

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7623808号  
(P7623808)

(45)発行日 令和7年1月29日(2025.1.29)

(24)登録日 令和7年1月21日(2025.1.21)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 J 133/04 (2006.01)	C 0 9 J 133/04
C 0 9 J 4/02 (2006.01)	C 0 9 J 4/02
C 0 9 J 7/38 (2018.01)	C 0 9 J 7/38
C 0 9 J 11/02 (2006.01)	C 0 9 J 11/02

請求項の数 19 (全22頁)

(21)出願番号	特願2020-142079(P2020-142079)	(73)特許権者	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	令和2年8月25日(2020.8.25)	(74)代理人	110000154 弁理士法人はるか国際特許事務所
(65)公開番号	特開2021-59711(P2021-59711A)	(72)発明者	仲野 武史 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(43)公開日	令和3年4月15日(2021.4.15)	(72)発明者	寶田 翔 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
審査請求日	令和5年5月18日(2023.5.18)	(72)発明者	舟木 千尋 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-184824(P2019-184824)	(72)発明者	渡辺 顕士
(32)優先日	令和1年10月7日(2019.10.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化性粘着剤組成物、両面粘着シートおよびその製造方法、ならびに光学デバイスおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、着色剤とを含有する光硬化性粘着剤組成物であって、

前記着色剤は、波長330～400nmの最大透過率が、波長400～700nmの最大透過率よりも大きい、光硬化性粘着剤組成物。

【請求項2】

前記着色剤は、波長330～400nmの平均透過率が、波長400～700nmの平均透過率よりも大きい、請求項1に記載の光硬化性粘着剤組成物。

【請求項3】

前記光重合開始剤が、波長330～400nmの範囲に少なくとも1つの吸収極大を有する、請求項1または2に記載の光硬化性粘着剤組成物。

【請求項4】

前記着色剤が顔料である、請求項1～3のいずれか1項に記載の光硬化性粘着剤組成物。

【請求項5】

前記ポリマーがアクリル系ポリマーである、請求項1～4のいずれか1項に記載の光硬化性粘着剤組成物。

【請求項6】

前記ポリマーのガラス転移温度が0以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の光硬化性粘着剤組成物。

**【請求項 7】**

さらに、前記ポリマーと架橋可能な架橋剤を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光硬化性粘着剤組成物。

**【請求項 8】**

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光硬化性粘着剤組成物のシート状成形物である両面粘着シート。

**【請求項 9】**

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光硬化性粘着剤組成物のシート状成形物の光硬化物からなる両面粘着シート。

**【請求項 10】**

不揮発分が 90 重量%以上である、請求項 9 に記載の両面粘着シート。

**【請求項 11】**

波長 330 ~ 400 nm の最大透過率が、波長 400 ~ 700 nm の最大透過率よりも大きい、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シート。

**【請求項 12】**

波長 330 ~ 400 nm の平均透過率が、波長 400 ~ 700 nm の平均透過率よりも大きい、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シート。

**【請求項 13】**

全光線透過率が 80%以下である、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シート。

**【請求項 14】**

厚みが 10 ~ 500  $\mu\text{m}$  である、請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シート。

**【請求項 15】**

温度 25 におけるせん断貯蔵弾性率が 10 ~ 1000 kPa である、請求項 8 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シート。

**【請求項 16】**

温度 85 におけるせん断貯蔵弾性率が 3 ~ 300 kPa である、請求項 8 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シート。

**【請求項 17】**

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光硬化性粘着剤組成物を基材上にシート状に塗布し、

基材上に設けられたシート状の塗膜に紫外線を照射して、前記光重合性化合物を光硬化する、両面粘着シートの製造方法。

**【請求項 18】**

第一の被着体と第二の被着体とが、請求項 8 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シートを介して貼り合わせられている、光学デバイス。

**【請求項 19】**

第一被着体と第二被着体とが、両面粘着シートを介して貼り合わせられている光学デバイスの製造方法であって、

請求項 8 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の両面粘着シートの第一主面および第二主面に、それぞれ、第一被着体および第二被着体を貼り合わせ、

前記両面粘着シートに紫外線を照射して、前記光重合性化合物を光硬化する、光学デバイスの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、光硬化性を有する粘着剤組成物、および光硬化性粘着剤組成物から形成される両面粘着シートに関する。さらに、本発明は、当該両面粘着シートを備える光学デバイスに関する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

光学デバイスでは、部材間の積層に粘着シートが用いられている。例えば、液晶表示装置では、液晶セルの両面に、粘着シートを介して、位相差フィルムや偏光板等の光学フィルムが貼り合わせられている。有機EL表示装置では、有機ELセルの金属電極による外光の反射防止を目的として、有機ELセルの視認側表面に、粘着シートを介して円偏光板が貼り合わせられている。また、これらの画像表示装置の表面には、タッチパネルセンサーや、カバーウィンドウ等の光学部材が粘着シートを介して貼り合わせられている。

## 【0003】

光学デバイスの部材間の貼り合わせに用いる粘着シートとして、紫外線等の活性光線の照射により硬化する光硬化性の粘着剤組成物を用いることが提案されている。例えば、特許文献1では、モノマー成分に光重合開始剤を添加して無溶媒系でUV重合を行い、得られた低重合度のポリマー（部分重合体）に、多官能モノマーおよび光重合開始剤を添加して光硬化性の粘着剤組成物を調製し、これを基材上に塗布した後、再度UV重合を行い、透明粘着シートを得た例が示されている。特許文献2では、モノマー成分および熱重合開始剤を含む溶液を加熱して溶液重合によりポリマーの溶液を調製し、この溶液に、イソシアネート系架橋剤、多官能モノマーおよび光重合開始剤を添加して光硬化性の粘着剤組成物を調製し、これを基材上に塗布した後、加熱により溶媒を除去して透明粘着シートを得た例が示されている。この粘着シートは多官能モノマーが未反応の状態であり、粘着シートを被着体と貼り合わせた後に、UV照射を行うと、多官能モノマーが光重合することにより貯蔵弾性率が上昇して、被着体に対する接着信頼性が高められる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【文献】特開2011-74308号公報

【文献】特開2014-227453号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

特許文献1, 2等に示されているように、光学デバイスの部材間の貼り合わせには、一般には全光線透過率が90%以上の透明な粘着シートが用いられている。一方で、視認性の制御等を目的として、可視光を吸収する粘着シートを光学デバイスに用いる場合が想定される。可視光を吸収する粘着シートの作製には、着色剤を含む粘着剤組成物が用いられる。本発明は、着色剤を含み、かつ光硬化が可能な粘着剤組成物および当該粘着剤組成物を用いて形成される粘着シートの提供を目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明の粘着剤組成物は、ポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、着色剤とを含有し、光硬化性を有する。光硬化性の粘着剤組成物に含まれる着色剤は、波長330~400nmの最大透過率が、波長400~700nmの最大透過率よりも大きいことが好ましい。また、着色剤は、波長330~400nmの平均透過率が、波長400~700nmの平均透過率よりも大きいことが好ましい。着色剤としては、顔料や染料等が用いられる。

## 【0007】

光重合開始剤は、波長330~400nmの範囲に少なくとも1つの吸収極大を有するものが好ましい。粘着剤組成物に含まれるポリマーは、アクリル系ポリマーであってもよい。ポリマーのガラス転移温度は0以下であってもよい。粘着剤組成物は、ポリマーと架橋可能な架橋剤を含んでいてもよい。架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤等が挙げられる。

