

(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
2017年11月16日(16.11.2017)



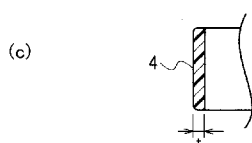
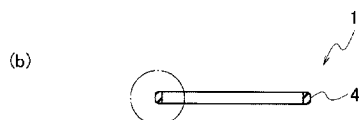
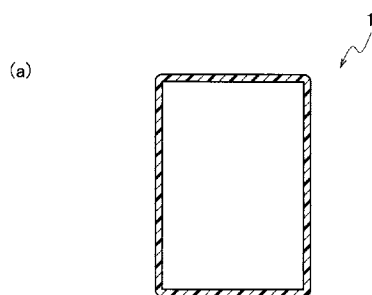
(10) 国際公開番号

WO 2017/195752 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 17/32 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017463
- (22) 国際出願日: 2017年5月9日(09.05.2017)
- (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 2016-093775 2016年5月9日(09.05.2016) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高木 俊輔 (TAKAGI Shunsuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, PHOTOCURABLE COATING, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物、光硬化性塗料、及び硬化物



(57) Abstract: An embodiment of the present invention relates to a photocurable resin composition that is used to protect at least a portion of an end of a glass substrate and has a viscosity of 0.4 to 20 Pa·s.

(57) 要約: 一実施形態は、ガラス基材の端部の少なくとも一部を保護するために用いられ、粘度が0.4～20 Pa·sである、光硬化性樹脂組成物に関する。



DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 光硬化性樹脂組成物、光硬化性塗料、及び硬化物
技術分野

[0001] 本開示は、光硬化性樹脂組成物、光硬化性塗料、硬化物、ガラス基材、表示装置、携帯端末、硬化物の製造方法、及び保護されたガラス基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、タブレット等の携帯端末では、大画面化と、軽量化を目的とした薄型化とが進んでいる。それに伴い、使用されるカバーガラスも薄型化が進んでいる。そのため、カバーガラスには強度の高い化学強化ガラスが広く採用されている。カバーガラスは、製造工程中の接触又は衝撃により端部にクラックが発生する場合がある。化学強化ガラスでは、クラックにより著しく強度が低下する傾向がある。

[0003] また、最近では携帯端末の筐体に対し、カバーガラスが浮き出たデザインが流行している。カバーガラスが浮き出ることによって端部が直接外部との接触又は外部からの衝撃にさらされるようになり、クラックが発生し易くなる。そこで端部に設けることで接触又は衝撃からカバーガラスを保護し、クラックの発生を防止する保護膜が必要とされている（例えば、特許文献1及び2参照）。保護膜は、例えば、液状の光硬化性塗料をカバーガラスの端部に塗布することによって形成される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-111688号公報

特許文献2：特表2012-527399号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、近年、保護膜を設けたカバーガラスであっても、クラック

が発生する場合がみられるようになった。そこで、本開示は、優れた保護効果を有する光硬化性樹脂組成物、光硬化性塗料、及び硬化物を提供する。また、本開示は、耐久性に優れたガラス基材、並びにこれを備えた表示素子及び携帯端末を提供する。さらに、本開示は、前記硬化物及び前記ガラス基材を、効率よく製造するための製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明には様々な実施形態が含まれる。実施形態の例を以下に列挙する。本発明は以下の実施形態に限定されない。
- [0007] 一実施形態は、ガラス基材の端部の少なくとも一部を保護するために用いられ、粘度が $0.4 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、光硬化性樹脂組成物に関する。
- [0008] 前記光硬化性樹脂組成物は、着色剤を含有してもよい。
- [0009] また、他の実施形態は、前記光硬化性樹脂組成物を用いた、光硬化性塗料に関する。
- [0010] 他の実施形態は、前記光硬化性樹脂組成物又は前記光硬化性塗料を硬化させてなる、硬化物に関する。
- [0011] 他の実施形態は、前記硬化物により端部の少なくとも一部が保護された、ガラス基材に関する。
- [0012] 他の実施形態は、前記ガラス基材を備えた、表示装置又は携帯端末に関する。
- [0013] さらに、他の実施形態は、前記光硬化性樹脂組成物又は前記光硬化性塗料を、光照射により硬化させる工程を含む、硬化物の製造方法に関する。
- [0014] 他の実施形態は、前記光硬化性樹脂組成物又は前記光硬化性塗料を、ガラス基材の端部の少なくとも一部に塗布し、塗布膜を形成する工程、及び、前記塗布膜を、光照射により硬化させ、保護膜を形成する工程を含む、保護されたガラス基材の製造方法に関する。
- [0015] 本願の開示は、2016年5月9日に出願された特願2016-093775号に記載の主題と関連しており、その全ての開示内容は引用によりここに援用される。

発明の効果

[0016] 本開示によれば、優れた保護効果を有する光硬化性樹脂組成物、光硬化性塗料、及び硬化物が提供される。また、本開示によれば、耐久性に優れたガラス基材、並びにこれを備えた表示素子及び携帯端末が提供される。さらに、本開示によれば、前記硬化物及び前記ガラス基材を、効率よく製造するための製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1 (a) は、一実施形態のガラス基材の一例を示す平面模式図であり、図1 (b) は、一実施形態のガラス基材の一例を示す断面模式図である。
[図2]図2 (a) は、側面に硬化物が設けられた一実施形態のガラス基材の一例を示す平面模式図であり、図2 (b) 及び (c) は、側面に硬化物が設けられた一実施形態のガラス基材の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の実施形態について説明する。本発明は以下の実施形態に限定されない。

発明者は、ガラス基材の薄型化に伴い、保護膜を設ける部分が狭小化しており、十分な保護効果を発揮できる保護膜の形成が困難になっていること、また、特定の光硬化性樹脂組成物を用いることにより、狭小部であっても優れた保護効果を有する保護膜を形成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0019] <光硬化性樹脂組成物>

一実施形態によれば、光硬化性樹脂組成物は、ガラス基材の端部の少なくとも一部を保護するために用いられ、粘度が $0.4 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である組成物である。この光硬化性樹脂組成物は、ガラス基材の端部への適用が容易であることから、ガラス基材を保護するための材料として好ましく用いることができる。

