

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4906289号
(P4906289)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012.1.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E Y

C O 8 F 290/06 (2006.01)

C O 8 F 290/06

C O 8 F 220/18 (2006.01)

C O 8 F 220/18

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30

A

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2005-245331 (P2005-245331)
 (22) 出願日 平成17年8月26日 (2005.8.26)
 (65) 公開番号 特開2007-56180 (P2007-56180A)
 (43) 公開日 平成19年3月8日 (2007.3.8)
 審査請求日 平成20年7月16日 (2008.7.16)

(73) 特許権者 000004101
 日本合成化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

(72) 発明者 早川 誠一郎
 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本
 合成化学工業株式会社 研究開発本部 中
 央研究所内

(72) 発明者 勝間 勝彦
 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本
 合成化学工業株式会社 研究開発本部 中
 央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂成形体、及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) を含有してなる光重合性組成物を光硬化して得られる厚さ 50 ~ 500 μm の透明樹脂成形体であり、下記の要件 (I) を満たすことを特徴とする樹脂成形体。

成分 (A) : 一般式 (1) で示される脂環骨格 2 官能 (メタ) アクリレート系化合物

【化 1】



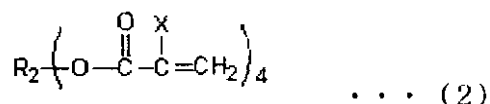
... (1)

... (1)

(ここで、 R_1 はアルキレン基、X は水素又はメチル基、a は 1 又は 2、b は 0 又は 1 である。)

成分 (B) : 一般式 (2) で示される脂肪族 4 官能 (メタ) アクリレート系化合物

【化 2】



... (2)

(ここで、 R_2 はエーテル酸素を含んでもよい炭化水素基、 X は水素又はメチル基である。)

成分 (C) : 脂環骨格を有する分子量 200 ~ 2000 の多官能ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (C1) 及び脂環骨格単官能 (メタ) アクリレート系化合物 (C2) の少なくとも 1 種以上の化合物

成分 (D) : 光重合開始剤

(I) 5 cm 以上離れた面内 5 点の線膨張係数 (50 ~ 100) のふれ R が 10 % 以内であること。

$$R (\%) = 100 \times (R_{\max} - R_{\min}) / R_{\text{ave}}$$

(ここで、 R_{\max} と R_{\min} は、それぞれ 5 点のうちの最大値と最小値であり、 R_{ave} は、5 点の平均値である。)

【請求項 2】

下記の要件 (II) 及び (III) を満たすことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形体。

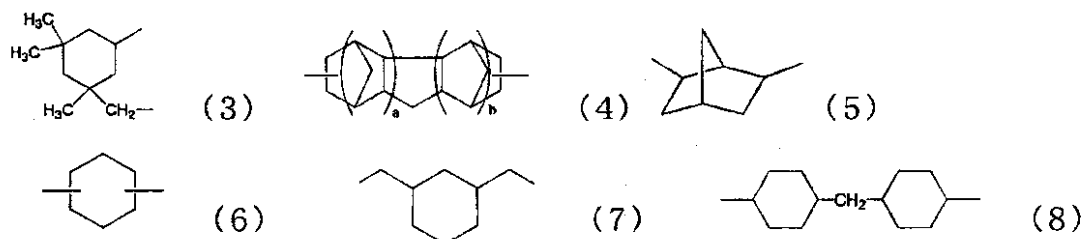
(II) ガラス転移温度が 150 以上であること。

(III) 50 ~ 100 の線膨張係数が 60 ppm / 以下であること。

【請求項 3】

脂環骨格を有する分子量 200 ~ 2000 の多官能ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (C1) が、下式 (3) ~ (8) のいずれかで示される脂環骨格を有する多官能ウレタン (メタ) アクリレート系化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂成形体。

【化 3】

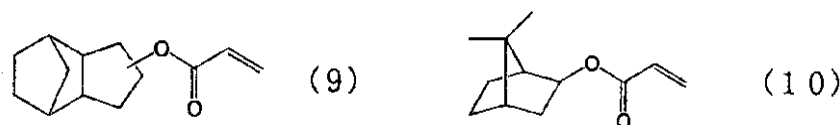


(ここで、 a は 1 又は 2、 b は 0 又は 1 である)

【請求項 4】

脂環骨格単官能 (メタ) アクリレート系化合物 (C2) が、下式 (9) ~ (10) のいずれかで示される脂環骨格単官能アクリレート系化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載の樹脂成形体。

【化 4】



【請求項 5】

光重合性組成物が、成分 (A) を 50 ~ 80 重量%、成分 (B) を 10 ~ 40 重量%、成分 (C) を 10 ~ 40 重量% 含有してなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の樹脂成形体。

【請求項 6】

樹脂成形体の厚み精度が $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか記載の樹脂成形体。

【請求項 7】

樹脂成形体のリタレーションが 1 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか記載の樹脂成形体。

【請求項 8】

(メタ)アクリロイル基の反応率が 80% 以上であり、かつ樹脂成形体面内のふれが 5% 以内であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 いずれか記載の樹脂成形体。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 いずれか記載の樹脂成形体の少なくとも片面に、ガスバリア膜が成膜されてなることを特徴とするガスバリア性フィルム。

10

【請求項 10】

ガスバリア膜上に、更にウレタン(メタ)アクリレート系化合物を含有してなるハードコート膜が成膜されてなることを特徴とする請求項 9 記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 11】

ガスバリア膜上に、更にフッ素系樹脂のコート膜が成膜されてなることを特徴とする請求項 9 記載のガスバリア性フィルム。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 いずれか記載のガスバリア性フィルムの少なくとも片面に透明導電膜が成膜されてなることを特徴とする透明導電性フィルム。

20

【請求項 13】

請求項 9 ~ 11 いずれか記載のガスバリア性フィルム、または請求項 12 記載の透明導電性フィルムを用いてなることを特徴とするディスプレイ用基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性組成物を光硬化してなる樹脂成形体に関し、特に、シート状もしくはフィルム状の樹脂成形体であって、光学特性、熱特性、機械特性に優れるうえ、寸法安定性に優れた樹脂成形体であり、とりわけ、高精細なディスプレイ用のプラスチック基板として有用な樹脂成形体に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

従来、ディスプレイ用の基板としてはガラスを基板とするものが多く使われてきた。例えば、液晶ディスプレイや有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイでは厚さ $0.3 \sim 1.1\text{ mm}$ 程度のガラス基板が汎用されている。近年、軽量薄型化の観点から、また、フレキシブルディスプレイの製造を目的に、プラスチック製の基板も使用され始めている。実際、液晶ディスプレイにポリカーボネートやポリエーテルスルホンが基板として使用された経緯もある。この様なプラスチック基板には、光線透過率や複屈折などの光学性能はもとより、耐熱性や曲げ強度などの熱機械特性、吸水率や比重、及び耐薬品、耐溶剤性などの高度な加工適性が要求される。