## 【0008】

10

20

30

40

50

上記の粘着剤組成物をシート状に形成することにより両面粘着シートが得られる。両面粘着シートは、波長330～400nmの最大透過率が、波長400～700nmの最大透過率よりも大きいものであってもよく、波長330～400nmの平均透過率が、波長400～700nmの平均透過率よりも大きいものであってもよい。両面粘着シートの波長400～700nmの平均透過率は80%以下であってもよい。両面粘着シートの全光線透過率は80%以下であってもよい。

【0009】

両面粘着シートの厚みは、例えば、10～500μm程度である。両面粘着シートの温度25におけるせん断貯蔵弾性率は10～1000kPaであってもよい。両面粘着シートの温度85におけるせん断貯蔵弾性率は3～300kPaであってもよい。

10

【0010】

本発明の第一形態の両面粘着シートは、上記の粘着剤組成物を基材上シート状に塗布し、基材上も設けられたシート状の塗膜に紫外線を照射して、光重合性化合物を光硬化することにより形成される。すなわち、第一形態の両面粘着シートは、光硬化性粘着剤組成物のシート状成形物の光硬化物からなる。第一形態の両面粘着シートは、不揮発分が90%以上であってもよい。

【0011】

本発明の第二形態の両面粘着シートは、上記の粘着剤組成物を基材上にシート状に塗布し、必要に応じて溶媒を除去することにより形成される。第二形態の両面粘着シートは、光重合性化合物が未反応の状態に含まれている光硬化性の粘着シートである。

20

【0012】

両面粘着シートは、例えば、画像表示装置等の光学デバイスの形成において、複数の部材(被着体)の貼り合わせに用いられる。両面粘着シートの第一主面に第一被着体を貼り合わせ、第二主面に第二被着体を貼り合わせることにより、第一被着体と第二被着体とが両面粘着シートを介して貼り合わせられる。両面粘着シートが光硬化性を有している場合は、被着体との貼り合わせ後に両面粘着シートに紫外線を照射して、光重合性化合物を光硬化してもよい。

【発明の効果】

【0013】

着色剤を含有する粘着剤組成物を用いることにより、着色粘着シートが得られる。光硬化性粘着剤組成物に含まれる着色剤が紫外線透過性を有しているため、紫外線照射により光硬化を行う場合でも、硬化阻害が生じ難く、重合率を高めることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】離型フィルム付き粘着シートの構成例を示す断面図である。

【図2】実施例で用いた黒色着色剤の透過スペクトルである。

【図3】紫外線照射量と粘着シートの不揮発分の関係をプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図1は、両面粘着シート5の両面に離型フィルム1,2が仮着された離型フィルム付き粘着シートを示している。両面粘着シート5は、粘着剤組成物をシート状に成形することにより形成される。粘着剤組成物は、一般にはポリマーを含む粘稠性の液体であり、基材上に粘着剤組成物を層状に塗布し、必要に応じて溶媒を除去することにより、両面粘着シートが得られる。

40

【0016】

本発明の両面粘着シートは、光硬化性の粘着剤組成物を用いて形成される。光硬化性の粘着剤組成物は、ポリマーに加えて、光重合性化合物と光重合開始剤を含む。本発明の両面粘着シートは、可視光に光吸収を有する着色粘着シートである。着色粘着シートの形成には、着色剤を含む粘着剤組成物が用いられる。すなわち、本発明の両面粘着シートの形成に用いられる光硬化性の粘着剤組成物は、ポリマー、光重合性化合物および光重合開始

50

剤に加えて、着色剤を含有する。

【 0 0 1 7 】

光硬化性の粘着剤組成物を用いて形成される両面粘着シートは、基材上で光硬化を行うタイプのもの（第一形態）と、基材上では光硬化を行わず、被着体と貼り合わせ後に光硬化を行うタイプのもの（第二形態）に大別される。

【 0 0 1 8 】

[ 第一形態 ]

本発明の第一形態の両面粘着シートは、ポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、着色剤とを含有する光硬化性粘着剤組成物を基材上に塗布し、基材上で光硬化を行うことにより、形成される。

【 0 0 1 9 】

< 粘着剤組成物 >

( ポリマー )

粘着剤組成物に含まれるポリマーとしては、アクリル系ポリマー、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルエーテル、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー、変性ポリオレフィン、エポキシ系、フッ素系、天然ゴム、合成ゴム等のゴム系等のポリマーが挙げられる。特に、適度な濡れ性、凝集性および接着性等の粘着特性を示し、耐候性や耐熱性等にも優れることから、アクリル系ポリマーが好適に用いられる。

【 0 0 2 0 】

アクリル系ポリマーは、主たる構成モノマー成分として（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有する。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、アクリルおよび/またはメタクリルを意味する。アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量に対する、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの量は、50重量%以上が好ましく、55重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

【 0 0 2 1 】

（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である（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好適に用いられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、アルキル基が分枝を有していてもよく、環状アルキル基を有していてもよい。

【 0 0 2 2 】

鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸ネオペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸イソトリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸イソテトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸セチル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸イソオクタデシル、（メタ）アクリル酸ノナデシル等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

脂環式アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘプチル、（メタ）アクリル酸シクロオクチル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸イソボルニル等の二環式の脂肪族炭化水素環を有する（メタ）アクリル酸エステル；ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロペンタニル（メタ）アクリレ

10

20

30

40

50

ート、1 - アダマンチル(メタ)アクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチル(メタ)アクリレート、2 - エチル - 2 - アダマンチル(メタ)アクリレート等の三環以上の脂肪族炭化水素環を有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

【0024】

アクリル系ポリマーは、構成モノマー成分として、水酸基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、窒素含有モノマー等の極性基含有モノマーを含んでいてもよい。アクリル系ポリマーが、構成モノマー成分として、極性基含有モノマーを含むことにより、粘着剤の凝集力が高められ、接着力が向上する傾向がある。アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量に対する極性基含有モノマーの量(ヒドロキシ基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、および窒素含有モノマーの合計)は、例えば、3 ~ 50重量%程度であり、5 ~ 40重量%または10 ~ 30重量%であってもよい。

10

【0025】

水酸基含有モノマーとしては、(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4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6 - ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8 - ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10 - ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12 - ヒドロキシラウリルや(4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシル) - メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。イソシアネート架橋剤によりポリマーに架橋構造が導入される場合は、水酸基がイソシアネート基との反応点(架橋点)となり得る。

【0026】

カルボキシ基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸カルボキシペンチル等のアクリル系モノマーや、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が挙げられる。エポキシ系架橋剤によりポリマーに架橋構造が導入される場合は、カルボキシ基がエポキシ基との反応点(架橋点)となり得る。

20

【0027】

窒素含有モノマーとしては、N - ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、(メタ)アクリロイルモルホリン、N - ビニルカルボン酸アミド類、N - ビニルカプロラクタム等のビニル系モノマーや、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有モノマーが挙げられる。

30

【0028】

アクリル系ポリマーは、上記以外のモノマー成分として、酸無水物基含有モノマー、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン付加物、スルホン酸基含有モノマー、燐酸基含有モノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、等のビニル系モノマー；(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有モノマー；(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール等のグリコール系アクリルエステルモノマー；(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素(メタ)アクリレート、シリコーン(メタ)アクリレートや(メタ)アクリル酸2 - メトキシエチル等のアクリル酸エステル系モノマー等を含んでいてもよい。

