着剤層によって貼合することが考えられる。しかしながら、繰り返し屈曲ディスプレイに従来の粘着シートを使用すると、粘着剤層と被着体との界面に浮きや剥がれが発生するという問題が生じる。

【0004】

特許文献1は、繰り返し屈曲させても粘着剤層の浮きや剥がれの発生を抑制することを課題とした粘着剤を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2016-108555号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、上述のような繰り返し屈曲ディスプレイにおいては、繰り返し屈曲させることに伴い、屈曲性部材にクラック等の破損が生じることがある。このような破損は、繰り返し屈曲ディスプレイを長期間屈曲状態で固定した場合にも生じる。特許文献1に開示されるような従来の粘着シートでは、屈曲性部材にクラック等の破損を十分に抑制することはできなかった。

【0007】

本発明は、上記のような実状に鑑みてなされたものであり、繰り返し屈曲デバイスに適用して繰り返し屈曲させた場合および長期間屈曲状態に置かれた場合において、屈曲性部材のクラック等の破損を抑制することができる繰り返し屈曲デバイス用粘着剤および粘着シート、ならびに繰り返し屈曲させた場合および長期間屈曲状態に置かれた場合においても、屈曲性部材のクラック等の破損を抑制することができる繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、第1に本発明は、繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための繰り返し屈曲デバイス用粘着剤であって、前記粘着剤を、-20の条件下で0.01~200%のせん断ひずみ量()でひずませたときに生じるせん断応力()を測定した場合について、せん断応力()がせん断ひずみ量()に対して線形変化する領域における、せん断ひずみ量()に対するせん断応力()の比(/)の平均値が、 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下であることを特徴とする繰り返し屈曲デバイス用粘着剤を提供する(発明1)。

30

【0009】

上記発明(発明1)においては、上述したせん断ひずみ量()に対するせん断応力()の比(/)の平均値が上記範囲となることにより、屈曲の際ににおける屈曲性部材に対する負荷を低減することができ、それにより、当該屈曲性部材のクラック等の破損を抑制することができる。

40

【0010】

上記発明(発明1)において、前記粘着剤が、アクリル系粘着剤であることが好ましい(発明2)。

【0011】

第2に本発明は、繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤層を有する粘着シートであって、前記粘着剤層が、前記繰り返し屈曲デバイス用粘着剤(発明1, 2)からなることを特徴とする粘着シートを提供する(発明3)。

【0012】

上記発明(発明3)において、前記粘着シートのポリイミドに対する粘着力が、4.0

50

N / 25 mm 以上であることが好ましい（発明 4）。

【0013】

上記発明（発明 3, 4）において、前記粘着剤層の厚さが、1 μm 以上、300 μm 以下であることが好ましい（発明 5）。

【0014】

上記発明（発明 3 ~ 5）において、前記粘着シートが、2 枚の剥離シートを備えており、前記粘着剤層が、前記 2 枚の剥離シートの剥離面と接するように前記剥離シートに挟持されていることが好ましい（発明 6）。

【0015】

第 3 に本発明は、繰り返し屈曲されるデバイスを構成する一の屈曲性部材および他の屈曲性部材と、前記一の屈曲性部材と前記他の屈曲性部材とを互いに貼合する粘着剤層とを備えた繰り返し屈曲積層部材であって、前記粘着剤層が、前記繰り返し屈曲デバイス用粘着剤（発明 1, 2）からなることを特徴とする繰り返し屈曲積層部材を提供する（発明 7）。

10

【0016】

第 4 に本発明は、前記屈曲積層部材（発明 7）を備えたことを特徴とする繰り返し屈曲デバイスを提供する（発明 8）。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る繰り返し屈曲デバイス用粘着剤および粘着シートは、繰り返し屈曲デバイスに適用して繰り返し屈曲させた場合および長期間屈曲状態に置かれた場合において、屈曲性部材のクラック等の破損を抑制することができる。また、本発明に係る繰り返し屈曲積層部材および繰り返し屈曲デバイスは、繰り返し屈曲させた場合および長期間屈曲状態に置かれた場合においても、屈曲性部材のクラック等の破損を抑制することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】本発明の一実施形態に係る粘着シートの断面図である。

【図 2】本発明の一実施形態に係る繰り返し屈曲積層部材の断面図である。

【図 3】静的屈曲試験を説明する説明図（側面図）である。

【図 4】動的屈曲試験を説明する説明図（側面図）である。

30

【図 5】本発明の一実施形態に係る繰り返し屈曲デバイスの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態について説明する。

〔繰り返し屈曲デバイス用粘着剤〕

本実施形態に係る繰り返し屈曲デバイス用粘着剤（以下、単に「粘着剤」という場合がある。）は、繰り返し屈曲デバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤である。繰り返し屈曲デバイスおよび屈曲性部材については、後述する。

40

【0020】

本実施形態に係る粘着剤では、当該粘着剤を、-20 の条件下で 0.01 ~ 200 % のせん断ひずみ量（）でひずませたときに生じるせん断応力（）を測定した場合について、せん断応力（）がせん断ひずみ量（）に対して線形変化する領域における、せん断ひずみ量（）に対するせん断応力（）の比（ / ）の平均値（以下、「ととの平均比」という場合がある。）が、 $3.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である。なお、上述したせん断応力（）および上述した平均値の測定方法の詳細は、後述する試験例に示す通りである。

【0021】

一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを粘着剤層にて貼合してなる積層体を屈曲状態に置いた場合、粘着剤層の屈曲部外側では引っ張り方向の応力がかかり、粘着剤層の屈曲部内

50

側では圧縮方向の応力がかかる。そのため、上記積層体においては、繰り返し屈曲させた場合や、長期間屈曲状態に置いた場合に、屈曲性部材にクラックといった破損が生じ易い。しかしながら、本実施形態に係る粘着剤は、上述した α と β の平均比が 3.0×10^{-8} Pa 以下であることにより、屈曲性部材に印加される上述した応力が低減され、その結果、屈曲性部材における破損の発生が良好に抑制される。かかる効果は、特に屈曲性部材の破損が発生し易い低温（例えば -20 ℃）の環境下においても十分に発揮される。一方、 α と β の平均比が 3.0×10^{-8} Pa を超えると、屈曲に起因する応力の発生を十分に低減することができず、屈曲性部材の破損の発生を抑制できないものとなる。この観点から、 α と β の平均比は、 1.0×10^{-8} Pa 以下であることが好ましく、特に 5.0×10^{-7} Pa 以下であることが好ましく、さらに 1.3×10^{-7} Pa 以下であることが好ましく、 8.0×10^{-6} Pa 以下であることが最も好ましい。