40

【0003】

一方、近年、高精細化や動画対応の観点から、アクティブマトリックス型のディスプレイが主流になっている。そのような中、例えば、現在、パソコンにおける1ピクセルの大きさは数十 μm 程度であるが、ディスプレイ製造工程においてはTFTや電極が $10\mu\text{m}$ の位置ずれを起こしても高精細な画像は得られないというのが実情であり、かかるプラスチック基板においては、TFTや電極を正確に基板上に配置する必要がある。

しかし、プラスチック基板は熱や吸湿により寸法が変化するものであり、熱による膨張や収縮は樹脂の線膨張係数に依存し、水分による膨張や収縮は樹脂の吸水率に依存する。吸湿については、樹脂成形体の吸水率を低減することや、樹脂成形体の表面に酸化珪素など

50

の水蒸気バリア膜を形成することにより回避することも可能であるが、プラスチックである限り、熱に伴う膨張や収縮を回避することは困難であり、ナノフィラーやガラスファイバーを樹脂に配合して、線膨張係数を低減する手法も考えられるが、比重の増大、光線透過率の低下、コストアップなどの問題を生じる。

【0004】

この寸法変化の問題を回避するには、プラスチック基板の線膨張係数を勘案して、ディスプレイの製造工程を設計すれば良い。基板の線膨張係数から予想される伸縮量に合わせて工程を設計することは可能である。例えば、線膨張係数が $50 \times 10^{-6} /$ の場合、25 で 300 mm 長の基板は、100 に加熱されると 1.125 mm 伸びる。基板面内の各位置において、この伸び量を見越して、TFT や電極の形成位置とサイズを設計すればよい。線膨張係数が過度に大きいと電極にクラックが入るなど別種の問題を生じるが、線膨張係数が基板面内において一定で、ロットふれも無ければ、TFT や電極の形成を、その工程温度に合わせて位置決めして実施することにより、高精度なディスプレイを作製することができる。

10

【0005】

また、近年、特定の光重合性組成物を光硬化して得られる樹脂成形体が提案されている。例えば、2 官能の（メタ）アクリレートと分子内に 2 個以上のチオール基を有するメルカプト化合物とを含有する重合性組成物が、複屈折が小さい樹脂成形体を与えることが開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。また、3 官能以上の脂肪族（メタ）アクリレート化合物を 75 wt % 以上含有する重合性組成物は、耐熱性が高く、複屈折が小さい樹脂成形体を与えることが開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。さらに、2 官能の脂肪族メタアクリレート化合物と 3 官能以上の脂肪族メタアクリレート化合物とを含有する重合性組成物が、耐熱性が高く、線膨張係数が小さい成形体を与えることが開示されている（例えば、特許文献 3 参照。）。

20

【特許文献 1】特開平 9 - 152510 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 302517 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 292545 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、これらの開示技術をもってしても諸特性のバランスが取れているとはいいがたく、特に、線膨張係数の面内安定性に劣るため、アクティブマトリックスディスプレイに必要な高精細性を確保できない。線膨張係数がたとえ $30 \text{ ppm} /$ 以下と低くても、面内でのふれが大きい場合、高精度な位置決めは不可能である。

30

また、特許文献 1 の開示技術では、2 官能性の（メタ）アクリレートを用いているため、低線膨張係数を達成できない。特許文献 2 及び 3 の開示技術では、より多官能の脂肪族（メタ）アクリレートを使用することにより低線膨張化できるが、線膨張係数のふれを低減できず、また、脂肪族単量体を使用しているため吸水率が高くなり、成形体の吸脱湿に伴う寸法変化が大きくなる。

なお、特許文献 3 における線膨張係数の測定手法（引張 TMA）では、脱水に伴う収縮が線膨張にオーバーラップするため、正確な測定となっていないのであり、真の線膨張係数を測定するためには、プラスチック基板を乾燥して脱水の影響を排除した上で、昇温測定する必要がある。

40

【0007】

そこで、本発明ではこのような背景下において、光学特性、熱特性、機械特性に優れるうえ、寸法安定性に優れたディスプレイに好適な樹脂成形体、特にアクティブディスプレイに好適な樹脂成形体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

しかるに本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、下記成分（A）、（

50

B)、(C)、及び(D)を含有してなる光重合性組成物を光硬化して得られる厚さ50～500μmの透明樹脂成形体であり、下記の要件(I)を満たすことにより、光学特性、熱特性、機械特性に優れるうえ、寸法安定性に優れた樹脂成形体が見出し、本発明を完成した。

成分(A)：一般式(1)で示される脂環骨格2官能(メタ)アクリレート系化合物

【化1】



... (1)

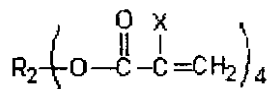
10

... (1)

(ここで、R₁はアルキレン基、Xは水素又はメチル基、aは1又は2、bは0又は1である。)

成分(B)：一般式(2)で示される脂肪族4官能(メタ)アクリレート系化合物

【化2】



... (2)

20

... (2)

(ここで、R₂はエーテル酸素を含んでもよい炭化水素基、Xは水素又はメチル基である。)

成分(C)：脂環骨格を有する分子量200～2000の多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(C1)及び脂環骨格単官能(メタ)アクリレート系化合物(C2)の少なくとも1種以上の化合物

成分(D)：光重合開始剤

(I) 5cm以上離れた面内5点の線膨張係数(50～100)のふれRが10%以内であること。

$$R(\%) = 100 \times (R_{\max} - R_{\min}) / R_{\text{ave}}$$

30

(ここで、R_{max}とR_{min}は、それぞれ5点のうちの最大値と最小値であり、R_{ave}は、5点の平均値である。)

【0009】

本発明においては、下記の要件(II)及び(III)を満たすことがより好ましい。

(II) ガラス転移温度が150以上であること。

(III) 50～100の線膨張係数が60ppm/以下であること。

【0010】

また、本発明では、樹脂成形体の厚み精度が±20%以内であることが好ましく、リタレーションが1nm以下であることが好ましく、(メタ)アクリロイル基の反応率が80%以上であり、かつ樹脂成形体面内のふれが5%以内であることが好ましい。

40

さらに、本発明は、前記樹脂成形体の少なくとも片面にガスバリア膜が成膜されてなるガスバリア性フィルムに関する。

また、本発明のガスバリア性フィルムは、ガスバリア膜上に、更にウレタン(メタ)アクリレート系化合物を含有してなるハードコート膜が成膜されてなること、また、フッ素系樹脂のコート膜が成膜されてなることが好ましい。