40

【0029】

粘着剤組成物に含まれるポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )は、0 以下が好ましい。ポリマーのガラス転移温度は、- 5 以下、- 10 以下または- 15 以下であってもよい。ポリマーのガラス転移温度は、動的粘弾性測定による損失正接( $\tan \delta$ )のピークトップ温度である。ポリマーに架橋構造が導入されている場合は、ポリマーの組成から、理論 $T_g$ に基づいてガラス転移温度を算出すればよい。理論 $T_g$ は、ポリマーの構成モノマー成分のホモポリマーのガラス転移温度 $T_{g_i}$ と、各モノマー成分の重量分率 $W_i$ から、下記のFoxの式により算出される。

50

$$1 / T_g = (W_i / T_{g_i})$$

## 【0030】

$T_g$  はポリマーのガラス転移温度（単位：K）、 $W_i$  はポリマーを構成するモノマー成分  $i$  の重量分率（重量基準の共重合割合）、 $T_{g_i}$  はモノマー成分  $i$  のホモポリマーのガラス転移温度（単位：K）である。ホモポリマーのガラス転移温度としては、Polymer Handbook 第3版（John Wiley & Sons, Inc., 1989年）に記載の数値を採用できる。上記文献に記載されていないモノマーのホモポリマーの  $T_g$  は、動的粘弾性測定による  $\tan \delta$  のピークトップ温度を採用すればよい。

## 【0031】

上記モノマー成分を、各種公知の方法により重合することにより、ポリマーが得られる。重合方法は特に限定されないが、基材上で粘着剤組成物の光硬化を行う第一形態の両面粘着シートの作製に用いる粘着剤組成物では、光重合によりポリマーを調製することが好ましい。光重合では溶媒を用いずにポリマーを調製できるため、粘着シートの形成時に溶媒の乾燥除去を必要とせず、厚みの大きい粘着シートを均一に形成できる。

10

## 【0032】

基材上で粘着剤組成物の光硬化を行うタイプの粘着シートの作製においては、モノマー成分の一部が未反応で残存している低重合度のポリマー（プレポリマー）を調製することが好ましい。プレポリマーの調製に用いる組成物（プレポリマー形成用組成物）は、モノマーに加えて光重合開始剤を含むことが好ましい。光重合開始剤は、モノマーの種類に応じて適宜選択すればよい。例えば、アクリル系ポリマーの重合には、光ラジカル重合開始剤が用いられる。光重合開始剤としては、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 $\alpha$ -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケトール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤等が挙げられる。

20

## 【0033】

重合に際しては、分子量調整等を目的として、連鎖移動剤や重合禁止剤（重合遅延剤）等を用いてもよい。連鎖移動剤としては、 $\alpha$ -チオグリセロール、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグルコール酸 2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール等のチオール類や、 $\alpha$ -メチルスチレン二量体等が挙げられる。

30

## 【0034】

プレポリマーの重合率は特に限定されないが、基材上への塗布に適した粘度とする観点から、3~50重量%が好ましく、5~40重量%がより好ましい。プレポリマーの重合率は、光重合開始剤の種類や使用量、UV光等の活性光線の照射強度・照射時間等を調整することによって、所望の範囲に調整できる。プレポリマーの重合率は、130℃で3時間加熱した際の不揮発分であり、下記式により算出される。粘着シートの重合率（不揮発分）も同様の方法により測定される。

$$\text{重合率}(\%) = \text{加熱後の重量} / \text{加熱前の重量} \times 100$$

## 【0035】

前述のように、着色粘着シートの形成に用いられる光硬化性粘着剤組成物は、ポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、着色剤とを含有する。例えば、プレポリマーに、光重合性化合物、光重合開始剤および着色剤を添加することにより、光硬化性粘着剤組成物が得られる。プレポリマーを用いる代わりに、低分子量のポリマー（オリゴマー）を用い、低分子量のポリマーに、光重合性化合物、光重合開始剤および着色剤を混合して、粘着剤組成物を調製してもよい。

40

## 【0036】

（光重合性化合物）

粘着剤組成物に含まれる光重合性化合物は、1分子中に1または複数の光重合性官能基を有する。光重合性官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性およびアニオン重合性の

50

いずれでもよいが、反応性に優れることから、不飽和二重結合（エチレン性不飽和基）を有するラジカル重合性官能基が好ましい。

【0037】

プレポリマーには、ポリマーと未反応のモノマーが含まれており、未反応のモノマーは光重合性を保持している。そのため、粘着剤組成物の調製においては、必ずしも光重合性化合物を添加する必要はない。プレポリマーに光重合性化合物を添加する場合、添加する光重合性化合物は、プレポリマーの調製に用いたモノマーと同一でもよく、異なってもよい。

【0038】

ポリマーがアクリル系ポリマーである場合、光重合性化合物として添加する化合物は、  
 ポリマーとの相溶性が高いことから、光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有するモノマーまたはオリゴマーが好ましい。光重合性化合物は、1分子中に2以上の光重合性官能基を有する多官能化合物でもよい。光重合性の多官能化合物としては、多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。多官能（メタ）アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、アルカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスツールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ウレタンジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリル酸エステル；ペンタエリスツールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、およびエトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート等の3官能（メタ）アクリル酸エステル；ジトリメチロールプロパントトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスツールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスツールテトラ（メタ）アクリレート等の4官能（メタ）アクリル酸エステル；ジペンタエリスツールペンタ（メタ）アクリレート等およびジペンタエリスツールヘキサ（メタ）アクリレート等の5官能以上の（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

【0039】

光重合性化合物として多官能化合物を用いる場合、多官能化合物の使用量は、モノマー全量（プレポリマーの調製に用いるモノマーと、プレポリマーに添加する光重合性化合物の合計）100重量部に対して、40重量部以下が好ましく、30重量部以下がより好ましく、25重量部以下がさらに好ましい。多官能モノマーの使用量が過度に大きい場合は、光硬化後の粘着シートの粘性が低く、接着力に劣る場合がある。多官能化合物の使用量は、20重量部以下、15重量部以下、10重量部以下または5重量部以下であってもよい。多官能モノマーの使用量は0であってもよく、0.1重量部以上、0.3重量部以上または0.5重量部以上であってもよい。

【0040】

（光重合開始剤）

光硬化性の粘着剤組成物は、光重合開始剤を含む。光重合開始剤は、紫外線等の活性光線の照射により、ラジカル、酸、塩基等を発生するものであり、光重合性化合物の種類等に応じて適宜に選択できる。光重合性化合物が（メタ）アクリロイル基を有する化合物（例えば、単官能または多官能の（メタ）アクリレート）である場合は、光重合開始剤として、光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤は、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0041】

プレポリマーの調製（重合）の際に用いた光重合開始剤がプレポリマー組成物中で失活せずに残存している場合は、光重合開始剤の添加を省略してもよい。プレポリマー組成物に光重合開始剤を添加する場合、添加する光重合開始剤は、プレポリマーの調製に用いた光重合開始剤と同一でもよく、異なってもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

粘着剤組成物に含まれる光重合開始剤は、後述の着色剤による光吸収が小さい波長領域に吸収極大を有するものが好ましい。具体的には、光重合開始剤は、波長330～400nmの領域に吸収極大を有するものが好ましい。着色剤による光吸収が小さい領域に光重合開始剤が吸収極大を有することにより、着色剤による硬化阻害が抑制されるため、光硬化により重合率を十分に高めることができる。波長330～400nmの領域に吸収極大を有する光ラジカル重合開始剤としては、ヒドロキシケトン類、ベンジルジメチルケタール類、アミノケトン類、アシルフォスフィンオキサイド類、ベンゾフェノン類、トリクロロメチル基含有トリアジン誘導体等が挙げられる。