10

【0022】

また、 α と β の平均比の下限値については、屈曲性部材の破損の発生を抑制する観点からは、特に限定されない。しかしながら、優れた加工性や凝集力を達成し易いという観点からは、 1.0×10^{-5} Pa 以上であることが好ましく、特に 5.0×10^{-5} Pa 以上であることが好ましく、さらには 1.0×10^{-6} Pa 以上であることが好ましい。

20

【0023】

本実施形態に係る粘着剤の種類は、上記の物性が満たされれば特に限定されず、例えば、アクリル系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリウレタン系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤等のいずれであってもよい。また、当該粘着剤は、エマルジョン型、溶剤型または無溶剤型のいずれでもよく、架橋タイプまたは非架橋タイプのいずれであってもよい。それらの中でも、前述した物性を満たし易く、粘着物性、光学特性等にも優れるアクリル系粘着剤が好ましく、特に、溶剤型のアクリル系粘着剤が好ましい。

30

【0024】

本実施形態に係る粘着剤は、具体的には、（メタ）アクリル酸エステル重合体（A）と、架橋剤（B）とを含有する粘着性組成物（以下「粘着性組成物 P」という場合がある。）を架橋してなる粘着剤であることが好ましい。かかる粘着剤であれば、前述した物性を満たし易く、また、良好な粘着力が得られ易い。なお、本明細書において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を意味する。他の類似用語も同様である。また、「重合体」には「共重合体」の概念も含まれるものとする。

30

【0025】

(1) 粘着性組成物 P の成分

(1-1) (メタ)アクリル酸エステル重合体 (A)

(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、分子内に反応性官能基を有するモノマー（反応性官能基含有モノマー）とを含有することが好ましい。

40

【0026】

(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) は、当該重合体を構成するモノマー単位として、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含有することで、好ましい粘着性を発現することができる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が 1 ~ 20 の (メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であってもよいし、環状構造を有するものであってもよい。

【0027】

アルキル基の炭素数が 1 ~ 20 の (メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(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 n - ブチル、(メタ)アクリル酸 n - ペンチル、(メタ)アクリル酸 n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 n - デシル、(メタ)アクリル酸 n - ドデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、 α と β の平均比を前述した範囲に調整し易いという観点から、

50

アルキル基の炭素数が1～8の(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、アルキル基の炭素数が4～8の(メタ)アクリル酸エステルが特に好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸n-ブチルおよび(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましく、特にアクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。なお、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0028】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、アルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを60質量%以上含有することが好ましく、80質量%以上含有することがより好ましく、特に90質量%以上含有することが好ましく、さらには95質量%以上含有することが好ましく、98質量%以上含有することが最も好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルを上記の量以上とすれば、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)に好適な粘着性を付与させることができるとともに、ととの平均比を前述した範囲に調整し易いものとなる。また、アルキル基の炭素数が1～20の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを99.9質量%以下含有することが好ましく、特に99.5質量%以下含有することが好ましく、さらには99.0質量%以下含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルを上記の量以下とすることにより、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)中に他のモノマー成分を所望量導入することができる。

【0029】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として反応性官能基含有モノマーを含有することで、当該反応性官能基含有モノマー由来の反応性官能基を介して、後述する架橋剤(B)と反応し、これにより架橋構造(三次元網目構造)が形成され、所望の凝集力を有する粘着剤が得られる。当該粘着剤は、前述したととの平均比を満たし易いものとなる。

【0030】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が、当該重合体を構成するモノマー単位として含有する反応性官能基含有モノマーとしては、分子内に水酸基を有するモノマー(水酸基含有モノマー)、分子内にカルボキシ基を有するモノマー(カルボキシ基含有モノマー)、分子内にアミノ基を有するモノマー(アミノ基含有モノマー)などが好ましく挙げられる。これらの反応性官能基含有モノマーは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

上記反応性官能基含有モノマーの中でも、水酸基含有モノマーまたはカルボキシ基含有モノマーが好ましく、特に、水酸基含有モノマーが好ましい。水酸基含有モノマーは、形成される粘着剤中ににおける架橋密度を所望の範囲に調整し易いため、前述したととの平均比を満たし易い。

【0032】

水酸基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等が挙げられる。上記の中でも、ととの平均比を前述した範囲に調整し易いという観点から、炭素数が1～4のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが好ましい。具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が好ましく挙げられ、特に、アクリル酸2-ヒドロキシエチルまたはアクリル酸4-ヒドロキシブチルが好ましく挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0033】

カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる

。中でも、得られる(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の粘着力の点からアクリル酸が好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0034】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性官能基含有モノマーを、下限値として0.1質量%以上含有することが好ましく、特に0.5質量%以上含有することが好ましく、さらには1.0質量%以上含有することが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、当該重合体を構成するモノマー単位として、反応性官能基含有モノマーを、上限値として10質量%以下含有することが好ましく、7質量%以下含有することがより好ましく、特に4質量%以下含有することが好ましく、さらには2質量%以下含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)がモノマー単位として上記の量で反応性官能基含有モノマーを含有すると、架橋剤(B)との架橋反応により、得られる粘着剤の凝集力が適度なものとなり、前述したととの平均比を満たし易いものとなる。

10

【0035】

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

20

【0036】

ここで、「カルボキシ基含有モノマーを含まない」とは、カルボキシ基含有モノマーを実質的に含有しないことを意味し、カルボキシ基含有モノマーを全く含有しない他、カルボキシル基による透明導電膜や金属配線等の腐食が生じない程度にカルボキシ基含有モノマーを含有することを許容するものである。具体的には、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)中に、モノマー単位として、カルボキシ基含有モノマーを0.1質量%以下、好ましくは0.01質量%以下、さらに好ましくは0.001質量%以下の量で含有することを許容するものである。