さらに、本発明は、前記ガスバリア性フィルムの少なくとも片面に透明導電膜が成膜されてなる透明導電性フィルムに関する。

また、本発明は、前記ガスバリア性フィルム、または前記透明導電性フィルムを用いてなるディスプレイ用基板に関する。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 1 】

本発明の樹脂成形体は、光学特性や熱機械特性に優れ、特に寸法安定性に優れた樹脂成形体であり、また、高い耐熱性、表面平滑性、及び高い曲げ弾性率を有するため、ガスバリア性に優れたガスバリア膜や導電性に優れた導電膜の積層が容易であり、アクティブディスプレイ用のプラスチック基板として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明につき詳細に説明する。なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートの総称である。

【 0 0 1 3 】

本発明の樹脂成形体は、特定の光重合性組成物を光硬化して得られる厚さ50～500 μmの透明樹脂成形体であり、下記の要件(I)を満たすことを特徴とする。

(I) 5 cm以上離れた面内5点の線膨張係数(50～100)のふれRが10%以内であること

$$R(\%) = 100 \times (R_{\max} - R_{\min}) / R_{\text{ave}}$$

(ここで、R_{max}とR_{min}は、それぞれ5点の中の最大値と最小値。R_{ave}は5点の平均値である。)

また、本発明においては、更に下記の要件(II)及び(III)を満たすことが好ましい。

(II) ガラス転移温度が150 以上であること

(III) 50～100 の線膨張係数が60 ppm/ 以下であること

【 0 0 1 4 】

ここでいう透明とは、400～700 nmの可視光領域における光線透過率が80%以上であることを意味する。

樹脂成形体の厚さは、ディスプレイの厚さに影響し、近年の薄型化の要望に応えるため、またフレキシブル化の要望に応えるためには、500 μm以下である。逆に、薄すぎてもディスプレイの支持体としての機能に乏しくなるため、下限は50 μmである。厚さのより好ましい範囲は100～400 μm、更に好ましくは150～300 μm、特に好ましくは170～250 μmである。

【 0 0 1 5 】

まず要件(I)に関して説明する。

本発明の最大の特徴は、プラスチック基板の面内における線膨張係数のふれを低減することにある。線膨張係数が、基板面内の位置や方向に依存せず一定であることにより、高精細なディスプレイを製造することが可能になる。線膨張係数のふれRが10%を超える場合は、基板を加熱した時の寸法変化を予想することが困難である。ふれRの好ましい範囲は7%以下、より好ましくは5%以下、更に好ましくは4%以下である。

【 0 0 1 6 】

次に要件(II)に関して説明する。

近年、デバイス化温度は低温化されつつある。数年前までアクティブディスプレイ製造における工程温度は200 を超えていたが、100 台での製造報告も多い。しかし、TFTや電極の形成は、150 以上の温度で実施しないと性能が確保されていないのも現状である。そのため樹脂成形体のガラス転移温度は150 以上であることが好ましく、より好ましくは基板の変形を低減するの点で200 以上、更に好ましくは250 以上である。ガラス転移温度が150 未満の場合は、基板の耐熱性不足により、製造工程中に基板が変形することとなる。なお、樹脂成形体のガラス転移温度の上限としては、400 である。

【 0 0 1 7 】

次に要件(III)に関して説明する。

基板表面には電極など各種の無機膜が形成される。プラスチック基板と無機膜との線膨張係数の差が大きいと、加熱工程で基板は大きく反るため、デバイス化が困難となる。特に、樹脂成形体の50～100 における線膨張係数が60 ppm/ 以下であることが

10

20

30

40

50

好ましく、より好ましくは断線やクラックを回避する点で 55 ppm / 以下、更に好ましくは 50 ppm / 以下である。線膨張係数が 60 ppm / を超えると、電極が断線したり、TFT アレイにクラックが生じ易くなる。なお、線膨張係数の下限としては、10 ppm / である。

【0018】

本発明で規定する物性値を有する樹脂成形体は、下記成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) を含有してなる光重合性組成物を光硬化して製造することができる。

以下、これらの成分に関して詳述する。

成分 (A) : 上記一般式 (1) で示される脂環骨格 2 官能 (メタ) アクリレート系化合物

成分 (B) : 上記一般式 (2) で示される脂肪族 4 官能 (メタ) アクリレート系化合物

成分 (C) : 脂環骨格を有する分子量 200 ~ 2000 の多官能ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (C1) 及び骨格単官能 (メタ) アクリレート系化合物 (C2) の少なくとも 1 種以上の化合物

成分 (D) : 光重合開始剤

【0019】

成分 (A) の脂環骨格 2 官能 (メタ) アクリレート系化合物としては、上記一般式 (1) で示される構造のものであればよく、 R_1 はアルキレン基、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、より好ましくはメチレン基又はエチレン基であり、X は水素又はメチル基、好ましくはメチル基であり、a は 1 又は 2、b は 0 又は 1 である。これらの脂環骨格 2 官能 (メタ) アクリレート系化合物は、脂環骨格を有するため樹脂成形体の低吸水性に寄与する。

【0020】

また、前述した通り、プラスチック基板の吸水や脱水は、ディスプレイ製造工程における寸法変化に大きく影響する。そして、低吸水性は寸法変化を低減できるだけではない。酸化珪素膜のスパッタやITO膜のスパッタは、高真空中で行われるが、基板の低吸水性化により揮発水分を低減し、高速な成膜と、ガスバリア性や導電性などの膜質に対して優れた成膜を行うことが可能になる。単官能の (メタ) アクリレート系化合物を用いると成形体の耐熱性が低下し、逆に、3 官能以上の (メタ) アクリレート系化合物を用いると成形体がもろくなるため本発明の目的を達成しない。なお、成分 (A) は低線膨張化には寄与しない。

【0021】

成分 (B) の脂肪族 4 官能 (メタ) アクリレート系化合物としては、上記一般式 (2) で示される構造のものであればよく、 R_2 はエーテル酸素を含んでもよい炭化水素基、好ましくはエーテル酸素を含んでもよい炭素数 4 ~ 6 の炭化水素基であり、X は水素又はメチル基、好ましくは水素である。

かかる一般式 (2) で示される化合物としては、分子側鎖に (メタ) アクリロイル基を導入したものや、分子末端に (メタ) アクリロイル基を導入したものなどが挙げられるが、好ましくは分子末端に (メタ) アクリロイル基を導入したものであり、例えば、ペンタエリスルトールテトラアクリレート、ジグリセリンテトラアクリレートなどが好適なものとしてあげられる。