## 【 0 0 4 3 】

光硬化性粘着剤組成物における光重合開始剤の含有量は、モノマー全量（プレポリマーの調製に用いるモノマーと、プレポリマーに添加する光重合性化合物）100重量部に対して、0.01～10重量部程度であり、0.05～5重量部程度が好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

（着色剤）

着色粘着シートの形成に用いられる粘着剤組成物は、着色剤を含む。着色剤は、粘着剤組成物に溶解または分散可能なものであれば、染料でも顔料でもよい。少量の添加でも色発現性が高いことから、顔料が好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

着色剤としては、可視光を吸収し、かつ紫外線透過性を有するものが用いられる。着色剤は、波長330～400nmの最大透過率が、波長400～700nmの最大透過率よりも大きいものが好ましい。また、着色剤は、波長330～400nmの平均透過率が、波長400～700nmの平均透過率よりも大きいものが好ましい。着色剤の透過率は、波長400nmにおける透過率が50～60%程度となるように、テトラヒドロフラン（THF）等の適宜の溶媒または分散媒（波長330～700nmの範囲の吸収が小さい有機溶媒）により希釈した溶液または分散液を用いて測定する。

## 【 0 0 4 6 】

可視光の吸収よりも紫外線の吸収が小さい紫外線透過性の黒色顔料としては、トクシキ製の「9050BLACK」、UVBK-0001」等が挙げられる。紫外線透過性の黒色染料としては、オリエント化学工業製の「SOC-L-0123」等が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

黒色着色剤として一般に用いられているカーボンブラックやチタンブラックは、可視光の吸収よりも紫外線の吸収が大きい（可視光透過率よりも紫外線透過率が小さい）。そのため、紫外線に感度を有する光硬化性粘着剤組成物にカーボンブラック等の着色剤を添加すると、光硬化のために照射した紫外線の多くが着色剤により吸収され、光重合開始剤が吸収する光量が小さく、光硬化に時間を要する（積算照射光量が多くなる）。また、粘着シートの厚みが大きい場合は、光照射面の反対側の面に到達する紫外線が少ないため、長時間の光照射を行っても、光硬化が不十分となる傾向がある。これに対して、可視光に比べて紫外線の透過率が大きい着色剤を用いることにより、着色剤に起因する硬化阻害を抑制できる。

## 【 0 0 4 8 】

光硬化性粘着剤組成物における着色剤の含有量は、例えば、モノマー全量100重量部に対して、0.01～20重量部程度であり、着色剤の種類や、粘着シートの色調および光透過率等に応じて適宜設定すればよい。着色剤は、適宜の溶媒に溶解または分散させた溶液または分散液として、組成物に添加してもよい。

## 【 0 0 4 9 】

（その他の成分）

光硬化性の粘着剤組成物は、ポリマー、光重合性化合物、光重合開始剤および着色剤以外の成分を含んでいてもよい。例えば、光硬化速度の調製等を目的として連鎖移動剤が含まれていてもよい。また、粘着剤組成物の粘度調整や粘着シートの接着力の調整等を目的

10

20

30

40

50

として、オリゴマーや粘着付与剤が含まれていてもよい。オリゴマーとしては、例えば重量平均分子量が1000～30000程度のものが用いられる。オリゴマーとしては、アクリル系ポリマーとの相溶性に優れることから、アクリル系オリゴマーが好ましい。粘着剤組成物は、シランカップリング剤、可塑剤、軟化剤、劣化防止剤、充填剤、酸化防止剤、界面活性剤、帯電防止剤等の添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0050】

<両面粘着シートの作製>

着色剤を含む光硬化性粘着剤組成物を、基材上にシート状（層状）に塗布し、基材上の粘着剤組成物の塗膜に紫外線を照射して、光硬化を行うことにより、両面粘着シートが得られる。光硬化を行う際は、塗膜の表面にカバーシートを付設して、粘着剤組成物を2枚のシート間に挟持した状態で紫外線を照射して、酸素による重合阻害を防止することが好ましい。光硬化の前に、着色剤の溶媒または分散媒の除去等を目的として、シート状の塗膜を加熱してもよい。加熱による溶媒等の除去を行う場合は、カバーシートを付設する前に実施することが好ましい。

10

#### 【0051】

両面粘着シートの形成に用いられる基材およびカバーシートとしては、任意の適切な基材が用いられる。基材およびカバーシートは、両面粘着シートとの接触面に離型層を備える離型フィルムでもよい。

#### 【0052】

離型フィルムのフィルム基材としては、各種の樹脂材料からなるフィルムが用いられる。樹脂材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂が特に好ましい。フィルム基材の厚みは、10～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、25～150 $\mu\text{m}$ がより好ましい。離型層の材料としては、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤、長鎖アルキル系離型剤、脂肪酸アミド系離型剤等が挙げられる。離型層の厚みは、一般には、10～2000nm程度である。

20

#### 【0053】

基材上への粘着剤組成物の塗布方法としては、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーター等の各種方法が用いられる。

30

#### 【0054】

両面粘着シートの厚みは特に限定されず、被着体の種類や形状等により設定すればよい。両面粘着シートの厚みは、例えば、10～500 $\mu\text{m}$ 程度であり、20 $\mu\text{m}$ 以上、30 $\mu\text{m}$ 以上、40 $\mu\text{m}$ 以上または50 $\mu\text{m}$ 以上であってもよい。上記のように、着色剤が紫外線透過性を有しているため、両面粘着シートの厚みが大きい場合でも、光硬化性組成物を、厚み方向に均一に光硬化することが可能である。両面粘着シートの厚みは、400 $\mu\text{m}$ 以下、300 $\mu\text{m}$ 以下、250 $\mu\text{m}$ 以下または200 $\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

40

#### 【0055】

基材上に層状に塗布した粘着剤組成物に紫外線を照射することにより、光重合開始剤から活性種が生成し、光重合性化合物が重合し、重合率の上昇（未反応のモノマーの減少）に伴って、液状の粘着剤組成物は、固体状（定型）の粘着シートとなる。紫外線照射のための光源としては、粘着剤組成物に含まれる光重合開始剤が感度を有する波長範囲の光を照射できるものであれば特に限定されず、LED光源、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が用いられる。

#### 【0056】

50

照射光の積算光量は、例えば、 $100 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$  程度である。光硬化性粘着剤組成物の光硬化物からなる両面粘着シートの重合率（不揮発分）は、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。重合率は、93%以上または95%以上であってもよい。不揮発分を減少させるために、粘着シートを加熱して、残存モノマー、未反応の重合開始剤、溶媒等の揮発分を除去してもよい。

【0057】

両面粘着シート5の表面に離型フィルム1, 2を貼り合わせるにより、図1に示すように、両面に離型フィルムが仮着された離型フィルム付き粘着シートが得られる。両面粘着シートの形成時に基材やカバーシートとして用いた離型フィルムを、そのまま離型フィルム1, 2として用いてもよい。

10

【0058】

両面粘着シート5の両面に離型フィルム1, 2が設けられる場合、一方の離型フィルム1の厚みと他方の離型フィルム2の厚みは、同一でもよく、異なってもよい。両面粘着シート5から一方の面に仮着された離型フィルムを剥離する際の剥離力と、両面粘着シート5から他方の面に仮着された離型フィルムを剥離する際の剥離力は、同一でも異なってもよい。両者の剥離力が異なる場合は、相対的に剥離力の小さい離型フィルム2（軽剥離フィルム）を両面粘着シート5から先に剥離して第一の被着体との貼り合わせを行い、相対的に剥離力の大きい離型フィルム1（重剥離フィルム）を剥離して、第二の被着体との貼り合わせを行う場合の作業性に優れる。