【0037】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、所望により、当該重合体を構成するモノマー単位として、他のモノマーを含有してもよい。他のモノマーとしては、反応性官能基含有モノマーの前述した作用を阻害しないためにも、反応性官能基を含有しないモノマーが好ましい。かかるモノマーとしては、例えば、N-アクリロイルモルホリン、N-ビニル-2-ピロリドン等の非反応性の窒素原子含有モノマー、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル、酢酸ビニル、スチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0038】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合態様は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

40

【0039】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、50万以上であることが好ましく、60万以上であることがより好ましく、特に70万以上であることが好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量は、200万以下であることが好ましく、150万以下であることがより好ましく、特に120万以下であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量が上記の範囲内にあると、ととの平均比を前述した範囲に調整し易いものとなる。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

【0040】

50

粘着性組成物 P において、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】

(1-2) 架橋剤 (B)

架橋剤 (B) は、当該架橋剤 (B) を含有する粘着性組成物 P の加熱等をトリガーとして、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) を架橋し、三次元網目構造を形成する。これにより、得られる粘着剤の凝集力が向上し、ととの平均比を前述した範囲に調整し易いものとなる。

【0042】

上記架橋剤 (B) としては、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) が有する反応性基と反応するものであればよく、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アミン系架橋剤、メラミン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、アンモニウム塩系架橋剤等が挙げられる。上記の中でも、反応性官能基含有モノマーとの反応性に優れたイソシアネート系架橋剤を使用することが好ましい。なお、架橋剤 (B) は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【0043】

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

20

【0044】

粘着性組成物 P 中における架橋剤 (B) の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) 100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、特に0.04質量部以上であることが好ましく、さらには0.08質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、1.50質量部以下であることが好ましく、1.00質量部以下であることがより好ましく、特に0.60質量部以下であることが好ましく、さらには0.40質量部以下であることが好ましい。架橋剤 (B) の含有量が上記の範囲内にあると、ととの平均比を前述した範囲に調整し易いものとなる。

30

【0045】

(1-3) 各種添加剤

粘着性組成物 P には、所望により、アクリル系粘着剤に通常使用されている各種添加剤、例えば、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、粘着付与剤、酸化防止剤、光安定剤、軟化剤、充填剤、屈折率調整剤などを添加することができる。なお、後述の重合溶媒や希釈溶媒は、粘着性組成物 P を構成する添加剤に含まれないものとする。

40

【0046】

粘着性組成物 P は、上記のシランカップリング剤を含有することが好ましい。これにより、得られる粘着剤層において、被着体である屈曲性部材との密着性が向上し、粘着力がより好ましいものとなる。

【0047】

シランカップリング剤としては、分子内にアルコキシシリル基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であって、(メタ)アクリル酸エステル重合体 (A) との相溶性がよく

50

、光透過性を有するものが好ましい。

【0048】

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

10

【0049】

粘着性組成物P中におけるシランカップリング剤の含有量は、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、特に0.05質量部以上であることが好ましく、さらには0.1質量部以上であることが好ましい。また、当該含有量は、1質量部以下であることが好ましく、特に0.5質量部以下であることが好ましく、さらには0.3質量部以下であることが好ましい。シランカップリング剤の含有量が上記の範囲にあることで、得られる粘着剤層は、被着体である屈曲性部材との密着性が向上し、粘着力がより大きいものとなる。

20

【0050】

(2) 粘着性組成物Pの製造

粘着性組成物Pは、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を製造し、得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)と、架橋剤(B)とを混合するとともに、所望により添加剤を加えることで製造することができる。

30

【0051】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)は、重合体を構成するモノマーの混合物を通常のラジカル重合法で重合することにより製造することができる。(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重合は、所望により重合開始剤を使用して、溶液重合法により行うことが好ましい。溶液重合法によって(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を重合することにより、得られる重合体の高分子量化と、分子量分布の調整とが容易となり、さらに低分子量体の生成を低減することが可能となる。このため、ゲル分率を比較的小さくして架橋の程度を緩めた場合であっても、繰り返し屈曲に伴う粘着剤の偏りが生じ難いものとなる。

【0052】

溶液重合法で使用する重合溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン等が挙げられ、2種類以上を併用してもよい。

40

【0053】

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

50

ビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられる。

【0054】

有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーセンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビラレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等が挙げられる。

【0055】

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

10

【0056】

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が得られたら、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の溶液に、架橋剤(B)、ならびに所望により添加剤および希釈溶剤を添加し、十分に混合することにより、溶剤で希釈された粘着性組成物P(塗布溶液)を得る。

【0057】

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

20

【0058】

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

【0059】

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

30

【0060】

(3) 粘着剤の製造

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

40

【0061】

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

【0062】

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

【0063】

上記の加熱処理(及び養生)により、架橋剤(B)を介して(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)が十分に架橋されて架橋構造が形成され、粘着剤が得られる。

50

【0064】

〔粘着シート〕

本実施形態に係る粘着シートは、繰り返し屈曲デバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するための粘着剤層を有し、当該粘着剤層が、前述した粘着剤からなるものである。

【0065】

本実施形態に係る粘着シートの一例としての具体的構成を図1に示す。

図1に示すように、一実施形態に係る粘着シート1は、2枚の剥離シート12a, 12bと、それら2枚の剥離シート12a, 12bの剥離面と接するよう当該2枚の剥離シート12a, 12bに挟持された粘着剤層11とから構成される。なお、本明細書における剥離シートの剥離面とは、剥離シートにおいて剥離性を有する面をいい、剥離処理を施した面および剥離処理を施さなくても剥離性を示す面のいずれをも含むものである。

【0066】

(1) 構成要素

(1-1) 粘着剤層

粘着剤層11は、前述した実施形態に係る粘着剤から構成され、好ましくは、粘着性組成物Pを架橋してなる粘着剤から構成される。

【0067】

本実施形態に係る粘着シート1における粘着剤層11の厚さ(JIS K 7130に準じて測定した値)は、下限値として1μm以上であることが好ましく、5μm以上であることがより好ましく、特に10μm以上であることが好ましく、さらには15μm以上であることが好ましい。粘着剤層11の厚さの下限値が上記であると、所望の粘着力を発揮し易く、粘着剤層と被着体との界面に浮きや剥がれがより発生し難いものとなる。また、粘着剤層11の厚さは、上限値として300μm以下であることが好ましく、150μm以下であることがより好ましく、特に90μm以下であることが好ましく、より薄い繰り返し屈曲デバイスを得ることができる観点から、さらには40μm以下であることが好ましい。また、粘着剤層11の厚さの上限値が上記であると、屈曲部にかかる応力が低下し易くなり、ととの平均比に起因して全体にかかる応力がより低減され易くなる。なお、粘着剤層11は単層で形成してもよいし、複数層を積層して形成することもできる。