これら脂肪族 4 官能 (メタ) アクリレート系化合物は、高度な架橋構造を形成するため、樹脂成形体の低線膨張化に寄与する。

【0022】

前述した通り、プラスチック基板の線膨張係数は、ディスプレイ製造工程における寸法変化に大きく影響する。そして、低線膨張化は寸法変化を低減できるだけではない。酸化珪素膜のスパッタやITO膜のスパッタは、通常、高温下で行われるが、基板の低線膨張化により、これら無機膜との界面に生じる応力を低減し、酸化珪素膜やITO膜のクラックを防止できる。その結果、ガスバリア性に優れた酸化珪素膜や導電性に優れたITO膜をプラスチック基板上に形成することが可能になる。使用するアクリレート系化合物が 3 官能以下では成形体の線膨張係数が増大し、逆に、5 官能以上では樹脂成形体もろくなる

。

本発明においては、上記脂環骨格2官能(メタ)アクリレート系化合物(A)と脂肪族4官能(メタ)アクリレート系化合物(B)を共重合する。好ましくは、メタクリレート系化合物同士では成形体がもろくなり、アクリレート系化合物同士では耐熱性が低下する傾向にあるため、成分(A)をメタクリレート系化合物、成分(B)をアクリレート系化合物とすることが好ましい。なお、成分(B)は低吸水性には寄与しない。

【0023】

成分(C)としては、脂環骨格を有する分子量200~2000の多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(C1)及び脂環骨格単官能(メタ)アクリレート系化合物(C2)の少なくとも1種以上の化合物であればよい。

10

なかでも、脂環骨格を有する分子量200~2000の多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(C1)としては、上式(3)~(8)のいずれかで示される脂環骨格を有する多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物であることが好ましく、また、脂環骨格単官能(メタ)アクリレート系化合物(C2)としては、上式(9)~(10)のいずれかで示される脂環骨格単官能アクリレート系化合物であることが好ましい。

【0024】

これら単量体は、本発明の最大の特徴である線膨張係数の安定化に寄与する。線膨張係数のふれRを生じせしめる因子は多々有り、例えば、応力歪み、硬化度ムラ、厚み精度、あるいは樹脂成形体表面に形成される無機膜の膜厚ムラや膜応力などが挙げられる。多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(C1)や脂環骨格単官能(メタ)アクリレート系化合物(C2)が線膨張係数の安定化に寄与する理由は明らかではないが、多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(C1)の場合、分子内に存在する水素結合が応力歪みや膜応力の低減に影響していると推察される。一方の脂環骨格単官能(メタ)アクリレート系化合物(C2)の場合、低分子量であるため、成形時に残存する未反応の(メタ)アクリル基と反応しやすく、硬化度ムラの低減に影響していると推察される。また、多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(C1)と脂環骨格単官能(メタ)アクリレート系化合物(C2)は共に脂環骨格を有するため、成形時の硬化収縮を低減する。これらの複合的な効果が、線膨張係数の安定化を成し遂げるものと推測される。

20

【0025】

多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(C1)としては、例えば、式(3)~(8)のいずれかで示される脂環構造を有するポリイソシアネート系化合物と、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物を、必要に応じてジブチルチンジラウレートなどの触媒を用いて反応させることにより得ることができる。

30

式(3)~(8)のいずれかで示される脂環骨格を有するポリイソシアネート系化合物の具体例としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、トリシクロデカンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、水添化キシリレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0026】

水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

40

式(3)~(8)のいずれかで示される脂環骨格を有するポリイソシアネート系化合物と、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物との反応により得られる多官能ウレタン(メタ)アクリレート系化合物は、2種以上混合して用いても良い。これらの反応物の中では、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの反応物である2官能ウレタンアクリレート、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアク

50

リレート反応物である6官能ウレタンアクリレートが線膨張係数のふれを低減する点で好ましい。

式(9)はトリシクロデシルアクリレートであり、式(10)はイソボニルアクリレートである。これら脂環骨格を有する単官能アクリレートの中では、トリシクロデシルアクリレートが好ましい。

【0027】

本発明で用いる光重合性組成物は、上記成分(A)～(C)を含有するものであるが、かかる含有割合については特に限定されないが、(A)、(B)、及び(C)の合計を100重量%とした場合に、成分(A)の含有比は、50～80重量%が好ましく、より好ましくは、55～70重量%、更に好ましくは55～65重量%である。成分(A)が、下限値未満では低吸水性が十分でなく、逆に、上限値を超えると線膨張係数が増大する傾向にある。

成分(B)の含有比は、(A)、(B)、及び(C)の合計を100重量%とした場合に、10～40重量%が好ましく、より好ましくは、15～30重量%、更に好ましくは20～30重量%である。成分(B)が、上限値を超えると吸水率が増大し、逆に、下限値未満では線膨張係数が増大する傾向にある。

成分(C)の含有比は、(A)、(B)、及び(C)の合計を100重量%とした場合に、10～40重量%が好ましく、より好ましくは、15～30重量%、更に好ましくは15～25重量%である。成分(C)が、下限値未満では線膨張係数のふれが増大する傾向にあり、逆に、上限値を超えると、成分(C1)を用いた場合は光重合性組成物の粘度が増大し成形し難く、成分(C2)を用いた場合は耐熱性が低下する傾向にある。

【0028】

本発明では、さらに、光重合開始剤(D)を含有するものであり、かかる光重合開始剤(D)としては特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。これらの中でも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドなどのラジカル開裂型の光重合開始剤が好ましい。これらの光重合開始剤は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

光重合開始剤(D)の含有量は、特に限定されないが、成分(A)、(B)、及び(C)の合計100重量部に対して、0.1～5重量部、更には0.5～4重量部、特に1～3重量部であることが好ましい。含有量が上限値を超えると、樹脂成形体のリタレーションが増大し、また400nmにおける光線透過率が低下する傾向にある。一方、下限値未満では重合速度が低下し、重合が十分に進行しないおそれがある。

【0029】

本発明においては、本発明の樹脂成形体の物性を損ねない範囲で、少量の補助成分を含んでも良い。例えば、成分(A)～(C)以外のエチレン性不飽和結合を有する単量体、重合禁止剤、熱重合開始剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤、ブルーイング剤、染料、フィラー、ガラスファイバーなどである。

【0030】

成分(A)～(C)以外のエチレン性不飽和結合を有する単量体としては、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの単官能(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール以上のポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]

プロパン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの(メタ)アクリル酸誘導体、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系化合物、ペンタエリスルトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスルトールテトラキスチオプロピオネートなどのメルカプタン化合物などが挙げられる。