【0059】

20

<両面粘着シートの特性>

着色剤が含まれている両面粘着シートは、可視光に光吸収を有する。両面粘着シートの全光線透過率は、例えば80%以下であり、70%以下、60%以下、50%以下、40%以下、30%以下、20%以下、10%以下または5%以下であってもよい。

【0060】

前述のように、着色剤としては、可視光の吸収よりも紫外線の吸収が小さいものが用いられる。そのため、両面粘着シートは、可視光の吸収よりも紫外線の吸収が小さい。具体的には、粘着シートの波長 $330 \sim 400 \text{ nm}$ の最大透過率 $T_{mUV}$ が波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の最大透過率 $T_{mVIS}$ よりも大きいことが好ましい。また、粘着シートの波長 $330 \sim 400 \text{ nm}$ の平均透過率 $T_{aUV}$ は、波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均透過率 $T_{aVIS}$ よりも大きいことが好ましい。

30

【0061】

両面粘着シートの波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均透過率 $T_{aVIS}$ は、例えば80%以下であり、70%以下、60%以下、50%以下、40%以下、30%以下、20%以下または10%以下であってもよい。両面粘着シートの波長 $330 \sim 400 \text{ nm}$ の平均透過率 $T_{aUV}$ は、5%以上が好ましく、10%以上、15%以上、20%以上または25%以上であってもよい。 $T_{aUV}$ と $T_{aVIS}$ との差 $T_{aUV} - T_{aVIS}$ は、3%以上、5%以上、8%以上または10%以上であってもよい。

【0062】

両面粘着シートの波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲の最大透過率 $T_{mVIS}$ は、例えば85%以下であり、80%以下、70%以下、60%以下、50%以下、40%以下、30%以下、20%以下または10%以下であってもよい。両面粘着シートの波長 $330 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲の最大透過率 $T_{mUV}$ は、5%以上が好ましく、10%以上、15%以上、20%以上または25%以上であってもよい。 $T_{mUV}$ と $T_{mVIS}$ との差 $T_{mUV} - T_{mVIS}$ は、0.1%以上、0.5%以上、1%以上または1.5%以上であってもよい。

40

【0063】

両面粘着シートの透過率は、用途や目的に応じて調整すればよい。例えば、LEDアレイの光遮蔽性封止部材として用いる場合、両面粘着シートの波長 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均透過率 $T_{aVIS}$ は、10%以下が好ましく、7%以下または5%以下であってもよい。両面粘着シートがOLEDの反射防止用途に用いられる場合、 $T_{aVIS}$ は、80%以下が

50

好ましく、78%以下または75%いかであってもよい。いずれの場合も、両面粘着シートの波長330~400nmの範囲の最大透過率 $T_{aUV}$ は、 $T_{aVIS}$ よりも高ければよい。

【0064】

粘着シートの温度25におけるせん断貯蔵弾性率 $G'_{25}$ は、例えば10~1000kPa程度であり、30kPa以上、50kPa以上、70kPa以上または100kPa以上であってもよく、700kPa以下、500kPa以下、300kPa以下または200kPa以下であってもよい。粘着シートの温度85におけるせん断貯蔵弾性率 $G'_{85}$ は、例えば、3~300kPa程度であり、5kPa以上、7kPa以上、または10kPa以上であってもよく、200kPa以下、150kPa以下、または100kPa以下であってもよい。粘着シートのせん断貯蔵弾性率が上記範囲であれば、適度の柔軟性と接着性とを両立できる。せん断貯蔵弾性率は、周波数1Hzの動的粘弾性測定による測定値である。

10

【0065】

[第二形態]

本発明の第二形態の両面粘着シートは、基材上では光硬化を行わないタイプの粘着シートであり、光硬化性粘着剤組成物がシート状に形成されたものである。第二形態の両面粘着シートは、光重合性化合物が未反応の状態に含まれているため、粘着シートが光硬化性を有している。

【0066】

<粘着剤組成物>

第二形態の両面粘着シートの形成に用いられる粘着剤組成物は、ポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、着色剤とを含有する。

20

【0067】

(ポリマー)

粘着剤組成物に含まれるポリマーとしては、第一形態と同様、各種のポリマーが適用可能であり、アクリル系ポリマーが好適に用いられる。アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分は、第一形態と同様である。

【0068】

後述の架橋剤により架橋構造を導入するために、ポリマーを構成するモノマー成分には、ヒドロキシ基含有モノマーおよび/またはカルボキシ基含有モノマーが含まれていることが好ましい。例えば、イソシアネート系架橋剤を用いる場合は、モノマー成分として、ヒドロキシ基含有モノマーを含有することが好ましい。エポキシ系架橋剤を用いる場合は、モノマーとして、カルボキシ基含有モノマーを含有することが好ましい。

30

【0069】

第二形態では基材上では光硬化を行わないため、固体状(定型)の粘着シートを形成するために、光硬化性の粘着剤組成物に含まれるポリマーとして、比較的分子量が大きいものが用いられる。ポリマーの重量平均分子量は、例えば10万~200万程度である。

【0070】

高分子量のポリマーは固体であるため、基材上に塗布するためには、粘着剤組成物はポリマーが有機溶媒に溶解している溶液であることが好ましい。例えば、モノマー成分を溶液重合することにより、ポリマー溶液が得られる。固体のポリマーを有機溶媒に溶解してポリマー溶液を調製してもよい。

40

【0071】

溶液重合の溶媒としては一般に酢酸エチル、トルエン等が用いられる。溶液濃度は通常20~80重量%程度である。重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過氧化物系開始剤、過氧化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤(例えば、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過氧化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせ)等の熱重合開始剤が好ましく用いられる。重合開始剤の使用量は特に制限はされないが、例えば、ポリマーを形成するモノマー成分全量100重量部に対して、0.005~5重量部程度

50

が好ましく、0.02～3重量部程度がより好ましい。

【0072】

(光重合性化合物)

第二形態において粘着剤組成物に含まれる光重合性化合物は、第一形態について前述したものと同様であり、1または2以上の光重合性官能基を有する化合物が用いられる。

【0073】

(光重合開始剤)

第二形態において粘着剤組成物に含まれる光重合開始剤は、第一形態について前述したものと同様であり、波長330～400nmの領域に吸収極大を有するものが好ましい。光重合開始剤の量は、ポリマー100重量部に対して、0.01～10重量部程度であり、0.05～5重量部程度が好ましい。

10

【0074】

(着色剤)

第二形態において粘着剤組成物に含まれる着色剤は、第一形態について前述したものと同様であり、波長330～400nmの透過率が、波長400～700nmの透過率よりも大きいものが好ましい。

【0075】

(架橋剤)

第二形態の粘着剤組成物は、上記のポリマーと架橋可能な架橋剤を含むことが好ましい。ポリマーに架橋構造を導入するための架橋剤の具体例としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、金属キレート系架橋剤等が挙げられる。中でも、ポリマーの水酸基やカルボキシ基との反応性が高く、架橋構造の導入が容易であることから、イソシアネート系架橋剤およびエポキシ系架橋剤が好ましい。これらの架橋剤は、ポリマー中に導入された水酸基やカルボキシ基等の官能基と反応して架橋構造を形成する。

20

【0076】

イソシアネート系架橋剤としては、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが用いられる。イソシアネート系架橋剤としては、例えば、ブ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等の低級脂肪族ポリイソシアネート類；シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネート類；2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類；トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物(例えば、東ソー製「コロネートL」)、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物(例えば、東ソー製「コロネートHL」)、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物(例えば、三井化学製「タケネートD110N」、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体(例えば、東ソー製「コロネートHX」)等のイソシアネート付加物等が挙げられる。