【0068】

本実施形態に係る粘着シート1における粘着剤層11の全光線透過率(JIS K 7361-1:1997に準拠して測定した値)は、80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、特に95%以上であることが好ましく、さらには99%以上であることが好ましい。全光線透過率が上記であると、透明性が高く、光学用途(繰り返し屈曲ディスプレイ用)として好適なものとなる。

【0069】

(1-2) 剥離シート

剥離シート12a, 12bは、粘着シート1の使用時まで粘着剤層11を保護するものであり、粘着シート1(粘着剤層11)を使用するときに剥離される。本実施形態に係る粘着シート1において、剥離シート12a, 12bの一方または両方は必ずしも必要なものではない。

【0070】

剥離シート12a, 12bとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルベンゼンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等が用いられる。また、これらの架橋フィルムも用いられる。さ

らに、これらの積層フィルムであってもよい。

【0071】

上記剥離シート12a, 12bの剥離面(特に粘着剤層11と接する面)には、剥離処理が施されていることが好ましい。剥離処理に使用される剥離剤としては、例えば、アルキッド系、シリコーン系、フッ素系、不飽和ポリエステル系、ポリオレフィン系、ワックス系の剥離剤が挙げられる。なお、剥離シート12a, 12bのうち、一方の剥離シートを剥離力の大きい重剥離型剥離シートとし、他方の剥離シートを剥離力の小さい軽剥離型剥離シートとすることが好ましい。

【0072】

剥離シート12a, 12bの厚さについては特に制限はないが、通常20~150μm程度である。

【0073】

(2) 粘着力

本実施形態に係る粘着シート1のポリイミドに対する粘着力は、下限値として4.0N/25mm以上であることが好ましく、5.0N/25mm以上であることがより好ましく、特に6.0N/25mm以上であることが好ましい。粘着シート1のポリイミドに対する粘着力の下限値が上記であると、ポリイミドフィルム等を被着体としたときにも、繰り返し屈曲された場合や長期間屈曲状態に置かれた場合に、粘着剤層と被着体との界面に浮きや剥がれが発生し難いものとなる。一方、上記粘着力の上限値については特に限定されず、例えば、30.0N/25mm以下であることが好ましく、25.0N/25mm以下であることがより好ましく、特に20.0N/25mm以下であることが好ましい。なお、本明細書における粘着力は、基本的にはJIS Z 0237:2009に準じた180度引き剥がし法により測定した粘着力をいい、具体的な試験方法は、後述する試験例に示す通りである。

【0074】

本実施形態に係る粘着シート1のソーダライムガラスに対する粘着力は、下限値として5.0N/25mm以上であることが好ましく、6.0N/25mm以上であることがより好ましく、特に7.0N/25mm以上であることが好ましい。粘着シート1のソーダライムガラスに対する粘着力の下限値が上記であると、各種材料からなる部材を被着体としたときにも、粘着剤層と被着体との界面に浮きや剥がれがより発生し難いものとなる。一方、上記粘着力の上限値は特に限定されないが、通常は、50.0N/25mm以下であることが好ましく、40.0N/25mm以下であることがより好ましく、粘着シート1の貼合ミスをした際、粘着シート1の貼り直しを可能とするリワーク性の観点においては、30.0N/25mm以下であることが特に好ましく、20.0N/25mm以下であることがさらに好ましい。

【0075】

(3) 粘着シートの製造

粘着シート1の一製造例として、上記粘着性組成物Pを使用した場合について説明する。一方の剥離シート12a(または12b)の剥離面に、粘着性組成物Pの塗布液を塗布し、加熱処理を行って粘着性組成物Pを熱架橋し、塗布層を形成した後、その塗布層に他方の剥離シート12b(または12a)の剥離面を重ね合わせる。養生期間が必要な場合は養生期間をおくことにより、養生期間が不要な場合はそのまま、上記塗布層が粘着剤層11となる。これにより、上記粘着シート1が得られる。加熱処理および養生の条件については、前述した通りである。

【0076】

粘着シート1の他の製造例としては、一方の剥離シート12aの剥離面に、粘着性組成物Pの塗布液を塗布し、加熱処理を行って粘着性組成物Pを熱架橋し、塗布層を形成して、塗布層付きの剥離シート12aを得る。また、他方の剥離シート12bの剥離面に、上記粘着性組成物Pの塗布液を塗布し、加熱処理を行って粘着性組成物Pを熱架橋し、塗布層を形成して、塗布層付きの剥離シート12bを得る。そして、塗布層付きの剥離シート

10

20

30

40

50

12aと塗布層付きの剥離シート12bとを、両塗布層が互いに接触するように貼り合わせる。養生期間が必要な場合は養生期間をおくことにより、養生期間が不要な場合はそのまま、上記の積層された塗布層が粘着剤層11となる。これにより、上記粘着シート1が得られる。この製造例によれば、粘着剤層11が比較的厚い場合であっても、安定して製造することが可能となる。

【0077】

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

【0078】

〔繰り返し屈曲積層部材〕

図2に示すように、本実施形態に係る繰り返し屈曲積層部材2は、第1の屈曲性部材21（一の屈曲性部材）と、第2の屈曲性部材22（他の屈曲性部材）と、それらの間に位置し、第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22を互いに貼合する粘着剤層11とを備えて構成される。

【0079】

上記繰り返し屈曲積層部材2における粘着剤層11は、前述した粘着シート1の粘着剤層11である。

【0080】

繰り返し屈曲積層部材2は、繰り返し屈曲デバイス自体であるか、または繰り返し屈曲デバイスの一部を構成する部材である。繰り返し屈曲デバイスは、繰り返しの屈曲（折り曲げを含む）が可能なディスプレイであることが好ましいが、これに限定されるものではない。かかる繰り返し屈曲デバイスとしては、例えば、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）ディスプレイ、電気泳動方式のディスプレイ（電子ペーパー）、基板としてプラスチック基板（フィルム）を用いた液晶ディスプレイ、フォルダブルディスプレイ等が挙げられ、タッチパネルであってもよい。