【0031】

熱重合開始剤としては、公知の化合物を用いることができる。例えば、ハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド、ジ*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)等のパーオキシエステル、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等のパーオキシカーボネート、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド等の過酸化物が挙げられる。

【0032】

更に、本発明の樹脂成形体は、線膨張係数の安定化のため、次の3つの要件を満たすことが好ましい。

(ア) 樹脂成形体の厚み精度が $\pm 20\%$ 以内であること。

(イ) 樹脂成形体のリタレーションが1nm以下であること。

(ウ) (メタ)アクリロイル基の反応率が80%以上であり、かつ樹脂成形体面内のふれが5%以内であること。

【0033】

樹脂成形体の厚み精度の好ましい範囲は $\pm 15\%$ 以内、より好ましくは $\pm 10\%$ 以内である。厚み精度が $\pm 20\%$ を超えると線膨張係数のふれが大きくなる傾向にある。

リタレーションの好ましい範囲は0.5nm以下、より好ましくは0.3nm以下である。リタレーションが上限値を超えると線膨張係数のふれが大きくなる傾向にある。

反応率の好ましい範囲は85%以上、より好ましくは90%以上である。反応率が下限値未満では線膨張係数のふれが大きくなる傾向にある。また、反応率のふれの好ましい範囲は3%以内、より好ましくは1%以内である。反応率のふれが上限値を超えると線膨張係数のふれが大きくなる傾向にある。

【0034】

上記の3つの要件(ア)~(ウ)の中で最も重要なのは反応率である。一般的に、多官能(メタ)アクリレート系化合物を単独で光硬化した場合、硬化の進行に従って(メタ)アクリロイル基の動きは凍結され、得られる樹脂成形体の反応率は80%程度に留まる。重合開始剤を多量に加えることにより、最終反応率は若干向上するが、色相が大幅に悪化する。

本発明に従って得られる樹脂成形体は高い反応率を有するが、これは、異種の分子構造や官能基が混在することにより、(メタ)アクリロイル基の凍結が多少緩和されるためと推測される。

そして、反応率が向上すると、高分子構造が安定化し、線膨張係数が安定化することとなる。ディスプレイ製造工程においては、加熱以外にも、光照射や超音波洗浄など各種工程が存在するが、樹脂成形体の反応率を向上することにより、これらの工程を経ても、一定した線膨張係数を維持することができ、TFEや電極の高精度な位置決めが可能になる。逆に、反応率が低い場合は、残存(メタ)アクリロイル基が加熱や光照射などの処理で反応し、線膨張係数が変動する。なお、ここで言う反応率とは、下記式で示される値である。

【0035】

反応率(%) = $100 \times (\text{重合した(メタ)アクリロイル基の数}) / \{ (\text{重合した(メタ)アクリロイル基の数}) + (\text{重合していない(メタ)アクリロイル基の数}) \}$

樹脂成形体中の重合した（メタ）アクリロイル基の数と重合していない（メタ）アクリロイル基の数は、得られた樹脂成形体の固体NMRを測定することにより得られる。

【0036】

次に、上記で得られた光重合性組成物を用いた本発明の樹脂成形体の製造方法について説明する。

本発明における樹脂成形体の製造方法としては、上記の光重合性組成物を、波長200～400nmの紫外線を用いて、照射光量1～50J/cm²で光硬化することが好ましい。照射光量のより好ましい範囲は5～40J/cm²、更に好ましくは10～30J/cm²である。照射光量が下限値未満では十分な反応率が得られず、上限値を超える場合は生産性に劣り傾向にある。紫外線の照度は、10～5000mW/cm²、好ましくは100～1000mW/cm²である。照度が小さすぎると成形体内部まで十分に硬化しない。逆に、照度が大きすぎると重合が暴走しリタレーションが増大する傾向にある。紫外線は、複数回に分割して照射すると、リタレーションがより小さい樹脂成形体を得られるので好ましい。例えば、1回目に全照射量の1/100～1/10程度を照射し、2回目以降に必要な残量を照射する方法が挙げられる。紫外線源としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀灯ランプ、無電極水銀ランプ等が挙げられる。光源から発生する赤外線により重合が暴走するのを防ぐため、ランプに赤外線を遮断するフィルターや赤外線を反射しない鏡等を用いることも可能である。

【0037】

本発明で得られた樹脂成形体は、重合度向上、応力ひずみ開放、あるいは揮発成分除去のために熱処理してもよく、この場合100℃以上、好ましくは150～200℃で熱処理することが好ましい。

一般的に、光硬化はパッチ式で行われる。すなわち、厚さ制御のためのスペーサーを介して、2枚の透明ガラスを対向させた型を作製し、そのキャビティに光重合性組成物を注入し、活性エネルギー線を照射して硬化させ、脱型することにより行われる。

【0038】

本発明の樹脂成形体には、さらにガスバリア膜を形成し、ガスバリア性フィルムとすることができる。ここでいうガスバリア膜とは、酸素や水分を遮断する膜である。ガスバリア膜は、樹脂成形体の少なくとも片面に形成されればよいが、特に樹脂成形体の両面に形成することが好ましい。片面のみでは、反りが発生する傾向にある。ガスバリア膜としては酸化珪素膜、または、酸化珪素を主成分とする金属酸化物膜が好ましい。成膜の手法は特に限定されないが、蒸着やスパッタなどのドライコート法が好ましい。ガスバリア膜の膜厚は50～5000nmが好ましく、より好ましくは100～1000nm、更に好ましくは150～500nmである。膜厚が下限値未満では、ガスバリア性が十分でなく、逆に、膜厚が上限値を超えると、フィルムを曲げた際にクラックが入りやすくなる傾向にある。ガスバリアの能力としては、好ましくは、酸素透過率が1cc/day・atm・m²以下、より好ましくは0.5cc/day・atm・m²以下、更に好ましくは0.3cc/day・atm・m²以下である。酸素透過率が上限値を超えると、液晶や有機EL素子の信頼性が低下する傾向にある。

【0039】

本発明においては、上記ガスバリア膜面上に、さらにウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有してなるハードコート膜や、フッ素系樹脂のコート膜が成膜されてなることが好ましい。ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有してなるハードコート膜は、基板の表面硬度を向上させるだけでなく、ガスバリア膜に生じやすいクラックを防止してガスバリア性を向上させる。一方、フッ素系樹脂のコート膜は、基板表面に適度な表面張力を付与し、基板の洗浄性（撥水性）や搬送性（滑り性）を向上させる。

【0040】

ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有してなるハードコート膜は、市販のウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有してなるハードコート剤を、ガスバリア膜上にスピンコートやディップコートし、紫外線硬化することにより形成される。コート膜の膜