30

【0077】

エポキシ系架橋剤としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物が用いられる。エポキシ系架橋剤のエポキシ基はグリシジル基であってもよい。エポキシ系架橋剤としては、例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジ

40

50

グリシジルエステル、トリグリシジル - トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) イソシアヌレート、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノール - S - ジグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ系架橋剤として、ナガセケムテックス製の「デナコール」、三菱ガス化学製の「テトラッド X」、「テトラッド C」等の市販品を用いてもよい。

【 0 0 7 8 】

架橋剤の量は、ポリマー 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 ~ 5 重量部程度であり、0 . 0 5 重量部以上、0 . 1 重量部以上または 0 . 2 重量部以上であってもよく、3 重量部以下、2 重量部以下または 1 重量部以下であってもよい。

【 0 0 7 9 】

( その他の成分 )

第二形態の粘着剤組成物は、上記の成分以外に、オリゴマー、粘着付与剤、シランカップリング剤、連鎖移動剤、可塑剤、軟化剤、劣化防止剤、充填剤、酸化防止剤、界面活性剤、帯電防止剤等を含んでもよい。

【 0 0 8 0 】

< 両面粘着シートの作製 >

基材上に粘着剤組成物を塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥除去することにより、基材上に両面粘着シートが形成される。基材としては、第一形態と同様、離型フィルムが好適に用いられる。

【 0 0 8 1 】

粘着剤組成物が溶媒を含む場合は、基材上への粘着剤組成物の塗布後に、溶剤の乾燥を行うことが好ましい。乾燥方法としては、目的に応じて、適宜、適切な方法が採用され得る。加熱乾燥温度は、好ましくは 4 0 ~ 2 0 0 であり、さらに好ましくは、5 0 ~ 1 8 0 であり、特に好ましくは 7 0 ~ 1 7 0 である。乾燥時間は、適宜、適切な時間が採用され得る。乾燥時間は、好ましくは 5 秒 ~ 2 0 分、さらに好ましくは 5 秒 ~ 1 5 分、特に好ましくは 1 0 秒 ~ 1 0 分である。

【 0 0 8 2 】

溶媒を乾燥後は、両面粘着シートの表面を保護するために、カバーシートを付設することが好ましい。カバーシートとしては、基材フィルムと同様、粘着シートとの接触面に離型層を備える離型フィルムを用いることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

基材上に粘着剤組成物を塗布後、必要に応じて加熱を行うことにより、ポリマーに架橋構造が導入される。加熱温度や加熱時間は、使用する架橋剤の種類によって適宜設定すればよく、通常、2 0 ~ 1 6 0 の範囲で、1 分から 7 日程度である。溶媒を乾燥させるための加熱が、架橋のための加熱を兼ねていてもよい。架橋構造の導入は、必ずしも加熱を伴う必要はない。

【 0 0 8 4 】

< 両面粘着シートの特性 >

第二形態の両面粘着シートは、第一形態の両面粘着シートと同様の厚み、光透過率、せん断貯蔵弾性率を有していることが好ましい。第二形態の両面粘着シートは、基材上では光硬化を行わないため、光重合性化合物が未反応の状態に含まれている。すなわち、第二形態の両面粘着シートは、ポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、着色剤とを含有する光硬化性の粘着シートである。

【 0 0 8 5 】

光硬化性の粘着シートは、被着体と貼り合わせた後に、紫外線を照射することにより、光硬化を行うことができる。光硬化により粘着シートと被着体との接着力を変化させることができる。例えば、光硬化前の粘着シートは柔軟性が高いため、被着体の表面凹凸や段差を埋めることが可能であり、光硬化後は被着体に対する接着力や接着信頼性を向上させる。

【 0 0 8 6 】

粘着シートを光硬化するための活性線としては紫外線が用いられる。第一形態の粘着シ

10

20

30

40

50

ートと同様、着色剤は可視光に比べて紫外線の透過率が大きいいため、粘着シートの厚みが大きい場合でも、光硬化の際の硬化阻害を抑制できる。

【0087】

両面粘着シートの厚みは特に限定されず、被着体の種類や形状等により設定すればよい。両面粘着シートの厚みは、例えば、10～500 μm程度であり、20 μm以上、30 μm以上、40 μm以上または50 μm以上であってもよい。上記のように、着色剤が紫外線透過性を有しているため、硬化阻害が生じ難く、プロセス効率を向上できる。

【0088】

[粘着シートの用途]

第一形態および第二形態の両面粘着シートは、各種の透明部材や不透明部材の貼り合わせに使用可能である。被着体の種類は特に限定されず、各種の樹脂材料、ガラス、金属等が挙げられる。両面粘着シートは、例えば、画像表示装置等の光学デバイスの部材間の貼り合わせに用いられる。粘着シートが着色しているため、デバイス内での散乱光や反射光の外部への出射を低減して視認性の向上を図る等の作用を有し得る。

10

【0089】

両面粘着シートは、部材間への埋め込みや封止部材としても使用可能であり、光半導体素子の封止に用いることもできる。光半導体素子としては、発光ダイオード(LED)が挙げられる。例えば、複数のLED素子がタイル状に配置されたマイクロLEDアレイの封止に粘着シートを用いた場合、LED間の隙間等の凹凸への追従性に優れているため、複数のLEDを一括して封止することが可能である。また、粘着シートが可視光の散乱や反射を低減するため、LED間での隙間での光の散乱や反射に起因する視認性低下の抑制効果が期待できる。

20

【0090】

両面粘着シートが光硬化性である場合は、被着体との貼り合わせ後に、紫外線を照射することにより、光硬化を行ってもよい。光硬化前の粘着シートは、柔軟性が高いため、LED間の隙間等の凹凸への追従性に優れている。粘着シートを凹凸に追従させた後に光硬化を行うことにより、接着信頼性の向上が期待できる。

【0091】

両面粘着シートは、他の部材と積層一体化した状態で実用に供することもできる。例えば、両面粘着シート的一方の面に、偏光板等の光学フィルムを貼り合わせ、粘着剤付き光学フィルムとして実用してもよい。両面粘着シートの両方の主面のそれぞれに被着体を貼り合わせた積層体を、光学デバイスの構成部材とすることもできる。

30

【0092】

両面粘着シートは、紫外線吸収性を有する材料と積層してもよい。紫外線吸収層は、樹脂フィルムや粘着剤層等であってもよい。紫外線吸収層は、紫外線吸収剤を含むものであってもよい。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0093】

紫外線耐久性の低い部材を保護するために、粘着シート等に紫外線遮蔽性が要求される場合がある。両面粘着シート5を形成するための光硬化性粘着剤組成物に紫外線吸収剤を添加することもできるが、紫外線吸収剤が粘着剤を光硬化するための紫外線を吸収することにより光硬化が阻害され、紫外線透過性の着色剤を用いる意義が滅失される。そのため、両面粘着シートに紫外線吸収層を積層することにより、紫外線を遮蔽することが好ましい。

40

【0094】

粘着剤組成物を光硬化後に紫外線吸収層を積層する場合は、両面粘着シートの片面に紫外線吸収層を積層してもよく、両面に積層してもよい。粘着剤組成物を光硬化前(例えば第二形態の両面粘着シート)に紫外線吸収層を積層する場合は、片方の面に紫外線吸収層を積層し、他方の面から紫外線を照射して粘着剤の光硬化を行えばよい。