[0020] 発明者は、従来の光硬化性樹脂組成物によって十分な保護効果が得られない原因の一つが、保護膜の形成不良にあると考えた。通常、保護膜は、ガラ

ス基材の端部に液状の光硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化させることによって形成される。塗布方法及び／又は硬化方法に応じて程度は異なるが、一般的には、いずれの方法においても、塗布工程の終了時点と硬化工程の開始時点との間には時間差が生じる。つまり、塗布工程の終了から硬化工程の開始までには時間が経過する。そのため、塗布された液状の光硬化性樹脂組成物の形状を硬化後にまで保つことができず、保護膜が十分な保護効果を奏する形状に形成されないことがあり、その結果、ガラス基材にクラックが発生すると考えた。そこで、一実施形態によれば、光硬化性樹脂組成物は、薄型化したガラス基材の端部等の狭小部に対しても、良好な形状で形成することができる組成物として提供されるものである。

[0021] すなわち、光硬化性樹脂組成物が低粘度であると、塗布工程と硬化工程との間に光硬化性樹脂組成物の流れ出しが発生し、硬化物（保護膜）を良好な形状で形成できず、保護性能が劣ることになる。一方で、塗布工程では、光硬化性樹脂組成物が高粘度であると塗布が困難となり、やはり保護膜を良好な形状で得ることができない。一実施形態によれば、光硬化性樹脂組成物では、液状粘度を特定の範囲にすることによって、優れた保護効果を有する保護膜の形成が可能となる。また、液状粘度を特定の範囲にすることによって、作業性も向上し、ガラス基材の生産性向上に繋がる。

[0022] 光硬化性樹脂組成物の塗布方法としては、ポッティング法、ディッピング法、スプレー法、ロールコート法等が挙げられる。塗布に、シリンジ式ディスペンサー、ジェット式ディスペンサー等のディスペンサーを用いてもよい。光硬化性樹脂組成物の塗布方法は、ガラス基材に液状の光硬化性樹脂組成物を直接塗布する方法であることが好ましい。ディスペンサーを用いる方法は、効率よくガラス基材を保護できる好ましい方法である。

[0023] 光硬化性樹脂組成物の硬化には、紫外線が好ましく用いられる。使用される光源は、特に限定されず、例えば、LEDランプ、水銀ランプ（低圧、高圧、超高圧等）、メタルハライドランプ、エキシマランプ、キセノンランプ等が挙げられ、好ましくは、LEDランプ、水銀ランプ、メタルハイドラ

ンプ等である。

[0024] 通常は、いずれの塗布方法及び／又は硬化方法を使用する場合であっても、塗布された光硬化性樹脂組成物を硬化工程に投入するまでには時間を要する。この光硬化性樹脂組成物は、様々な塗布方法及び硬化方法において、優れた保護効果を奏する。

[0025] 光硬化性樹脂組成物の粘度は $0.4 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。 0.4 Pa 未満であると、塗布後に光硬化性樹脂組成物の流れ出しが発生し、光硬化性樹脂組成物が良好な形状を保つことができない。また、保護膜の膜厚が不十分となる。 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えると、塗布が困難となる。また、引き、目詰まり等が発生し、作業性が低下する。光硬化性樹脂組成物の粘度は、良好な保護効果を得る観点から、好ましくは $0.7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、より好ましくは $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、更に好ましくは $1.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、特に好ましくは $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。また、光硬化性樹脂組成物の粘度は、良好な保護効果を得る観点から、好ましくは $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、より好ましくは $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更に好ましくは $3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、特に好ましくは $2.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

[0026] 光硬化性樹脂組成物の粘度は、単一円筒型回転粘度計（B型粘度計）を使用して測定できる。単一円筒型回転粘度計として、東機産業株式会社製の「TVB-10形粘度計」が挙げられる。

[0027] 一実施形態において、光硬化性樹脂組成物は、好ましくは、（A）重合性不飽和基を有する単量体と、（B）アクリル系化合物とを含有する。光硬化性樹脂組成物は、（C）リン酸化合物、（D）光重合開始剤、及び／又は（E）着色剤等の任意成分を含有してもよい。光硬化性樹脂組成物は、これらの各成分を、それぞれ1種のみ含有しても、又は、2種以上含有してもよい。光硬化性樹脂組成物は、溶媒を含有してもよいが、良好な保護効果を得るという観点から、溶媒を含有しなくてもよい。

[0028] 光硬化性樹脂組成物の粘度は、例えば、各成分の含有量を変化させることによって調整できる。粘度を高くしたい場合には、（A）単量体の含有量を

小さくし、(B) アクリル系化合物の含有量を大きくすればよい。これに対し、粘度を低くしたい場合には、(B) アクリル系化合物の含有量を小さくし、(A) 単量体の含有量を大きくすればよい。

[0029] 以下、各成分について説明する。

((A) 重合性不飽和基を有する単量体)

(A) 単量体が有する重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基（エチニル基）、エチニル基、アリル基、(メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリロイルオキシ基、(メタ) アクリロイルアミノ基等の炭素－炭素二重結合を有する基が挙げられる。(A) 単量体は、好ましくは(メタ) アクリロイルオキシ基又は(メタ) アクリロイルアミノ基を有する。(A) 単量体は、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1個有する。

[0030] (A) 単量体の例として、(メタ) アクリロイル基を有する化合物、(メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物、(メタ) アクリロイルアミノ基を有する化合物等が挙げられる。これらの化合物は、保護効果を高める観点から好ましく用いられる。(A) 単量体が「(メタ) アクリロイル基を有する化合物を含む」という場合、アクリロイル基を有する化合物及びメタクリロイル基を有する化合物の少なくともいずれか一方を含むことを意味する。

「(メタ)」の語に関し、(メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物及び(メタ) アクリロイルアミノ基を有する化合物においても、同様に少なくとも一方を含むことを意味する。

[0031] (A) 単量体の例として、(A-1) (メタ) アクリル酸エステル系単量体、(A-2) (メタ) アクリルアミド系単量体等が挙げられる。(A) 単量体が「(メタ) アクリル酸エステルを含む」という場合、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの少なくともいずれか一方を含むことを意味する。「(メタ) アクリルアミド」についても同様である。(A) 単量体としては、後述する(B) アクリル系化合物及び(C) リン酸化合物とは異なる化合物が使用される。「(メタ)」の語に関し、(B) アクリル系化合物及び(C) リン酸化合物においても、同様に少なくとも一方を含むことを意