厚は、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。かかる膜厚が上限値を超えると基板に反りが発生する傾向にあり、下限値未満では耐擦傷性が不十分となる傾向にある。更に、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物を含有してなるハードコート剤にはウレタン(メタ)アクリレート系化合物以外の(メタ)アクリレート系化合物が配合されていてもよい。かかる(メタ)アクリレート系化合物としては、例えばエポキシ(メタ)アクリレートや多官能(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0041】

フッ素系樹脂のコート膜は、例えば、フッ素化アルキル基を有するシランカップリング剤を、ガスバリア膜上にスピンコートやディップコートすることにより形成される。シランカップリング剤のシラノール基が酸化珪素と反応し、密着性に優れた薄膜を形成する。密着性を高めるため、コート後に熱処理や高温高湿処理しても良い。コート膜の膜厚は、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以下であり、通常、下限としては $0.0001 \mu\text{m}$ である。かかる膜厚が上限値を超えると生産性に劣る傾向にあり、下限値未満ではコートの効果が不十分となる傾向にある。

【0042】

また、本発明の樹脂成形体を用いて得られるガスバリア性フィルムには、その少なくとも片面に透明導電膜を成膜し、透明導電性フィルムとすることができる。透明導電膜としては、インジウムとスズの酸化物であるITO膜が好ましい。膜厚は $10 \sim 500 \text{nm}$ 、より好ましくは $50 \sim 400 \text{nm}$ 、更に好ましくは $100 \sim 300 \text{nm}$ である。かかる膜厚が上限値を超えると基板に反りが発生する傾向にあり、下限値未満では導電性が不十分となる傾向にある。

さらに、表面抵抗値としては、 50Ω 以下が好ましく、より好ましくは 30Ω 以下、更に好ましくは 20Ω 以下である。かかる表面抵抗値が上限値を超えると導電性が不足する傾向にある。なお、表面抵抗値の下限としては通常 5Ω である。

【0043】

かくして上記の樹脂成形体、樹脂成形体を用いて得られるガスバリア性フィルム、さらには透明導電性フィルムを用いて、ディスプレイ用のプラスチック基板とすることができる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

尚、例中「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。
各物性の測定方法は以下の通りである。

【0045】

(1) ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量

高速液体クロマトグラフィー(昭和電工社製「Shodex GPC system-11型」)に、カラム:「Shodex GPC KF-806L」(排除限界分子量: 2×10^7 、分離範囲: $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数: 10000 段/本、充填剤材質:スチレンジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径: $10 \mu\text{m}$)の3本直列を用いて、標準ポリスチレン分子量換算による数平均分子量を測定した。

(2) 光線透過率

分光光度計(日本分光工業(株)製、商品名:「Ubest-35」)を用いて 550nm の光線透過率を測定した。

(3) ガラス転移温度

長さ $30 \times$ 幅 $3 (\text{mm})$ の試験片を用いて、セイコー電子社製「TMA120」で、引っ張り法TMA(支点間距離 20mm 、加重 100g 、昇温速度 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ 、窒素フロー $140 \text{ml}/\text{分}$)にて測定した。

【0046】

(4) 線膨張係数

15 cm角の樹脂成形体の中央部と4隅から、長さ30 (mm) × 幅3 (mm) の試験片を5枚切り出し、セイコー電子社製「TMA 120」で、引っ張り法TMA (支点間距離20 mm、加重10 g、昇温速度5 /分、窒素フロー140 ml /分) にて測定した。一旦、25 から150 に昇温して試験片を乾燥し、窒素フローしながら25 に冷却した後、昇温測定を行った。5枚の試験片に関して、下式に従い50 から100 までの線膨張係数を算出し、平均値を求めた。

線膨張係数 (ppm /) = 試験片の伸び (mm) / 20 (mm) / 50 () × 10⁶

(5) 線膨張係数のふれ

上記5枚の試験片の最大値 Rmax、最小値 Rmin、及び平均値 Rave から、下式に従い算出した。

線膨張係数のふれ R (%) = 100 × (Rmax - Rmin) / Rave

(6) 吸水率

JIS K 7209 に準じ、100 mm × 100 mm サイズの試験片を用いて、50 、24 時間乾燥した後、23 、24 時間水浸漬した後の吸水率を測定した。

【0047】

(7) 厚み精度

15 cm角の樹脂成形体の中央部と4隅の5カ所の厚みを測定し、下式に従い算出した。

厚み精度 (%) = 100 × (最大値 - 最小値) / 平均値

(8) リタデーション

オーク社製複屈折測定装置にて25 で測定した。

(9) (メタ) アクリロイル基の反応率

15 cm角の樹脂成形体の中央部と4隅から、長さ50 mm × 幅50 mmの試験片を5枚切り出し、それぞれの試験片を凍結粉碎した後、BRUKER・BIOSPIN社製「AVANCE DPX-400」で、固体NMRプローブを用いて測定した。5枚の試験片の平均値を反応率とした。観測核は13C、回転数は5000 Hz、室温で測定した。重合していない(メタ)アクリロイル基中のカルボニル炭素は高磁場側(166 ppm)に、重合したカルボニル炭素は低磁場側(176 ppm)に検出される。これらのピーク面積比より反応率を算出した。光重合性組成物がペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートを含有する場合は(実施例8)、この化合物のカルボニル炭素が重合前後を問わず171 ppmに検出されるため、その面積を除外して反応率を算出した。

(10) 反応率のふれ

上記5枚の試験片の最大値、最小値、及び平均値から、下式に従い算出した。

反応率のふれ (%) = 100 × (最大値 - 最小値) / 平均値

【0048】

(11) 寸法安定性

150 mm角の樹脂成形体をガラス板2枚にはさみ、25 における1辺(辺A)の長さを工業用顕微鏡(ニコン社製)で正確に測長した。次いで、オープン中で樹脂成形体をガラスごと150 で加熱した、1時間後にガラスごと取り出し、150 における辺Aの長さを工業用顕微鏡(ニコン社製)で正確に測長した。下式より求められる熱膨張率と、樹脂の線膨張係数の差が、5 ppm未満のものを、5 ~ 10 ppmのものを、10 ppmを超えるものを×とした。

熱膨張率 (ppm /) = 樹脂成形体の伸び (mm) / 150 (mm) / 125 () × 10⁶

(12) 酸素透過率

オキシトラン社製の酸素モコン測定器にて、23 、80 % RHの条件下で測定した。

(13) 鉛筆硬度

JIS K - 5600 に準じて測定した。

(14) 撥水性

試験片のコート膜上に水滴を落とし、水との接触角を測定した。

(1 5) 表面抵抗値

三菱化学社製の４端子法抵抗測定器（ロレスターＭＰ）を用いて測定した。

【 0 0 4 9 】

< 実施例 1 >

[イソホロン構造を有する 6 官能ウレタンアクリレート (C 1 - 1) の合成]