50

## 【実施例】

## 【0095】

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0096】

## [評価方法]

## (重合率の測定)

粘着剤層から所定量(最初の重量 $W_1$ )の粘着剤を採取し、予め重量を測定したアルミカップ(重量 $W_2$ )中で、130のオープンにて2時間加熱した後に取り出して、23、50%RHの雰囲気下で30分間放冷後、乾燥後の重量( $W_3$ )を測定し、下記式により重合率(不揮発分)を算出した。

$$\text{重合率}(\%) = 100 \times (W_3 - W_2) / W_1$$

## 【0097】

## (透過率)

粘着シートから一方の面の離型フィルムを剥離し、露出面に無アルカリガラスを貼り合わせた。その後、粘着シートから他方の面の離型フィルムを剥離して、無アルカリガラス板上に粘着シートが貼り合わせられた試料を得た。この試料を用いて、可視紫外分光光度計(日立ハイテクノロジーズ製、商品名「U-4100」)により、評価用サンプルの透過スペクトルを測定した。無アルカリガラス(単体)をベースラインとして、無アルカリガラスの透過率(透過光量)に対する評価用サンプルの透過率(透過光量)の比を、粘着シートの透過率とした。粘着シートの透過スペクトルから、波長400~700nmの範囲の透過率の算術平均および波長330~400nmの透過率の算術平均、ならびに波長400~700nmの範囲の透過率の最大値および波長330~400nmの透過率の最大値を求めた。着色剤の透過スペクトルは、THFにより0.1重量%に希釈した分散液を試料として、光路長1cmの石英セルを用いて測定した。

## 【0098】

## [参考例：透明粘着シートの作製]

## (プレポリマーの重合)

プレポリマー形成用モノマー成分として、アクリル酸2-エチルヘキシル(2EHA):28.5重量部、アクリル酸イソステアリル(ISTA):28.5重量部、アクリル酸イソボルニル(IBHX):22重量部、およびアクリル酸4-ヒドロキシブチル(4HBA):21重量部、ならびに光重合開始剤(BASF製「イルガキュア184」:0.05重量部、およびBASF製「イルガキュア651」:0.05重量部)を配合し、紫外線を照射して重合を行い、プレポリマー組成物A(重合率5~15%)を得た。

## 【0099】

## (粘着剤組成物の調製および粘着シートの作製)

上記のプレポリマー組成物Aに、追加の光重合開始剤(BASF製「イルガキュア184」:0.05重量部、およびBASF製「イルガキュア651」:0.05重量部)を添加した後、脱泡を行った。この組成物を、表面にシリコン系離型層が設けられた厚み75 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱ケミカル製「ダイアオイルMRF75」)を基材として、基材上に上記の光硬化性粘着剤組成物を厚み100 $\mu$ mになるように塗布して塗布層を形成した。この塗布層上に、カバーシートとして片面がシリコン剥離処理された厚み75 $\mu$ mのPETフィルム(三菱ケミカル製「ダイアオイルMRE75」)を貼り合わせた。この積層体に、カバーシート側から、ランプ直下の照射面における照射強度が3.7mW/cm<sup>2</sup>になるように位置調節したブラックライトにより、4分間紫外線を照射して光硬化を行い(積算照射量:880mJ/cm<sup>2</sup>)、両面に離型フィルムが付設された透明両面粘着シートを得た。粘着シートの不揮発分は98.0%であった。

## 【0100】

## [比較例1]

10

20

30

40

50

参考例と同様にして調製したプレポリマー組成物 100 重量部に、黒色染料（オリアント化学工業製「VALIFAST BLACK 3810」）0.1 重量部、および追加の光重合開始剤を添加した後、脱泡を行った。この組成物を用いて、参考例 1 と同様に粘着シートの作製を試みたが、4 分間の紫外線照射では組成物が液状であり、粘着シートが得られなかった。

【0101】

[比較例 2]

黒色染料（オリアント化学工業製「VALIFAST BLACK 3810」）0.1 重量部を 4 重量部の 2-EHA に溶解させ、20% の溶液を調製した。この溶液を参考例と同様にして調製したプレポリマー組成物 100 重量部に添加し、さらに追加の光重合開始剤を添加した後、脱泡を行った。この組成物を用いて、粘着シートの作製を試みたが、比較例 1 と同様、4 分間の紫外線照射では組成物が液状であり、粘着シートが得られなかった。

10

【0102】

[実施例 1]

参考例と同様にして調製したプレポリマー組成物 100 重量部に、黒色顔料の 20% 分散液（トクシキ製「9050 BLACK」）0.5 重量部（黒色顔料として 0.1 重量部）、および追加の光重合開始剤を添加した後、脱泡を行った。この組成物を、厚み 100  $\mu\text{m}$  となるように基材上に塗布した後、分散媒を除去するために、80 で 1 分間の加熱を行った。その後、カバーシートを貼り合わせ、参考例 1 と同様に粘着シートを作製した。粘着シートの不揮発分は 97.1% であった。

20

【0103】

[実施例 2]

（プレポリマーの重合）

プレポリマー形成用モノマー成分として、アクリル酸ブチル（BA）：67 重量部、アクリル酸シクロヘキシル（CHA）：14 重量部、および 4-HBA：19 重量部、ならびに光重合開始剤（BASF 製「イルガキュア 184」：0.09 重量部、および BASF 製「イルガキュア 651」：0.09 重量部）を配合し、紫外線を照射して重合を行い、プレポリマー組成物 B（重合率 5 ~ 15%）を得た。

【0104】

（粘着剤組成物の調製）

上記のプレポリマー組成物 B に、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル（2HEA）：9 重量部、4-HBA：8 重量部、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：0.02 重量部、シランカップリング剤として 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン製「KBM-403」）：0.35 重量部、光重合開始剤（BASF 製「イルガキュア 651」）：0.5 重量部、および黒色顔料の 20% 分散液（トクシキ製「9050 BLACK」）4 重量部（黒色顔料として 0.8 重量部）を加え、混合した後、脱泡を行い、光重合性の粘着剤組成物を調製した。

【0105】

（粘着シートの作製）

上記の粘着剤組成物を用い、紫外線の照射時間を 6 分間、積算照射量を 1320  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  に変更したこと以外は、参考例 1 と同様に粘着シートを作製した。

40

【0106】

[実施例 3 および実施例 4]

黒色顔料の添加量および粘着シートの厚みを表 1 に示す様に変更したこと以外は、実施例 2 と同様に粘着シートを作製した。

【0107】

[実施例 5]

（プレポリマーの重合）

プレポリマー形成用モノマー成分として、アクリル酸ラウリル（LA）：36.5 重量

50

部、2EHA：60重量部、N-ビニルピロリドン(NVP)：2.5重量部、および4HBA：1重量部、ならびに光重合開始剤(BASF製「イルガキュア184」：0.05重量部、およびBASF製「イルガキュア651」：0.05重量部)を配合し、紫外線を照射して重合を行い、プレポリマー組成物C(重合率5~15%)を得た。

#### 【0108】

(粘着剤組成物の調製)

上記のプレポリマー組成物Cに、多官能モノマーとして1,6-ヘキサンジオールジアクリレート：0.08重量部、シランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン製、商品名「KBM-403」)0.3重量部、光重合開始剤(BASF製「イルガキュア651」)0.3重量部、および黒色顔料の2.0%分散液(トクシキ製「9050BLACK」)4重量部(黒色顔料として0.8重量部)を加え、混合した後、脱泡を行い、光重合性の粘着剤組成物を調製した。

10

#### 【0109】

(粘着シートの作製)

上記の粘着剤組成物を用い、紫外線の照射時間を6分間、積算照射量を1320mJ/cm<sup>2</sup>に変更したこと以外は、参考例1と同様にして粘着シートを作製した。