味する。

[0032] 1官能の(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-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、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)スクシネート、(メタ)アクリル酸とグリシジルエステル(例えば、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製の「カーデュラーE-10」)との反応物等の脂肪族(メタ)アクリレート;シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)テトラヒドロフタレート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ヘキサヒドロフタレート等の脂環式(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0033] 2官能の(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、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ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（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、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（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、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート、エトキシ化2-メチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート；シクロヘキサジオールジメタノール（メタ）アクリレート、エトキシ化シクロヘキサジオールジメタノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化シクロヘキサジオールジメタノール（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化シクロヘキサジオールジメタノール（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート、エトキシ化トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート、エトキシ化水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化水添ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化水添ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化水添ビス

スフェノールFジ（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0034] 3官能以上の（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（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、エトキシ化ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0035] （A-1）単量体として、アクリル系化合物、着色剤等の他の成分との相溶性、また、硬化時の硬度特性等の観点から、好ましくは1官能の（メタ）アクリル酸エステル系単量体、より好ましくは1官能の脂環式（メタ）アクリレート、更に好ましくはイソボルニル（メタ）アクリレートが用いられる。

[0036] （メタ）アクリルアミド系単量体としては、（メタ）アクリルアミド、メチル（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、n-プロピル（メタ）アクリルアミド、ジ-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、n-ブチル（メタ）アクリルアミド、ジ-n-ブチル（メタ）アクリルアミド、イソブチル（メタ）アクリルアミド、ジイソブチル（メタ）アクリルアミド、

ミド、*tert*-ブチル（メタ）アクリルアミド、ジ-*tert*-ブチル（メタ）アクリルアミド、*n*-ペンチル（メタ）アクリルアミド、ジ-*n*-ペンチル（メタ）アクリルアミド、*n*-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、ジ-*n*-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、ジシクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

[0037] (A-2) 単量体として、アクリル系化合物、着色剤等の他の成分との相溶性、また、硬化時の硬度特性等の観点から、好ましくは（メタ）アクリロイルモルホリンが用いられる。

[0038] (A) 単量体は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。アクリル系化合物、着色剤等の他の成分との相溶性、また、硬化時の硬度特性等の観点から、(A) 単量体は2種以上を組み合わせる用いることが好ましく、(A-1) 単量体と(A-2) 単量体とを組み合わせる用いることがより好ましく、(A-1) 単量体として1官能の（メタ）アクリル酸エステル系単量体と(A-2) 単量体とを組み合わせる用いることが更に好ましい。

[0039] (A) 単量体の含有量は、粘度特性、アクリル系化合物、着色剤等の他の成分との相溶性、ハンドリング性、生産性、硬化時の硬度特性等の観点から、光硬化性樹脂組成物の全質量を基準として、20質量%以上が好ましく、25質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましい。また、(A) 単量体の含有量は、同様の観点から、光硬化性樹脂組成物の全質量を基準として、50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。

[0040] (A-1) 単量体と(A-2) 単量体とを併用する場合、(A-1) 単量体に対する(A-2) 単量体の割合（質量比）は、好ましくは0.02以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.08以上である。また、(A-1) 単量体に対する(A-2) 単量体の割合（質量比）は、好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下、更に好ましくは0.15以下

である。

[0041] ((B) アクリル系化合物)

(B) アクリル系化合物は、(メタ) アクリロイル基又は(メタ) アクリロイルオキシ基を少なくとも1個有する化合物である。例えば、ウレタン結合を有する(メタ) アクリレート化合物を例示できる。(B) アクリル系化合物としては、後述する(C) リン酸化合物とは異なる化合物が使用される。ウレタン結合を有する(メタ) アクリレート化合物は、保護効果を高める観点から好ましく用いられる。

[0042] ウレタン結合を有する(メタ) アクリレート化合物として、例えば、 β 位にOH基を有する(メタ) アクリル酸系モノマーとイソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との反応物、トリス((メタ) アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ) アクリレート、PO変性ウレタンジ(メタ) アクリレート、EO及びPO変性ウレタンジ(メタ) アクリレート、カルボキシル基含有ウレタン(メタ) アクリレート等が挙げられる。また、ウレタン結合を有する(メタ) アクリレート化合物としてウレタンオリゴマーも好ましく用いられる。

[0043] (B) アクリル系化合物の重量平均分子量は、粘度特性、単量体、着色剤等の他の成分との相溶性、ハンドリング性、生産性、硬化時の硬度特性等の観点から、好ましくは800以上、より好ましくは2,000以上、更に好ましくは4,000以上である。また、(B) アクリル系化合物の重量平均分子量は、同様の観点から、好ましくは10,000以下、より好ましくは9,000以下、更に好ましくは7,000以下である。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)により測定し、標準ポリスチレン換算した値を使用する。

[0044] 市販品として、例えば、共栄社化学株式会社製の「UA-306H」、「UA-306T」、「UA-306I」；根上工業株式会社製の「アートレ

ジン UN-904」、「アートレジン UN-6060S」；大阪有機化学工業株式会社製の「ビスコート#700HV」；日本化薬株式会社製の「KAYARAD DPHA-40H」、「KAYARAD UX-5000」などが挙げられる。

[0045] (B) アクリル系化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0046] (B) アクリル系化合物の含有量は、粘度特性、単量体、着色剤等の他の成分との相溶性、ハンドリング性、生産性、硬化時の硬度特性等の観点から、光硬化性樹脂組成物の全質量を基準として、35質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましい。また、(B) アクリル系化合物の含有量は、同様の観点から、光硬化性樹脂組成物の全質量を基準として、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましい。

[0047] ((C) リン酸化合物)

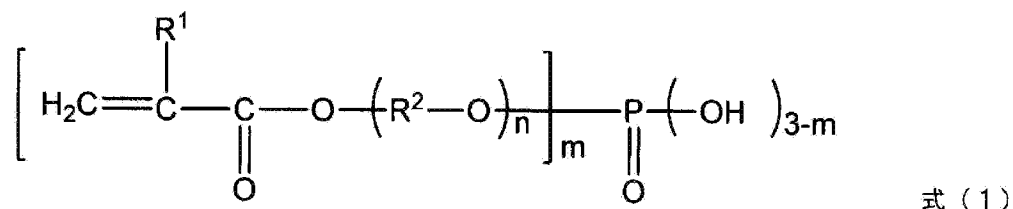
(C) リン酸化合物は、リン酸基及びリン酸エステル基から選択されるいずれか少なくとも1種と、少なくとも1種の重合性不飽和基とを有する化合物である。(C) リン酸化合物が有する重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基(エテニル基)、エチニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミノ基等の炭素-炭素二重結合を有する基が挙げられる。(C) リン酸化合物は、好ましくは(メタ)アクリロイルオキシ基を有する。