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート 5 3 . 3 4 g (0 . 2 4 モル)、ペンタエリスリトールトリアクリレート 1 4 3 . 1 9 g (0 . 4 8 モル)、ハイドロキノンメチルエーテル 0 . 0 2 g、ジブチルスズジラウレート 0 . 0 2 g、メチルエチルケトン 5 0 0 g を仕込み、6 0 で 3 時間反応させ、残存イソシアネート基が 0 . 3 % となった時点で反応を終了し、溶剤を留去してウレタンアクリレート (C 1 - 1) を得た。得られたウレタンアクリレート (C 1 - 1) の数平均分子量は 8 2 0 であった。

【 0 0 5 0 】

[光重合性組成物 [I] の調製]

ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ^{2,6}] デカン = ジメタクリレート (新中村化学社製 D C P) (A) 6 0 部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学社製 A - T M M T) (B) 2 0 部、イソホロン構造を有する 6 官能のウレタンアクリレート (C 1) 2 0 部、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバガイギー社製「I r g a c u r e 1 8 4」) 2 部を、6 0 にて均一になるまで攪拌し、光重合性組成物 [I] を得た。官能基数と分子量は表 1 に示される通りである。

【 0 0 5 1 】

[樹脂成形体の作製]

研磨ガラス板 2 枚を対向させ、厚さ 0 . 2 m m のシリコン板をスペーサーとした成型型に、上記光重合性組成物 (2 3) を注液し、メタルハライドランプを用いて、照度 2 0 0 m W / c m ²、光量 5 J / c m ² で紫外線を照射した。脱型し得られた硬化物を、1 8 0 の真空オーブン中で 2 時間加熱して、幅 1 5 0 m m × 長さ 1 5 0 m m × 厚さ 0 . 2 m m の樹脂成形体を得た。

得られた樹脂成形体の物性を表 2 の通りであった。また、熱膨張率の測定結果も表 2 に示す。線膨張係数と熱膨張率の差異は小さく、寸法安定性に優れた樹脂成形体であることが確認された。

【 0 0 5 2 】

[ガスバリア性フィルムの作製 1]

上記で得られた樹脂成形体の両面に、スパッタ法にて 1 0 0 で厚さ 2 0 0 の酸化珪素膜を成膜し、ガスバリア性フィルム 1 を得た。かかるガスバリア性フィルム 1 の酸素透過率を表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

[ガスバリア性フィルムの作製 2]

ウレタン (メタ) アクリレート系化合物として日本合成化学工業社製「U V 7 6 0 0 B」2 0 部、シランカップリング剤として信越化学製「K B M 5 0 3」2 部、光重合開始剤としてチバガイギー社製「I r g a c u r e 1 8 4」5 部、および溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8 0 部を用いて、ウレタンアクリレート系化合物を含有してなるハードコート剤を調整した。

かかるハードコート剤を、ガスバリア性フィルム 1 の酸化珪素膜の片面にスピンコートした (スピンコート条件 : 5 0 0 r p m、室温)。1 0 0、5 分で溶剤を乾燥した後、メタルハライドランプを用いて 1 J の紫外線を照射して、厚さ 2 μ m のハードコート膜を形成し、ガスバリア性フィルム 2 を得た。得られたガスバリア性フィルム 2 の表面硬度を表 3 に示す。

【 0 0 5 4 】

[ガスバリア性フィルムの作製 3]

フッ素化アルキル基を含有するシランカップリング剤として G E 東芝シリコーン製「X

C 9 8 - B 2 4 7 2」を用いて、ガスバリア性フィルム 1 の酸化珪素膜の両面にディップコートした（ディップコート条件：室温、1 分）。6 0 、9 0 % R H の環境で 1 時間高温高湿処理した後、エタノールで洗浄して、フッ素樹脂のコート膜を形成し、ガスバリア性フィルム 3 を得た。得られたガスバリア性フィルム 3 の接触角を表 3 に示す。なお、コート前の酸化珪素膜の接触角は 8 0 ° であった。

【 0 0 5 5 】

〔透明導電性フィルムの作製〕

ガスバリア性フィルム 2 の酸化珪素膜面（ハードコートの逆面）に、スパッタ法にて厚さ 0 . 2 μ m の I T O 膜を成膜し、透明導電性フィルムを得た。かかる透明導電性フィルムの表面抵抗値を表 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

< 実施例 2 ~ 8、比較例 1 ~ 3 >

表 1 に示される光重合性組成物 [I] を用いて、実施例 1 と同様にして樹脂成形体を得た。得られた樹脂成形体の物性は表 2 と表 3 に示されるとおりであった。更に、実施例 1 と同様にして、ガスバリア性フィルムと透明導電性フィルムを得た。得られたガスバリア性フィルムと透明導電性フィルムの特性は表 4 に示されるとおりであった。

なお、実施例 5 で用いたウレタンアクリレート（C 1 - 2）、実施例 6 で用いたウレタンアクリレート（C 1 - 3）、実施例 7 で用いたウレタンアクリレート（C 1 - 4）は下記の通りである。

【 0 0 5 7 】

〔実施例 5 で用いたウレタンアクリレート（C 1 - 2）：イソホロン構造を有する 2 官能ウレタンアクリレートの合成〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート 5 3 . 3 4 g（0 . 2 4 モル）、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート 5 5 . 7 3 g（0 . 4 8 モル）、ヒドロキノンメチルエーテル 0 . 0 2 g、ジブチルスズジラウレート 0 . 0 2 g、メチルエチルケトン 5 0 0 g を仕込み、6 0 で 3 時間反応させ、残存イソシアネート基が 0 . 3 % となった時点で反応を終了し、溶剤を留去してウレタンアクリレート（C 1 - 2）を得た。得られたウレタンアクリレート（C 1 - 1）の数平均分子量は 4 5 0 であった。

【 0 0 5 8 】

〔実施例 6 で用いたウレタンアクリレート（C 1 - 3）：トリシクロデカン構造を有する 2 官能ウレタンアクリレートの合成〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、滴下漏斗、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、トリシクロデカンジメタノール 2 8 7 . 1 2 g（1 . 4 6 モル）を仕込み、6 0 に昇温後、2 - イソシアナートエチルアクリレート 4 1 2 . 8 8 g（2 . 9 3 モル）、ヒドロキノンメチルエーテル 0 . 0 2 g、ジブチルスズジラウレート 0 . 0 2 g、の混合液を滴下。滴下終了後 6 0 で 3 時間反応させ、残存イソシアネート基が 0 . 3 % となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート（C 1 - 3）を得た。得られたウレタンアクリレート（C 1 - 3）の数平均分子量は 4 8 0 であった。