【0081】

第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22は、繰り返しの屈曲（折り曲げを含む）が可能な部材であり、例えば、カバーフィルム、バリアフィルム、ハードコートフィルム、偏光フィルム（偏光板）、偏光子、位相差フィルム（位相差板）、視野角補償フィルム、輝度向上フィルム、コントラスト向上フィルム、拡散フィルム、半透過反射フィルム、電極フィルム、透明導電性フィルム、金属メッシュフィルム、フィルムセンサー（タッチセンサーフィルム）、液晶ポリマーフィルム、発光ポリマーフィルム、フィルム状液晶モジュール、有機ELモジュール（有機ELフィルム、有機EL素子）、電子ペーパーモジュール（フィルム状電子ペーパー）、TFT（Thin Film Transistor）基板等が挙げられる。

【0082】

上記の中でも、本実施形態に係る繰り返し屈曲積層部材2では、第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22の一方が、ハードコートフィルムであることが好適である。一般的に、ハードコートフィルムは、屈曲された場合にクラック等の破損が生じ易い。しかしながら、本実施形態における粘着剤層11によれば、繰り返し屈曲積層部材2が繰り返し屈曲された場合や、長期間屈曲状態で固定された場合であっても、ハードコートフィルムにおける破損の発生を良好に抑制することができる。

【0083】

第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22のヤング率は、それぞれ0.1~10GPaであることが好ましく、特に0.5~7GPaであることが好ましく、さらには1~5GPaであることが好ましい。第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22のヤング率がかかる範囲にあることで、各屈曲性部材について繰り返し屈曲させることが容易になる。

【0084】

10

20

30

40

50

第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22の厚さは、それぞれ10~3000μmであることが好ましく、特に25~1000μmであることが好ましく、さらには50~500μmであることが好ましい。第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22の厚さがかかる範囲にあることで、各屈曲性部材について繰り返し屈曲させることが容易になる。

【0085】

上記繰り返し屈曲積層部材2を製造するには、一例として、粘着シート1の一方の剥離シート12aを剥離して、粘着シート1の露出した粘着剤層11を、第1の屈曲性部材21の一方の面に貼合する。

【0086】

その後、粘着シート1の粘着剤層11から他方の剥離シート12bを剥離して、粘着シート1の露出した粘着剤層11と第2の屈曲性部材22とを貼合し、繰り返し屈曲積層部材2を得る。また、他の例として、第1の屈曲性部材21および第2の屈曲性部材22の貼合順序を入れ替えてよい。

【0087】

〔繰り返し屈曲デバイス〕

本実施形態に係る繰り返し屈曲デバイスは、上記の繰り返し屈曲積層部材2を備えたものであり、繰り返し屈曲積層部材2のみからなってもよいし、一または複数の繰り返し屈曲積層部材2と、他の屈曲性部材とを備えて構成されてもよい。一の繰り返し屈曲積層部材2と他の繰り返し屈曲積層部材2とを積層するとき、または繰り返し屈曲積層部材2と他の屈曲性部材とを積層するときには、前述した粘着シート1の粘着剤層11を介して積層することが好ましい。

【0088】

本実施形態に係る繰り返し屈曲デバイスは、粘着剤層11が前述した粘着剤からなるため、繰り返し屈曲された場合や長期間屈曲状態に置かれた場合であっても、屈曲性部材におけるクラック等の破損の発生を抑制することができる。この効果は、特に破損が発生し易い低温(例えば-20)の環境下においても十分に発揮される。また、この効果は、被着体がハードコートフィルムである場合にも、十分に発揮される。かかる耐屈曲性は、例えば、静的屈曲試験および動的屈曲試験により評価することができる。

【0089】

静的屈曲試験においては、2枚の屈曲性部材で粘着剤層を挟持してなる積層体であって、200mm×50mmの大きさのものを試験片とする。図3に示すように、この試験片Sを、23、50%RHの環境下、または-20の環境下、立設した2枚のガラス板からなる保持プレートPの間に、屈曲させた状態で、1分間または24時間保持する。このとき、2枚の保持プレートPの相互間の距離は、23、50%RHの環境に置く場合には7mm(試験片Sの屈曲径:7mm)とし、-20の環境に置く場合には8mm(試験片Sの屈曲径:8mm)とする。また、試験片Sの長辺(200mm)の略中央部が屈曲部となり、試験片Sの両方の短辺(50mm)が上側に位置するように試験片Sを保持する。この静的屈曲試験を行った後、2枚の保持プレートPの間から試験片Sを取り出し、屈曲性部材にクラック等の破損が発生していないか、目視で確認する。

【0090】

一方、動的屈曲試験においては、2枚の屈曲性部材で粘着剤層を挟持してなる積層体であって、150mm×50mmの大きさのものを試験片とする。図4に示すように、この試験片Sを、23、50%RHの環境下、または-20の環境下、面状態無負荷U字伸縮試験機の2枚の保持プレートPの間で保持する。2つの保持プレートPの一方は、他方の保持プレートPと並行関係を保って、他方の保持プレートPに対して接近・離隔の往復移動が可能となっている。23、50%RHの環境に置く場合には、2つの保持プレートPの相互間の距離は、86mmから7mmまで変化させるものとする(試験片Sの屈曲径:7mm,ストローク:79mm)。また、-20の環境に置く場合には、2つの保持プレートPの相互間の距離は、86mmから8mmまで変化させるものとする(試

10

20

30

40

50

試験片 S の屈曲径 : 7 mm , ストローク : 78 mm)。試験片 S は、その長辺 (150 mm) の略中央部が屈曲部となり、試験片 S の両方の短辺 (50 mm) が上側に位置するように保持プレート P に固定する。その状態で、屈曲速度 (保持プレート P の往復移動速度) 30 rpm にて、試験片 S を 3 万回屈曲させる。この動的屈曲試験を行った後、2 枚の保持プレート P の間から試験片 S を取り出し、屈曲性部材にクラック等の破損が発生していないか、目視で確認する。