(C) リン酸化合物は、エチレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート及び/又はプロピレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレートであることが好ましく、エチレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレートであることがより好ましい。

[0048] (C) リン酸化合物の例として、アシッドホスホオキシエチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシブチル(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシペンチ

ル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート等の下記式（１）で表される化合物が挙げられる。

[0049] [化1]



[0050] 式中、 R^1 は水素又はメチル基を、 R^2 は直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を、 n は１以上の数を、 m は１～３の数を表す。アルキル基の炭素数は、好ましくは１～１２、より好ましくは１～９、更に好ましくは１～６である。 n は、好ましくは１～１２、より好ましくは１～６、更に好ましくは１～３である。 m は、好ましくは１～２である。

[0051] また、（Ｃ）リン酸化合物の例として、３－クロロ－２－アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、フェニル（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、ジフェニル（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシ－３－ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシ－３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルアシッドホスフェート、アリルアルコールアシッドホスフェート等が挙げられる。

[0052] さらに、（Ｃ）リン酸化合物は、これらのモノメタノールアミン塩、モノエタノールアミン塩等の塩であってもよい。

[0053] （Ｃ）リン酸化合物は、好ましくは式（１）で表される化合物であり、より好ましくは式（１）において、 R^1 がメチル基、 R^2 がジメチレン基又はペンタメチレン基であり、 n が１～２であり、 m が１～２である化合物であり、更に好ましくは式（１）において、 R^1 がメチル基、 R^2 がジメチレン基で

あり、nが1～2であり、mが1～2である化合物である。

[0054] (C) リン酸化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0055] (C) リン酸化合物の含有量は、ガラス基材への良好な密着性を得る観点から、(A) 単量体及び(B) アクリル系化合物の合計100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましく、0.3質量部以上が更に好ましい。また、(C) リン酸化合物の含有量は、光硬化性樹脂組成物の安定性を保つ観点から、(A) 単量体及び(B) アクリル系化合物の合計100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましく、3質量部以下が更に好ましい。

[0056] ((D) 光重合開始剤)

(D) 光重合開始剤には、増感剤と呼ばれるものも包含される。(D) 光重合開始剤の具体例としては、アクリジン；分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物；ベンゾフェノン；N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）等のN, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン；2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1、(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルメタノン等の芳香族ケトン；アルキルアントラキノン等のキノン類；ベンゾイルアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン；アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；N-フェニルグリシン；N

ーフェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物；オニウム塩などが挙げられる。樹脂組成物の深部硬化性と表面硬化性のバランスの観点から、芳香族ケトンが好ましく用いられる。

[0057] (D) 光重合開始剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0058] (D) 光重合開始剤の含有量は、光硬化性樹脂組成物の表面を十分に硬化させ、硬化物のタックを抑える観点から、(A) 単量体及び(B) アクリル系化合物の合計100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましく、5質量部以上が更に好ましい。また、(D) 光重合開始剤の含有量は、深部までの十分な硬化性、密着性等を得る観点から、(A) 単量体及び(B) アクリル系化合物の合計100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、12質量部以下が更に好ましい。

[0059] ((E) 着色剤)

(E) 着色剤としては、硬化に用いられる光に対する吸収が小さい着色剤を使用する。(E) 着色剤として、染料及び顔料が挙げられるが、均一な光硬化性樹脂組成物を得る観点からは、好ましくは染料が用いられ、より好ましくは、(A) 単量体に溶解する染料が用いられる。

[0060] 染料が(A) 単量体に溶解することは以下の方法により確認できる。

50 mL ビーカーに、(A) 単量体10 mL (温度25℃) を加え、さらに、染料10 mg (固形分質量) を加え、ガラス棒を用いて1分間、攪拌する。攪拌後、目視で、染料の固形物が確認できない場合、当該染料は、(A) 単量体に溶解するものと判断する。

[0061] 一実施形態において、(E) 着色剤として、硬化のために照射される光のピーク波長の透過率（以下、「照射光透過率」ともいう。）が、可視光の平均透過率（以下、「可視光透過率」ともいう。）よりも10%以上高い着色剤を用いる。より好ましくは20%以上であり、更に好ましくは30%以上であり、特に好ましくは40%以上である。上限は特に限定されず、両者の

差は大きい方が好ましい。１０％以上である場合、端部の保護と遮光性とを良好な状態で両立できる。

[0062] また、一実施形態において、（Ｅ）着色剤として、照射光透過率が６０％以上であり、かつ、可視光透過率が５０％以下である着色剤を用いる。照射光透過率は、より好ましくは６５％以上であり、更に好ましくは７０％以上である。可視光透過率は、より好ましくは４５％以下であり、更に好ましくは４０％以下である。照射光透過率が６０％以上、かつ、可視光透過率が５０％以下である場合、端部の保護と遮光性とを良好な状態で両立できる。

[0063] 硬化のために照射される光のピーク波長とは、硬化時、光硬化性樹脂組成物に照射される光について、強度が最大であるところの波長をいう。光源としてＬＥＤランプを用いる場合、ピーク波長は、例えば、３６５ｎｍ、３８５ｎｍ等である。

[0064] 一実施形態において、（Ｅ）着色剤として、波長３６５ｎｍの光の透過率が、可視光透過率よりも１０％以上高い着色剤を用いる。より好ましくは２０％以上であり、更に好ましくは３０％以上であり、特に好ましくは４０％以上である。上限は特に限定されず、両者の差は大きい方が好ましい。１０％以上である場合、端部の保護と遮光性とを良好な状態で両立できる。

[0065] また、一実施形態において、（Ｅ）着色剤として、波長３６５ｎｍの光の透過率が６０％以上であり、かつ、可視光透過率が５０％以下である着色剤を用いる。波長３６５ｎｍの光の透過率は、より好ましくは６５％以上であり、更に好ましくは７０％以上である。可視光透過率は、より好ましくは４５％以下であり、更に好ましくは４０％以下である。波長３６５ｎｍの光の透過率が６０％以上、かつ、可視光透過率が５０％以下である場合、端部の保護と遮光性とを良好な状態で両立できる。