【 0 0 5 9 】

〔実施例 7 で用いたウレタンアクリレート（C 1 - 4）：ノルボルネン構造を有する 6 官能ウレタンアクリレートの合成〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、ノルボルネンジイソシアネート 5 1 . 3 8 g（0 . 2 5 モル）、ペンタエリスリトールトリアクリレート 1 4 8 . 6 2 g（0 . 5 0 モル）、ヒドロキノンメチルエーテル 0 . 0 2 g、ジブチルスズジラウレート 0 . 0 2 g、メチルエチルケトン 5 0 0 g を仕込み、6 0 で 3 時間反応させ、残存イソシアネート基が 0 . 3 % となった時点で反応を終了し、溶剤を留去してウレタンアクリレート（C 1 - 4）を得た。得られたウレタンアクリレート（C 1 - 4）の数平均分子量は 8 0 0 であった。

【 0 0 6 0 】

< 比較例 4 >

表 1 に示される光重合性組成物を用いて、実施例 1 と同様にして成形しようとしたが、厚さ 200 μm のフィルムは割れて成形できなかった。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

(光重合性組成物)

	成分 (A)		成分 (B)		成分 (C)		成分 (D)
	脂環骨格 2 官能 (メタ) アクリレート系化合物 (配合量)	脂環族 4 官能 (メタ) アクリレート系化合物 (配合量)	多官能ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (C1) (配合量)	脂環骨格単官能 (メタ) アクリレート系化合物 (C2) (配合量)			
実施例 1	DCP (60部)	A-TMMT (10部)	C1-1 (30部)	—	IRG (2部)		
実施例 2	DCP (60部)	A-TMMT (20部)	C1-1 (20部)	—	IRG (2部)		
実施例 3	DCP (60部)	A-TMMT (30部)	C1-1 (10部)	—	IRG (2部)		
実施例 4	DCP (50部)	A-TMMT (30部)	C1-1 (20部)	—	IRG (2部)		
実施例 5	DCP (60部)	A-TMMT (20部)	C1-2 (20部)	—	IRG (2部)		
実施例 6	DCP (60部)	A-TMMT (20部)	C1-3 (20部)	—	IRG (2部)		
実施例 7	DCP (60部)	A-TMMT (20部)	C1-4 (20部)	—	IRG (2部)		
実施例 8	DCP (60部)	A-TMMT (20部)	—	トリシクロデシルアクリ レート (20部)	IRG (2部)		
比較例 1	DCP (100部)	—	—	—	IRG (2部)		
比較例 2	DCP (60部)	A-TMMT (40部)	—	—	IRG (2部)		
比較例 3	脂環族 2 官能メタクリレート ：ヘキサジオール＝ジメタ クリレート (60部)	脂環族 4 官能メタクリレート ：ペンタエリスリトールデト ラメタリレート (40部)	—	—	IRG (2部)		
比較例 4	—	脂環族 4 官能メタクリレート ：ペンタエリスリトールデト ラメタリレート (100部)	—	—	IRG (2部)		

注) DCP：ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン＝ジメタクリレート (新中村化学社製DCP)

A-TMMT：ペンタエリスリトールテトラアクリレート (新中村化学社製A-TMMT)

IRG：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル (チバガイギー社製「Irgacure184」)

【 0 0 6 2 】

【 表 2 】

(樹脂成形体の性能)

	光線透過率 (%)	ガラス転移温度 (°C)	線膨張係数 (p p m / °C)	線膨張係数のふれ (%)	吸水率 (%)	厚み精度 (%)	リタデーション (nm)	反応率 (%)	反応率のふれ (%)	熱膨張率 (p p m / °C)	寸法安定性
実施例 1	92	300	55	3	0.6	5	0.3	89	2	53	○
実施例 2	92	300	45	4	0.7	10	0.4	87	1	44	○
実施例 3	92	300	40	5	0.8	15	0.5	85	3	38	○
実施例 4	92	300	45	4	1.0	10	0.5	80	3	39	△
実施例 5	92	300	50	4	0.6	10	0.4	90	2	52	○
実施例 6	92	300	50	5	0.5	10	0.4	90	2	54	○
実施例 7	92	300	43	5	0.6	10	0.4	88	3	41	○
実施例 8	92	300	50	3	0.4	10	0.4	91	1	51	○
比較例 1	92	250	70	15	0.4	25	0.7	83	4	59	×
比較例 2	92	300	40	15	1.5	15	0.5	76	5	52	×
比較例 3	92	250	45	21	2.0	20	2.1	78	6	33	×
比較例 4	樹脂成形体を得ることができなかった										

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

【表 3】

(ガスバリア性フィルム1～3及び透明導電性フィルムの性能)

	ガスバリア性フィルム1	ガスバリア性フィルム2	ガスバリア性フィルム3	透明導電性フィルム
	酸素透過率 (cc/day・atm・m ²)	鉛筆硬度	接触角 (°)	表面抵抗値 (Ω/□)
実施例1	0.3	5H	110	25
実施例2	0.2	5H	110	20
実施例3	0.2	5H	110	15
実施例4	0.5	5H	110	30
実施例5	0.3	5H	110	25
実施例6	0.3	5H	110	25
実施例7	0.1	5H	110	20
実施例8	0.1	5H	110	15
比較例1	0.7	4H	110	35
比較例2	1.2	4H	110	45
比較例3	1.8	5H	110	55
比較例4	—	—	—	—

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 4 】

本発明の樹脂成形体は、様々な光学材料、電子材料に有利に利用できる。例えば、液晶

10

20

30

40

50

基板、有機／無機ＥＬ用基板、電子ペーパー用基板、導光板、位相差板、タッチパネル等、各種ディスプレイ用部材、光カード、光ディスク基板、光ディスク用フィルムなどの記憶・記録用途、薄膜電池基板、太陽電池基板などのエネルギー用途、光導波路などの光通信用途、更には機能性フィルム・シート、反射防止膜、光学多層膜等各種光学フィルム・シート・コーティング用途に利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 野村 文恵

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 研究開発本部 中央研究所内

(72)発明者 前田 誠二

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社 研究開発本部 中央研究所内

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開2002-080615(JP,A)

特開2003-213067(JP,A)

国際公開第2004/085501(WO,A1)

特開2005-280261(JP,A)

特開2001-113648(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00-5/02, 5/12-5/22

C08L1/00-101/16

C08F220/00-220/18

C08F290/00-290/06