【 0091 】

本実施形態における一例としての繰り返し屈曲デバイスを図 5 に示す。なお、本発明に係る繰り返し屈曲デバイスは、当該繰り返し屈曲デバイスに限定されるものではない。

【 0092 】

図 5 に示すように、本実施形態に係る繰り返し屈曲デバイス 3 は、上から順に、カバーフィルム 31 と、第 1 の粘着剤層 32 と、偏光フィルム 33 と、第 2 の粘着剤層 34 と、タッチセンサーフィルム 35 と、第 3 の粘着剤層 36 と、有機 EL 素子 37 と、第 4 の粘着剤層 38 と、TFT 基板 39 とを積層して構成される。上記のカバーフィルム 31 、偏光フィルム 33 、タッチセンサーフィルム 35 、有機 EL 素子 37 および TFT 基板 39 は、屈曲性部材に該当する。

【 0093 】

第 1 の粘着剤層 32 、第 2 の粘着剤層 34 、第 3 の粘着剤層 36 および第 4 の粘着剤層 38 の少なくともいずれか 1 層は、前述した粘着シート 1 の粘着剤層 11 である。第 1 の粘着剤層 32 、第 2 の粘着剤層 34 、第 3 の粘着剤層 36 および第 4 の粘着剤層 38 のいずれか 2 層以上が前述した粘着シート 1 の粘着剤層 11 であることが好ましく、全ての粘着剤層 32 , 34 , 36 , 38 が粘着シート 1 の粘着剤層 11 であることが最も好ましい。

【 0094 】

カバーフィルム 31 は、ハードコートフィルム、またはハードコートフィルムを備えた積層体であることが好ましい。この場合、少なくとも第 1 の粘着剤層 32 は、前述した粘着シート 1 の粘着剤層 11 であることが好ましい。また、例えば、TFT 基板 39 がポリイミドフィルムを含む場合、特に、粘着剤層 11 側にポリイミドフィルムを備えている場合は、少なくとも第 4 の粘着剤層 38 は、前述した粘着シート 1 の粘着剤層 11 であることが好ましい。

【 0095 】

上記繰り返し屈曲デバイス 3 においては、繰り返し屈曲された場合や長期間屈曲状態に置かれた場合においても、屈曲性部材におけるクラック等の破損の発生が抑制される。この効果は、特に破損が発生し易い低温 (例えば -20) の環境下においても十分に発揮される。また、この効果は、屈曲性部材がハードコートフィルム、またはそれを含む積層体である場合にも、十分に発揮される。

【 0096 】

以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するため記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

【 0097 】

例えば、粘着シート 1 における剥離シート 12a , 12b のいずれか一方または両方は省略されてもよく、また、剥離シート 12a および / または 12b の替わりに所望の屈曲性部材が積層されてもよい。

【 実施例 】

【 0098 】

以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

【 0099 】

【 実施例 1 】

10

20

30

40

50

1. (メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の調製

アクリル酸n-ブチル54質量部、アクリル酸2-エチルヘキシリ45質量部、およびアクリル酸4-ヒドロキシブチル1質量部を溶液重合法により共重合させて、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を調製した。この(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の分子量を後述する方法で測定したところ、重量平均分子量(Mw)80万であった。

【0100】

2. 粘着性組成物の調製

上記工程1で得られた(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)100質量部(固体分換算値;以下同じ)と、架橋剤(B)としてのトリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネート(XDI;総研化学社製、製品名「TD-75」)0.25質量部と、シランカップリング剤としての3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.20質量部とを混合し、十分に攪拌して、メチルエチルケトンで希釈することにより、粘着性組成物の塗布溶液を得た。

【0101】

3. 粘着シートの製造

得られた粘着性組成物の塗布溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコーン系剥離剤で剥離処理した重剥離型剥離シート(リンテック社製、製品名「SP-PET752150」)の剥離処理面に、ナイフコーナーで塗布した。そして、塗布層に対し、90°で1分間加熱処理して塗布層を形成した。

【0102】

次いで、上記で得られた重剥離型剥離シート上の塗布層と、ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面をシリコーン系剥離剤で剥離処理した軽剥離型剥離シート(リンテック社製、製品名「SP-PET381130」)とを、当該軽剥離型剥離シートの剥離処理面が塗布層に接触するように貼合し、23%、50%RHの条件下で7日間養生することにより、厚さ25μmの粘着剤層を有する粘着シート、すなわち、重剥離型剥離シート/粘着剤層(厚さ:25μm)/軽剥離型剥離シートの構成からなる粘着シートを作製した。なお、粘着剤層の厚さは、JIS K7130に準拠し、定圧厚さ測定器(テクロック社製、製品名「PG-02」)を使用して測定した値である。

【0103】

ここで、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を100質量部(固体分換算値)とした場合の粘着性組成物の各配合(固体分換算値)を表1に示す。なお、表1に記載の略号等の詳細は以下の通りである。

[(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)]

BA:アクリル酸n-ブチル

2EHA:アクリル酸2-エチルヘキシリ

4HBA:アクリル酸4-ヒドロキシブチル

MMA:メタクリル酸

HEA:アクリル酸2-ヒドロキシエチル

ACMO:アクリロイルモルホリン

IBXA:アクリル酸イソボルニル

[架橋剤(B)]

XDI:トリメチロールプロパン変性キシリレンジイソシアネート(総研化学社製、製品名「TD-75」)

TDI:トリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート(トヨーケム社製、製品名「BHS8515」)

【0104】

[実施例2~10, 比較例1~2]

(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)を構成する各モノマーの種類および割合、(メタ)アクリル酸エステル重合体(A)の重量平均分子量(Mw)、ならびに架橋剤(B)の種類および配合量を表1に示すように変更する以外、実施例1と同様にして粘着シートを得た。

10

20

30

40

50

トを製造した。

【0105】

〔製造例1〕

エトキシ化(6モル)ポリグリセリンヘキサアクリレート(阪本薬品工業社製, 製品名「T E - 6」)100質量部と、(メタ)アクリル基修飾シリカナノフィラー(日産化学工業社製, 製品名「M E K - A C - 2 1 4 0 Z」)235質量部と、光重合開始剤(B A S F社製, 製品名「I R G A C U R E 1 8 4」)5質量部とを混合し、メチルエチルケトンで希釈することで、固体分濃度50質量%のハードコート層形成用組成物の塗布液を調製した。