[0066] （Ｅ）着色剤の照射光透過率は、以下の方法により測定できる。

（Ｅ）着色剤が溶解することが確認されている溶媒１００質量部に対し、（Ｅ）着色剤０．１質量部を添加し、着色剤溶液を得る。得られた着色剤溶液を用い、可視紫外分光光度計（例えば、株式会社島津製作所製「ＵＶ－

2400PC」)にて、硬化のために照射される光のピーク波長における透過率を測定する。分解波長は1nmとし、300~780nmの範囲にて測定する。

(E) 着色剤が溶媒に溶解することは、上記の「染料が(A)単量体に溶解すること」と同じ方法によって確認できる。

(E) 着色剤の波長365nmの光の透過率も、照射光透過率と同様の方法により測定できる。

[0067] 可視光の平均透過率とは、波長400~700nmの光の平均透過率をいう。可視光の平均透過率は、以下の方法により測定できる。

前記と同様に調製した着色剤溶液を用い、分光測色計(例えば、株式会社コニカミノルタ製「CM-3700A」)にて400~700nmの波長範囲について1nm毎に透過率を測定する。得られた各値の平均値を求め、平均透過率とする。

[0068] (E) 着色剤の色相に特に制限はない。様々な色相を持つ着色剤を用いることによって、ベゼルの色相に合わせた光硬化性樹脂組成物の調製が可能である。(E) 着色剤を含有する光硬化性樹脂組成物によって、デザイン性に優れた表示装置及び携帯端末を製造することができる。例えば、黒色染料等の黒色の着色剤が用いられる。

[0069] (E) 着色剤としては、例えば、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオディン・グリーン、ジアゾイエロー、アニリンブラック、ペリレンブラック等が挙げられる。

[0070] 市販品として、例えば、オリエント化学工業株式会社製「elix Black 850」等が挙げられる。「elix Black 850」は、波長365nmの光の透過率が可視光の平均透過率よりも10%以上高く、また、波長365nmの光の透過率が60%以上であり、かつ、可視光透過率が50%以下である着色剤である。

[0071] (E) 着色剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0072] (E) 着色剤の含有量は、可視光を遮光する効果を得る観点から、(A) 単量体及び(B) アクリル系化合物の合計 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、0.3 質量部以上がより好ましく、0.5 質量部以上が更に好ましい。また、(E) 着色剤の含有量は、光硬化性樹脂組成物の硬化性の観点、特に、深部を十分に硬化させる観点から、(A) 単量体及び(B) アクリル系化合物の合計 100 質量部に対して、10 質量部以下が好ましく、5 質量部以下がより好ましく、3 質量部以下が更に好ましい。

[0073] (添加剤)

光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて様々な添加剤を含有してもよい。添加剤として、例えば、カップリング剤等の密着性向上剤、重合禁止剤、光安定剤、消泡剤、フィラー、酸化防止剤、連鎖移動剤、チキソトロピー付与剤、可塑剤、難燃剤、離型剤、界面活性剤、滑剤、帯電防止剤などが挙げられる。これらの添加剤として、公知の添加剤を使用できる。添加剤は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0074] カップリング剤としては、例えば、チタネート系カップリング剤、シラン系カップリング剤等を用いることができる。チタネート系カップリング剤として、少なくとも炭素数 1～60 のアルキレート基を有するチタネート系カップリング剤、アルキルホスファイト基を有するチタネート系カップリング剤、アルキルホスフェート基を有するチタネート系カップリング剤、アルキルパイロホスフェート基を有するチタネート系カップリング剤等が挙げられる。

[0075] シラン系カップリング剤として、アミノ系シランカップリング剤、ウレイド系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤、メタクリル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、イソシアネート系シランカップリング剤等が挙げられる。

[0076] 重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert

t-ブチル-4-メチルフェノール、ピロガロール等のキノン類などが挙げられる。

消泡剤としては、シリコン系オイル、フッ素系オイル、ポリカルボン酸系ポリマー等が挙げられる。

[0077] (製造方法)

一実施形態によれば、光硬化性樹脂組成物は、(A)単量体及び(B)アクリル系化合物、並びに、必要に応じて(C)リン酸化合物、(D)光重合開始剤、(E)着色剤、及び／又は添加剤を、攪拌により混合することによって製造できる。攪拌は、攪拌子、攪拌羽根等を用いた公知の方法により行えばよい。攪拌時の温度は、(E)着色剤を十分に溶解させることが可能な温度であることが好ましく、例えば、60～90℃とできる。

[0078] <光硬化性塗料>

一実施形態は、前記光硬化性樹脂組成物を用いた光硬化性塗料に関する。光硬化性塗料は、少なくとも(A)単量体及び(B)アクリル系化合物を含有し、必要に応じて(C)リン酸化合物、(D)光重合開始剤、(E)着色剤、及び／又は添加剤を含有してもよい。光硬化性塗料は、溶媒を含有してもよいが、良好な保護効果を得るという観点から、溶媒を含有しなくてもよい。光硬化性塗料が遮光性能を備えている場合は、遮光用塗料として好ましく用いることができる。

[0079] <硬化物及びその製造方法>

一実施形態は、前記光硬化性樹脂組成物の硬化物又は前記光硬化性塗料を硬化させてなる硬化物に関する。硬化物は、前記光硬化性樹脂組成物又は前記光硬化性塗料を硬化させて得られる。硬化物は、ガラス基材の端部の少なくとも一部に設けられ、ガラス基材を保護する保護膜として用いることができる。

[0080] 硬化物は、前記光硬化性樹脂組成物又は前記光硬化性塗料を、光照射により硬化させる工程を含む製造方法によって得ることができる。光照射には、上述の光源を使用できる。光照射には、紫外線が好ましく用いられる。紫外

線の波長は特に限定されないが、例えば365nmである。

[0081] <ガラス基材及びその製造方法>

一実施形態は、端部の少なくとも一部が、前記硬化物により保護されたガラス基材に関する。ガラス基材の材質は特に限定されない。ガラスとしては、無アルカリガラス、低アルカリガラス、アルカリガラス、石英ガラスなどが挙げられる。イオン交換法により、化学強化されたガラス基材であってもよい。