#### 【0110】

[実施例6および実施例7]

黒色顔料の添加量および粘着シートの厚みを表1に示す様に変更したこと以外は、実施例5と同様にして粘着シートを作製した。

20

#### 【0111】

[紫外線照射量と重合率]

参考例1、比較例1、比較例2、および実施例1に関して、紫外線の照射時間(積算照射量)を変更して、粘着シートを作製し、積算照射量と不揮発分の関係を調べた。結果を図3に示す。なお、比較例2については、10分間(2200mJ/cm<sup>2</sup>)の紫外線を照射後も粘着剤組成物は液状であり、25分間(5500mJ/cm<sup>2</sup>)の紫外線を照射後の粘着シートの不揮発分は87.6%であった。

#### 【0112】

[評価結果]

実施例1~7で用いた黒色顔料の分散液の透過スペクトルを図2に示す。上記の参考例、比較例および実施例の粘着剤組成物の調製に用いたプレポリマーの種類、着色剤の種類および添加量、粘着シートの厚み、紫外線を照射後の粘着シートの不揮発分、ならびに粘着シートの透過スペクトルから算出した平均透過率および最大透過率を表1に示す。紫外線の照射時間は、参考例1および実施例1が4分(積算照射量880mJ/cm<sup>2</sup>)、実施例2~7が6分(積算照射量1320mJ/cm<sup>2</sup>)比較例1は7分(積算照射量1540mJ/cm<sup>2</sup>)とした。比較例1については、紫外線を7分照射した試料、比較例2については紫外線を25分照射した試料を用いて透過スペクトルを測定した。

30

#### 【0113】

40

50

【表 1】

	組成			粘着シート					
	プレ ポリマー	着色剤		厚み ( $\mu\text{m}$ )	不揮発分 (%)	最大透過率 (%)		平均透過率 (%)	
		種類	添加量 (重量部)			330-400 nm	400-700 nm	330-400 nm	400-700 nm
参考例 1	A	—		100	98.0	100.0	100.0	99.2	100.0
比較例 1	A	VALIFAST BLACK 3810	0.1	100	測定不可	79.6	98.5	76.3	80.9
比較例 2	A	VALIFAST BLACK 3810 (2EHA希釈)	0.1	100	測定不可	43.3	93.3	38.7	47.5
実施例 1	A	9050 BLACK	0.1	100	97.1	73.6	71.7	72.8	61.9
実施例 2	B	9050 BLACK	0.8	100	99.4	7.8	6.2	7.1	2.3
実施例 3	B	9050 BLACK	1.2	50	98.9	17.6	14.8	16.3	7.1
実施例 4	B	9050 BLACK	0.1	100	99.8	64.7	64.1	60.1	55.8
実施例 5	C	9050 BLACK	0.8	100	99.5	15.7	14.0	14.7	7.9
実施例 6	C	9050 BLACK	0.4	100	99.5	35.1	33.3	33.5	24.2
実施例 7	C	9050 BLACK	0.36	25	99.0	74.0	73.8	71.0	69.2

## 【0114】

着色剤を含まない参考例 1 の粘着シートは、可視光（波長 400 ~ 700 nm）の平均透過率が紫外線（波長 330 ~ 400 nm）の平均透過率よりも大きいものに対して、粘着剤組成物に紫外線透過性の黒色顔料を添加した実施例 1 ~ 7 では、紫外線の平均透過率が可視光の平均透過率よりも大きくなっていった。また、実施例 1 ~ 7 では、紫外線領域の最大透過率が、可視光領域の最大透過率よりも大きくなっていった。一方、比較例 1 および比較例 2 では、紫外線の平均透過率が可視光の平均透過率よりも小さく、紫外線領域の最大透過率が可視光領域の最大平均透過率よりも小さくなっていった。

## 【0115】

比較例 1 では、着色剤（染料）が粘着剤組成物に均一に溶解しなかったため、透過率の測定値が大きくなっていった。事前にモノマー（2EHA）に着色剤を溶解したものを添加した比較例 2 では、可視光の透過率が十分に低下していたが、紫外線の透過率も大幅に低下しており、25分（ $5500\text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）の紫外線照射後も、粘着剤は十分に固化していなかった。これらの結果から、比較例 1, 2 では、着色剤が紫外線を吸収することにより、粘着剤の光硬化速度（光硬化効率）が大幅に低下していることが分かる。

## 【0116】

表 1 および図 3 に示す結果から、実施例 1 では、比較例 1 および比較例 2 に比べると十分に高い光硬化性を有していることが分かる。また、実施例 2 ~ 7 では、実施例 1 と同様に不揮発分が多く、着色剤の含有量が多い場合や、可視光の透過率が低い場合でも、未反応のモノマーが少なく、高い光硬化性を有していることが分かる。

## 【 0 1 1 7 】

これらの結果から、可視光領域に比べて紫外線の吸収が相対的に小さい着色剤を用いて光硬化性の粘着剤組成物を調製することにより、着色剤による硬化阻害が抑制され、着色剤を含まない場合と同等の生産性で、可視光に光吸収を有する着色両面粘着シートを得ることが分かる。

## 【 0 1 1 8 】

ステンレス基板に、参考例および実施例 1 ~ 7 の粘着シートを貼り合わせて目視にて確認したところ、実施例 1 ~ 7 では、参考例に比べてステンレス基板の金属光沢が少なく、反射率が低下していることが確認された。これらの結果から、可視光の透過率が低い粘着シートは、発光素子やディスプレイ等の反射防止用部材として適用可能であることが分かる。

10

20

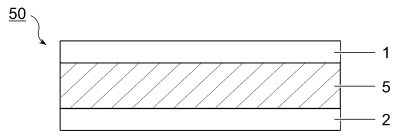
30

40

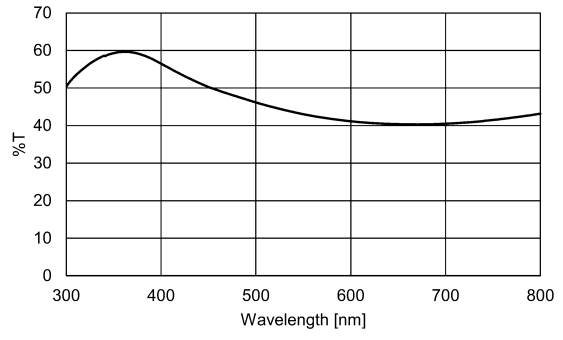
50

【図面】

【図 1】

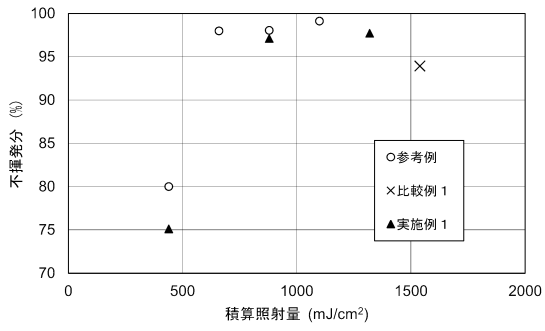


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

## フロントページの続き

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

(72)発明者 浅井 量子

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 4 7 8 7 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 3 8 0 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 0 8 2 7 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 2 5 7 4 9 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 2 2 7 4 5 3 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 5 / 1 1 1 5 7 0 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 8 - 2 0 3 5 9 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 2 6 5 8 1 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 0 9 0 7 1 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 0 9 2 6 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 0 5 1 7 3 6 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
G 0 2 F 1 / 1 3 3 3