【0106】

得られた塗布液を、片面が易接着処理されたポリエチレンテレフタレート(P E T)フィルム(東洋紡社製, 製品名「P E T 5 0 A 4 1 0 0」, 厚さ: 50 μm)における易接着処理された面上に、マイヤーバー#10を用いて塗布した後、得られた塗膜を80で1分間乾燥させた。続いて、紫外線の照射(光量: 170 mJ / cm²)により上記塗膜を硬化させることで、厚さ5 μm のハードコート層を形成した。

【0107】

以上により、P E Tフィルム上にハードコート層が積層されてなるハードコートフィルムを製造した。

【0108】

〔試験例1〕(粘着力の測定)

実施例および比較例で得られた粘着シートから軽剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を、易接着層を有するポリエチレンテレフタレート(P E T)フィルム(東洋紡社製, 製品名「P E T A 4 3 0 0」, 厚さ: 100 μm)の易接着層に貼合し、重剥離型剥離シート/粘着剤層/P E Tフィルムの積層体を得た。得られた積層体を25 mm幅、110 mm長に裁断した。

【0109】

一方、被着体として以下の2種類を用意した。

(1)ソーダライムガラス板(日本板硝子社製, 製品名「ソーダライムガラス」, 厚さ: 1.1 mm)

(2)ソーダライムガラス板(日本板硝子社製, 製品名「ソーダライムガラス」, 厚さ: 1.1 mm)の一方の面に、粘着剤層付きポリイミドフィルム(東レ・デュポン社製, 製品名「カプトン 100 P I」, ポリイミドフィルムの厚さ: 25 μm , 粘着剤層の厚さ: 5 μm)を貼付した積層体(ポリイミドフィルム側が被着面)

【0110】

23、50% R Hの環境下にて、上記積層体から重剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を上記の各被着体に貼付し、栗原製作所社製オートクレーブにて0.5 MPa、50で、20分加圧した。その後、23、50% R Hの条件下で24時間放置してから、引張試験機(オリエンテック社製, テンション)を用い、剥離速度300 mm / min、剥離角度180度の条件で、P E Tフィルムと粘着剤層との積層体を被着体から剥離したときの粘着力(N/25 mm)を測定した。ここに記載した以外の条件はJ I S Z 0 2 3 7 : 2 0 0 9に準拠して、測定を行った。結果を表2に示す。

【0111】

〔試験例2〕(全光線透過率の測定)

実施例および比較例で得られた粘着シートの粘着剤層をガラスに貼合して、これを測定用サンプルとした。ガラスでバックグラウンド測定を行った上で、上記測定用サンプルについて、J I S K 7 3 6 1 - 1 : 1 9 9 7に準じて、ヘイズメーター(日本電色工業社製, 製品名「N D H - 5 0 0 0」)を用いて全光線透過率(%)を測定した。結果を表2に示す。

【0112】

〔試験例3〕(せん断ひずみ・せん断応力の測定)

10

20

30

40

50

実施例および比較例で作製した粘着シートの粘着剤層を複数層積層し、厚さ0.5mmの積層体とした。得られた粘着剤層の積層体から、直径8mmの円柱体（高さ0.5mm）を打ち抜き、これをサンプルとした。

【0113】

上記サンプルについて、粘弾性測定装置（Anton Paar社製、製品名「MCR 302」）を用いて、以下の条件で、せん断ひずみ量（）を0.01～200%まで変化させ、その際のせん断応力（）を測定した。

測定温度：-20

測定点：44点プロット

【0114】

得られた測定結果から、せん断応力（）がせん断ひずみ量（）に対して線形変化する領域を特定した。そして、当該領域内に存在する各測定点について、せん断ひずみ量（）に対するせん断応力（）の比（/）を算出した。さらに、得られた上記比（/）の平均値を算出した。その結果を表2に示す。

10

【0115】

〔試験例4〕（静的屈曲試験）

23、50%RHの環境下にて、実施例および比較例で作製した粘着シートから軽剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を、基材としての、製造例1で製造したフレキシブルハードコートフィルムにおけるハードコート層とは反対側の面に貼合した。次いで、重剥離型剥離シートを剥離し、露出した粘着剤層を、ポリイミド（PI）フィルム（東レ・デュポン社製、製品名「カプトン 100PI」、厚さ：25μm）の一方の面に貼合した。そして、栗原製作所社製オートクレーブにて0.5MPa、50で、20分加圧した後、23、50%RHの条件下で24時間放置した。このようにして得たフレキシブルハードコートフィルム/粘着剤層/PIフィルムからなる積層体を、50mm幅、200mm長に裁断し、これを試験片とした。

20

【0116】

得られた試験片を、23、50%RHの環境下、図3に示すように、立設した2枚のガラス板からなる保持プレートの間に、フレキシブルハードコートフィルム側の面が外側となるように屈曲させた状態で1分間または24時間保持した。なお、屈曲させた状態における屈曲径は7mmとなるようにした。

30

【0117】

屈曲完了後の試験片について、フレキシブルハードコートフィルムにクラックが生じたか否かを確認した。クラックが生じてない場合を「」、端部のみにクラックが生じた場合を「」、および端部以外の領域にもクラックが生じた場合を「×」として、表2に示す。なお、1分間の屈曲試験において「×」との評価を得た試験片については、24時間の屈曲試験を行わなかった。

【0118】

また、上記と同様に得た試験片について、温度条件を-20に変更するとともに、屈曲径を8mmに変更した以外は上記と同様にして、屈曲試験を行った。その結果も表2に示す。

40

【0119】

〔試験例5〕（動的屈曲試験）

試験例4と同様にして得たフレキシブルハードコートフィルム/粘着剤層/PIフィルムからなる積層体を、150mm×50mmに裁断し、これを試験片とした。得られた試験片の両端部を、図4に示すように、面状態無負荷U字伸縮試験機（ユアサシステム機器社製、製品名「DL DMLH-FS」）の2つの保持プレートに固定した。このとき、屈曲した際にはフレキシブルハードコートフィルム側の面が外側となるように試験片を固定した。そして、23、50%RHの環境下、屈曲径7mm、ストローク79mm、屈曲速度30rpmにて、試験片を3万回屈曲させた。