[0082] ガラス基材のサイズ及び厚さも特に限定されず、用途に応じて、適宜定めることができる。例えば、前記光硬化性樹脂組成物は、厚さが1mm以下、好ましくは0.8mm以下、より好ましくは0.7mm以下のガラス基材に適している。また、下限は特に限定されないが、例えば、前記光硬化性樹脂組成物は、厚さが0.2mm以上、好ましくは0.3mm以上、より好ましくは0.4mm以上のガラス基材に適している。

[0083] 一例を挙げると、ガラス基材を携帯電話に用いる場合、サイズは約60mm×120mmであり、厚さは約0.55mmである。

[0084] ガラス基材の端部とは、ガラス基材の少なくとも側面を含む部分をいい、ガラス基材の側面のみならず、ガラス基材の一方又は両方の面の縁を含む部分であってもよい。図1(a)にガラス基材の平面模式図を、図1(b)にガラス基材の断面模式図を示す。図1(a)及び(b)中、1がガラス基材を、2がガラス基材の側面を、3がガラス基材の端部を示す。

[0085] 図2に、側面に硬化物が設けられたガラス基材を示す。4が硬化物である。硬化物4の厚さは均一であっても不均一であってもよく、硬化物4の最大厚さtも特に限定されない。例えば、前記光硬化性樹脂組成物は、最大厚さtが150μm以上、好ましくは200μm以上、より好ましくは100μm以上の硬化物に適している。また、例えば、前記光硬化性樹脂組成物は、最大厚さtが600μm以下、好ましくは500μm以下、より好ましくは400μm以下の硬化物に適している。

[0086] 一例を挙げると、ガラス基材を携帯電話に用いる場合、硬化物4の最大厚

さ t は、300～400 μ m である。硬化物は、ガラス基材の端部の全部に設けられても、一部に設けられてもよい。

[0087] 保護されたガラス基材は、前記光硬化性樹脂組成物又は光硬化性塗料を、ガラス基材の端部の少なくとも一部に塗布し、塗布膜を形成する工程、及び、前記塗布膜を、光照射により硬化させ、保護膜を形成する工程を含む製造方法によって得ることができる。塗布には上述の塗布方法を使用でき、光照射には上述の光源を使用できる。

[0088] <表示装置>

一実施形態は、前記ガラス基材を備えた表示装置に関する。ガラス基材は、表示装置の表示部に用いられる。表示装置として、例えば、フラットパネルディスプレイ（FPD）が挙げられ、具体的には、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、有機エレクトロルミネッセンスパネル（OELP）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、陰極線管（CRT）、電子ペーパー等が挙げられる。

[0089] <携帯端末>

一実施形態によれば、前記ガラス基材を備えた携帯端末に関する。ガラス基材は、携帯端末の表示部に用いられる。携帯端末としては、携帯電話機、スマートフォン、パソコン、電子辞書、電卓、ゲーム機等が挙げられる。

実施例

[0090] 本発明の実施形態について実施例により具体的に説明する。本発明の実施形態は以下の実施例に限定されない。

[0091] <光硬化性樹脂組成物の調製>

[実施例 1]

（A-1）成分としてイソボルニルアクリレート 37.8 質量部、（A-2）成分としてアクリロイルモルホリン 4.2 質量部、（B-1）成分としてウレタンアクリレート系化合物（根上工業株式会社製アートレジン「UN-904」）29.0 質量部、（B-2）成分としてウレタンアクリレート系化合物（根上工業株式会社製「UN-6060S」）29.0 質量部、（

C) 成分としてエチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレート 0.5 質量部、(D) 成分として(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルメタノン 10.0 質量部、及び(E) 成分として黒色染料(オリエント化学工業株式会社製「e l i x a B l a c k 8 5 0」) 0.8 質量部を、60℃で攪拌し、光硬化性樹脂組成物を得た。B型粘度計(ローターNo. 22、回転数 30 r p m)を使用して光硬化性樹脂組成物の粘度を測定したところ 1.8 P a · s であった。

[0092] [比較例 1]

(A-1) 成分を 18.0 質量部、(A-2) 成分を 2.0 質量部、(B-1) 成分を 40.0 質量部、(B-2) 成分を 40.0 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光硬化性樹脂組成物を得た。光硬化性樹脂組成物の粘度は 23.4 P a · s であった(ローターNo. 22、回転数 3 r p m)。

[0093] [比較例 2]

(A-1) 成分を 52.0 質量部、(A-2) 成分を 6.0 質量部、(B-1) 成分を 20.0 質量部、(B-2) 成分を 20.0 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして光硬化性樹脂組成物を得た。光硬化性樹脂組成物の粘度は 0.2 P a · s であった(ローターNo. 21、回転数 100 r p m)。

[0094] [光硬化性樹脂組成物の粘度]

B型粘度計(東機産業株式会社製「TVB-10形粘度計」)を用いて粘度を測定した。測定条件を以下に記す。

温度 : 25℃

ローター : No. 21 又は No. 22

回転数 : ローターNo. 21 を使用する場合は 100 r p m

ローターNo. 22 を使用する場合は 3 r p m 又は 30 r p m

なお、ローターNo. 21 を使用して測定し、1 P a · s 未満の値が得られた場合は、ローターNo. 21 を使用して得た当該値を採用する。

また、ローターNo. 22を使用し、回転数30rpmで測定し、10Pa・s以下の値が得られた場合は、回転数30rpmで測定して得た当該値を採用する。

[0095] [(E) 着色剤の溶解性]

次の方法により、(E) 着色剤の溶解性を確認した。

50mLビーカーに、(A) 単量体10mL（温度25℃、イソボルニルアクリレートとアクリロイルモルホリンの質量比37.8:4.2）を加え、更に、黒色染料10mg（固形分質量）を加え、ガラス棒を用いて1分間、攪拌した。攪拌後、目視で、黒色染料の固形物を確認できなかった。

[0096] [(E) 着色剤の透過率]

次の方法により (E) 着色剤の照射光透過率を測定した。

溶媒100質量部に対し、着色剤0.1質量部を添加し、着色剤溶液を得た。得られた着色剤溶液を用い、可視紫外光分光光度計（島津製作所製「UV-2400PC」）にて透過率を測定した。分解波長は1nmとし、波長365nmの透過率を測定したところ、74%であった。

[0097] 次の方法により (E) 着色剤の可視光の平均透過率を測定した。

前記と同様に調製した着色剤溶液を用い、分光測色計（コニカミノルタ製「CM-3700A」）にて400～700nmの波長範囲について1nm毎に透過率を測定した。得られた各値の算術平均値を求めたところ、38%であった。

[0098] 実施例1並びに比較例1及び2で作製した光硬化性樹脂組成物について、各成分の含有量と、粘度とを表1に示す。

[表1]

表 1

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
(A) 単量体	(A-1) イソボルニルアクリレート	(質量部)	37.8	18.0
	(A-2) アクリロイルモルホリン	(質量部)	4.2	2.0
	合計の含有量	(質量%)	37.7	18.0
	(B-1) UN-904	(質量部)	29.0	40.0
(B) アクリル系化合物	(B-1) UN-6060S	(質量部)	29.0	40.0
	合計の含有量	(質量%)	52.1	71.9
	エチレンオキシサイド変性リン酸ジメタ クリレート	(質量部)	0.5	0.5
(C) リン酸化合物	(1-ヒドロキシシクロヘキシル) フェニルメタノン	(質量部)	10.0	10.0
(E) 着色剤	e l i x a B l a c k 8 5 0	(質量部)	0.8	0.8
合計		(質量部)	111.3	111.3
粘度		(Pa・s)	1.8	23.4
				0.2

[0099] <評価>

光硬化性樹脂組成物をガラス基板の端面に塗布し、硬化させ、ガラス基板

の端部に保護膜を形成した。

[0100] [保護膜の形成]

スマートフォンを模したガラス基板（60 mm×120 mm、厚み0.5 mm）の端面に対し、ディスペンサー装置を用いて光硬化性樹脂組成物を塗布した。塗布後、紫外線照射装置（光源：メタルハライドランプ、1,000 mJ/cm²）を用いて光硬化性樹脂組成物の硬化を行った。

[0101] 保護膜の形成における作業性、塗布後の流れ出し、硬化後の膜厚等について、評価を行った。

[0102] [作業性]

上記の塗布工程における作業性を、以下の基準により評価した。

A：引き及び目詰まりが発生することなく、良好に塗布できた。

B：引き又は目詰まりが発生し、良好に塗布できなかった。

[0103] [流れ出し]

塗布完了から紫外線照射までの間の流れ出しを、以下の基準により評価した。

A：塗布した光硬化性樹脂組成物が流れ出すことなく、ガラス基材の端部に留まった。

B：塗布した光硬化性樹脂組成物が流れ出した。

[0104] [4点曲げ強度]

保護膜を形成したガラス基板の端面に対し、外部からの衝突モデルとして、1.65 gf/mmの重量をかけた状態でサンドペーパー（320番手）を引きずり加傷した。引きずる距離は10 mmとした。加傷したガラス基板を4点曲げ試験機（上部ポンチ間距離10 mm、下部ポンチ間距離30 mm、押し込み速度5 mm/min）に加傷部分が上部ポンチ間に位置するように置き、ガラス基板が割れるまでの破壊強度を測定した。

[0105] [保護効果]

保護効果を、保護膜が形成されているが加傷していないガラス基板と比較し、以下の基準により評価した。加傷していないガラス基板の4点曲げ強度

は600MPaである。

A：加傷後に、4点曲げ強度が500MPa以上に保たれた。

B：加傷後に、4点曲げ強度が500MPa未満に低下した。

[0106] 表2に評価結果を示す。

[表2]

表2

	実施例1	比較例1	比較例2
作業性	A	B	A
流れ出し	A	—	B
4点曲げ強度 (MPa)	674	—	85
保護効果	A	—	B

[0107] 表2に示されるように、実施例1ではハンドリング性が良く、ガラス端面に光硬化性樹脂組成物を塗布することが可能であった。これに対し、比較例1では光硬化性樹脂組成物が高粘度のため、ディスペンサーでの塗布が困難となり、結果としてガラス端面に樹脂を塗布することができなかった。また、比較例2では光硬化性樹脂組成物が低粘度のため、ガラス端面に十分な量を塗布することができなかった。

[0108] 保護効果に対しては、実施例1ではガラス端面に光硬化性樹脂組成物が十分に塗布され、硬化されているため、加傷した傷がガラス端面に届かず、4点曲げ強度が保持された。これに対し、比較例2ではガラス端面に光硬化性樹脂組成物が十分に塗布されず、加傷した傷がガラス端面まで到達してしまったため、4点曲げ強度が著しく低下した。

[0109] 特定の実施形態を示して説明したが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な変更及び置換がなされ得る。したがって、本発明は例示により説明されており、それらには限定されない。

符号の説明

- [0110] 1 ガラス基材
 2 ガラス基材の側面
 3 ガラス基材の端部

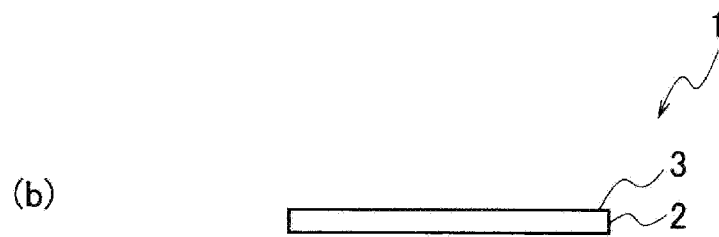
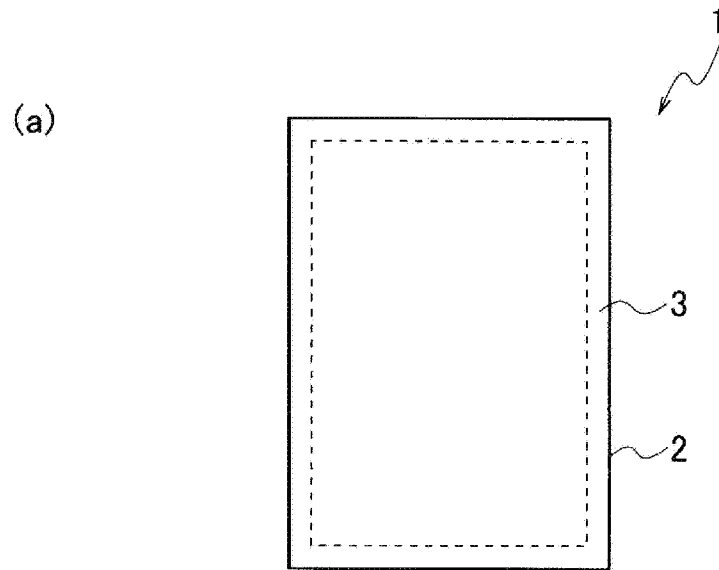
4 硬化物