【0120】

50

屈曲完了後の試験片について、フレキシブルハードコートフィルムにクラックが生じたか否かを確認した。クラックが生じてない場合を「」、端部のみにクラックが生じた場合を「」、および端部以外の領域にもクラックが生じた場合を「×」として、表2に示す。

【0121】

また、上記と同様に得た試験片について、温度条件を-20に変更するとともに、屈曲径を8mmおよびストロークを78mmに変更した以外は上記と同様にして、屈曲試験を行った。その結果も表2に示す。

【0122】

【表1】

	(メタ)アクリル酸エチル重合体(A)		架橋剤(B)		シランカップリング剤 質量部
	組成	Mw	種類	質量部	
実施例1	BA/2EHA/4HBA =54/45/1	80万	XDI	0.25	0.20
実施例2		120万		0.15	0.20
実施例3		100万		0.20	0.20
実施例4		100万		0.25	0.20
実施例5		130万		0.30	0.20
実施例6		130万		0.08	0.20
実施例7		130万		0.10	0.20
実施例8		130万		0.13	0.20
実施例9	BA/2EHA/4HBA =52/45/3	130万	TDI	0.25	0.20
実施例10	BA/4HBA =99/1	175万		0.45	0.20
比較例1	2EHA/MMA/HEA =60/20/20	60万	TDI	0.15	0.20
比較例2	2EHA/ACMO/IBXA/HEA =65/5/15/15			0.15	0.20

【0123】

【表2】

	粘着力 (N/25mm)	全光線 透過率 (%)	せん断ひずみ量(γ) に対する せん断応力(τ) の比(τ/γ)の 平均値(Pa)	静的屈曲試験				動的屈曲試験			
				23°C /7mmφ		-20°C /8mmφ		23°C /7mmφ		-20°C /8mmφ	
				1min	24hr	1min	24hr	1min	24hr	1min	24hr
	実施例1	8.8	7.0	99超	2.96×10^6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	6.5	13.5	99超		3.30×10^6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	9.7	9.0	99超		9.47×10^6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	9.1	8.4	99超		9.90×10^6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	7.2	8.0	99超		1.17×10^7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	13.1	13.0	99超		9.40×10^6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	7.8	6.3	99超		1.10×10^7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	12.5	11.7	99超		1.20×10^7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	5.2	8.8	99超		1.55×10^7	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例10	4.8	7.2	99超		1.61×10^7	◎	◎	◎	○	◎	○
比較例1	20.5	17.8	99超		1.57×10^9	×	—	×	—	×	×
比較例2	17.9	18.6	99超		4.70×10^8	◎	◎	×	—	×	×

【0124】

表2から分かるように、実施例の粘着シートの粘着剤層は、2つの屈曲性部材(フレキシブルハードコートフィルム/ポリイミドフィルム)を貼合して静的屈曲試験および動的屈曲試験を行ったときに、屈曲性部材におけるクラックの発生を抑制することができた。この効果は、常温環境下だけでなく、-20の低温環境下においても十分に発揮された。

【産業上の利用可能性】

【0125】

10

20

30

40

50

本発明は、繰り返し屈曲デバイスを構成する一の屈曲性部材と他の屈曲性部材とを貼合するのに好適である。

【符号の説明】

【0 1 2 6】

1 ... 粘着シート

1 1 ... 粘着剤層

1 2 a , 1 2 b ... 剥離シート

2 ... 繰り返し屈曲積層部材

2 1 ... 第1の屈曲性部材

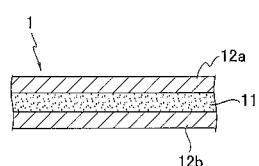
2 2 ... 第2の屈曲性部材

S ... 試験片

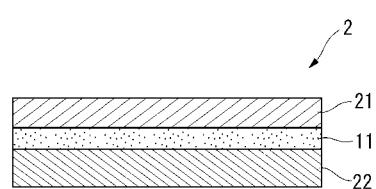
P ... 保持プレート

10

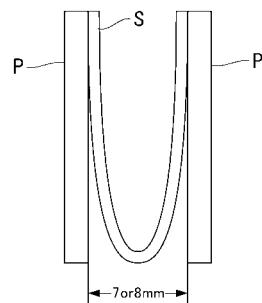
【図1】



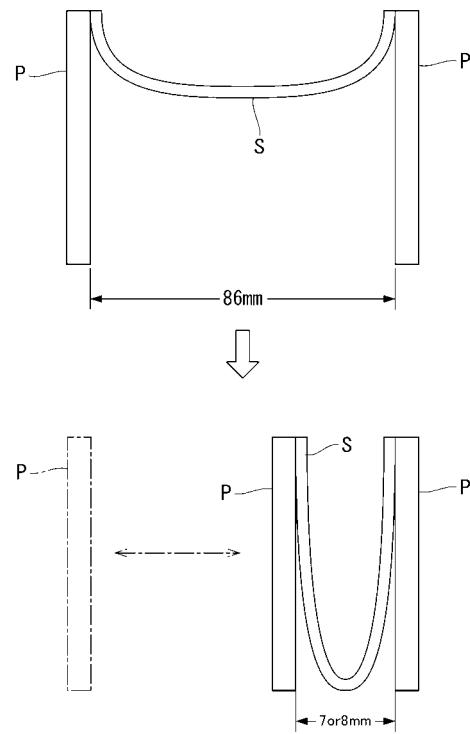
【図2】



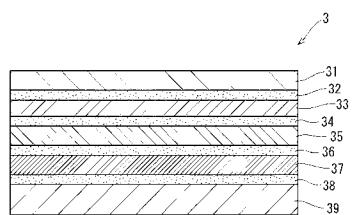
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 小 鯖 翔

東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

(72)発明者 小澤 祐樹

東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AK25B AK42A AK42C AK51B BA03 BA06 BA10A BA10C CA02B CB03B

EH46B JK03B JK06B JL14A JL14C JN01 YY00B

4J004 AA10 AB01 BA02 CA06 CB03 CC03 DB03 FA08

4J040 DF021 DF031 DF061 EF282 GA05 HD32 JB09 LA01 LA02 LA06

MA05 NA17 NA19