t 硬化物の最大厚さ

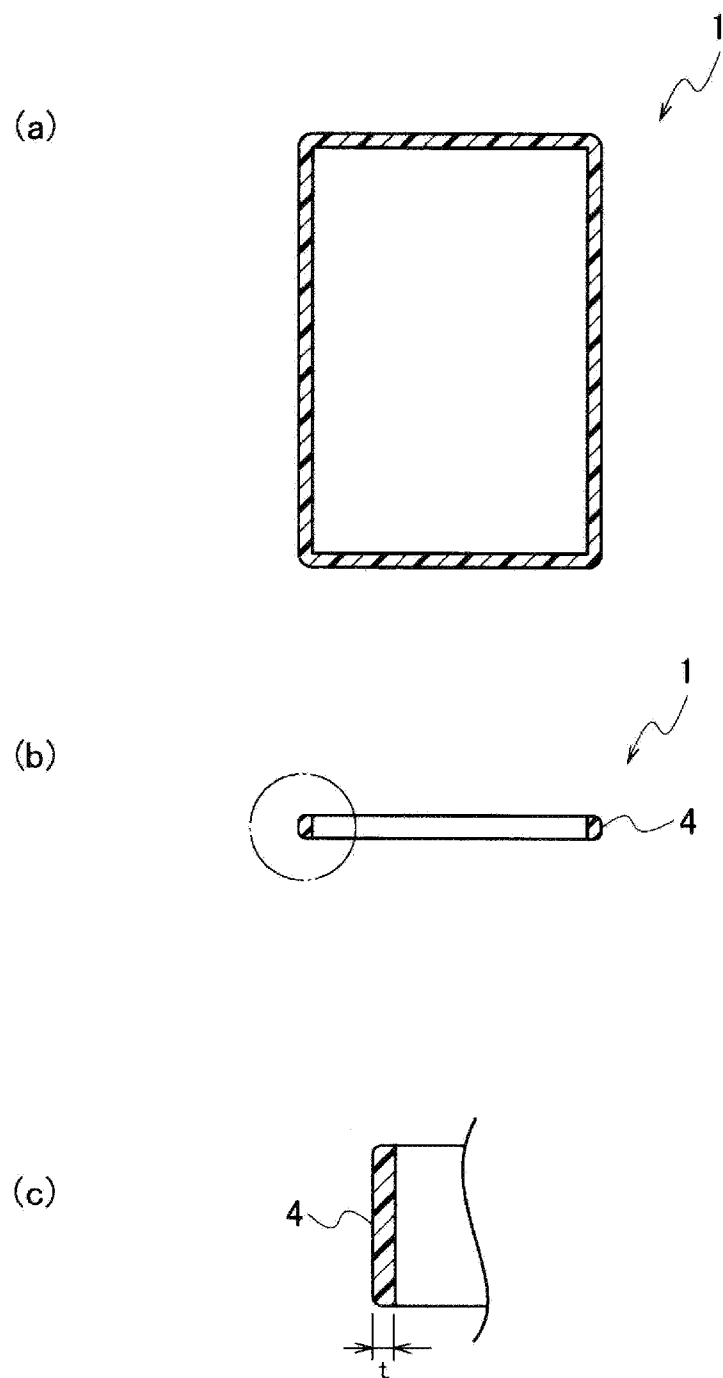
請求の範囲

- [請求項1] ガラス基材の端部の少なくとも一部を保護するために用いられ、粘度が0.4～20Pa・sである、光硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 着色剤を含有する、請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物を用いた、光硬化性塗料。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物又は請求項3に記載の光硬化性塗料を硬化させてなる、硬化物。
- [請求項5] 請求項4に記載の硬化物により端部の少なくとも一部が保護された、ガラス基材。
- [請求項6] 請求項5に記載のガラス基材を備えた、表示装置。
- [請求項7] 請求項5に記載のガラス基材を備えた、携帯端末。
- [請求項8] 請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物又は請求項3に記載の光硬化性塗料を、光照射により硬化させる工程を含む、硬化物の製造方法。
- [請求項9] 請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物又は請求項3に記載の光硬化性塗料を、ガラス基材の端部の少なくとも一部に塗布し、塗布膜を形成する工程、及び、前記塗布膜を、光照射により硬化させ、保護膜を形成する工程を含む、保護されたガラス基材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C17/32(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C17/32, G09F9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C03C15/00-23/00, G09F9/00, C08F2/00-2/60

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-202429 A (JSR Corp.), 16 November 2015 (16.11.2015), claims; paragraphs [0002], [0056] to [0057]; table 3, E-2, E-3, E-4; fig. 4 (Family: none)	1, 3-9 2
Y	JP 2015-129074 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 July 2015 (16.07.2015), paragraphs [0086], [0097] (Family: none)	2
X Y	JP 10-95636 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 14 April 1998 (14.04.1998), claims; paragraphs [0022], [0024] to [0025], [0038]; fig. 1 (Family: none)	1, 3-9 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"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
20 July 2017 (20.07.17)

Date of mailing of the international search report
01 August 2017 (01.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-3160 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 January 2016 (12.01.2016), claims; table 1 (Family: none)	1-9
A	JP 63-112608 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 May 1988 (17.05.1988), page 1, right column, lines 9 to 12 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C17/32(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C17/32, G09F9/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

C03C15/00-23/00, G09F9/00, C08F2/00-2/60

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-202429 A (JSR株式会社) 2015.11.16, 特許請求の範囲, [0002], [0056]-[0057], 表3のE-2, E-3, E-4, 図4 (ファミリーなし)	1, 3-9 2
Y	JP 2015-129074 A (昭和電工株式会社) 2015.07.16, [0086], [0097] (ファミリーなし)	2
X Y	JP 10-95636 A (日本板硝子株式会社) 1998.04.14, 特許請求の範囲, [0022], [0024]-[0025], [0038], 図1 (ファミリーなし)	1, 3-9 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

飯濱 翔太郎

4 T

5 5 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-3160 A (日産化学工業株式会社) 2016. 01. 12, 特許請求の範囲, 表 1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 63-112608 A (電気化学工業株式会社) 1988. 05. 17, 第 1 頁右欄第 9-12 行 (ファミリーなし)	1-9