

(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2015-137359

(P2015-137359A)

(43) 公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 133/04 (2006.01)	C09J 133/04	4F100
C09J 4/02 (2006.01)	C09J 4/02	4J040
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	D

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-11619 (P2014-11619)
 (22) 出願日 平成26年1月24日 (2014.1.24)

(71) 出願人 000103976
 オリジン電気株式会社
 東京都豊島区高田1丁目18番1号
 (74) 代理人 100115440
 弁理士 中山 光子
 (72) 発明者 齋藤 綾
 東京都豊島区高田1丁目18番1号 オリジン電気株式会社内
 (72) 発明者 望月 薫
 東京都豊島区高田1丁目18番1号 オリジン電気株式会社内
 Fターム(参考) 4F100 AK25G AL09G AT00A AT00B BA02
 EJ54 JB16G JN01A JN01B JN02A

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐久性に優れた接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 伸び、柔軟性を有する接着剤であって、部材に衝撃が加わった際の衝撃吸収性に優れ、破損した場合でも部材の飛散防止性に優れる紫外線硬化型接着剤組成物、及びそれを塗布して貼り合せてなる光学部材を提供する。

【解決手段】 (メタ)アクリル系熱可塑性エラストマー(A)、ラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物(B)、及び光重合開始剤(C)を、必須成分として含有することを特徴とする紫外線硬化型接着剤組成物、ならびに、該紫外線硬化型接着剤組成物を用いて、透明部材と、該透明部材と同一もしくは異なる種類の透明もしくは非透明部材とを貼り合わせた後、紫外線を照射することにより、前記接着剤組成物を硬化して接着剤層を形成してなる光学部材である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマー(A)、ラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項 2】

(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマー(A)が、非反応性エラストマーである、請求項 1 に記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項 3】

(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマー(A)が、メタアクリレート単位からなるハードセグメント(a)と、アクリレート単位からなるソフトセグメント(b)とからなる(メタ)アクリル樹脂ブロック共重合体である、請求項 1 または 2 に記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

10

【請求項 4】

さらに柔軟性成分(D)を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項 5】

柔軟性成分(D)が、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂及びこれらの変性樹脂、ならびに軟質アクリル樹脂から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 4 に記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

20

【請求項 6】

紫外線を照射することにより硬化させた硬化物の伸び率が 30% 以上、25 での貯蔵弾性率が 1×10^7 Pa 以下、硬化収縮率が 5% 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の紫外線硬化型接着剤組成物を用いて、透明部材と、該透明部材と同一もしくは異なる種類の透明もしくは非透明部材とを貼り合わせた後、紫外線を照射することにより、前記の接着剤組成物を硬化したことを特徴とする光学部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、(メタ)アクリル樹脂からなる熱可塑性エラストマーを含有した、伸びと柔軟性を有する紫外線硬化型接着剤組成物に関し、更に詳しくは、前記特徴に加え外観、耐久性、耐候性に優れ、部材に衝撃が加わった場合の衝撃吸収性に優れ、破損した場合においても部材の飛散防止性に優れる紫外線硬化型接着剤組成物、及びそれを塗布して貼り合わせた光学部材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、レンズ、ミラー、プリズム等の光学部材を製造する際には、アクリル樹脂系接着剤やエポキシ樹脂系接着剤が使用されているが、アクリル樹脂系接着剤は、透明性に優れたものの接着性が充分でなく、また、エポキシ樹脂系接着剤は、接着性に優れたものの透明性が充分でなく使用環境下で着色(黄変)しやすい、という問題がある。

40

【0003】

また、偏光板を製造する際には、ポリビニルアルコール系接着剤のような水系接着剤が用いられているが、偏光子と透明保護フィルムとを貼り合わせた後に、乾燥工程が必要となるため、偏光板の生産性を向上させるために乾燥工程の短縮又は乾燥工程を必要としない別の接着方法が望まれている。水系接着剤を用いた偏光板では、バックライトの熱により偏光板が寸法変化を引き起こし、それがムラとなって画面全体のうち一部分で黒表示が白く見えるといったいわゆる光抜けが顕著になるという問題もある。

【0004】

50

さらに、従来の液晶表示装置等の画像表示装置では、液晶セルの片面又は両面に偏光板等を貼り合わせてなる液晶パネルの上に、空間を介して、透明な保護板を設けている。この空間は、外部から加わる機械的な圧力が直接液晶パネルに及ばないようにするために設けられているもので、携帯電話、ゲーム機器、デジタルスチルカメラ等の持ち運ぶことを前提とした機器に使用される液晶表示装置において、特に必要な構成である。保護板には、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明な素材が使用されている。

【0005】

しかし、上記空間の存在により光の散乱が起き、それに起因してコントラストや輝度が低下する問題が生じるため、近年、ディスプレイの視認性向上及び外からの衝撃で上部カバーが割れた場合でもモジュール部に影響が出ないように耐衝撃性の向上を目的に、画像表示部と保護部との間に、可視光透過率の高い光学弾性硬化型樹脂組成物を介在させることが検討されている（例えば、特許文献1、2を参照）。

10

【0006】

上記の硬化型樹脂組成物としては、光重合性官能基を有するウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等をバインダーポリマーとする、紫外線で硬化可能なものが多く用いられるが、これらの樹脂を用いると、充填された樹脂の収縮による外部応力によりモジュールに変形が生じる可能性がある。特に液晶モジュールにおいてこの問題は重要で、応力によりモジュール表面の偏光フィルムや、液晶を挟んでいるガラス板に負荷がかかると、画面表示ムラ等の異常が現れる。この問題を解決するためには、柔軟性と伸び率を有する接着剤組成物が有効である。

20

【0007】

柔軟性と伸び率を有する接着剤組成物を得るため、組成物中に種々の成分を導入する方法が知られている。例えば、下記(1)～(4)の方法がある。

(1) ガラス転移点の低いアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂などを導入する方法、(2) イソプレン等のゴム成分を導入する方法、(3) ウレタン結合を導入する方法、(4) シリコン成分を導入する方法。

【0008】

しかしながら、上記(1)の方法は、接着剤の柔軟性には優れるものの、単に膜を軟化させる効果を有しているのみで、伸び率を向上させる効果は非常に小さいという欠点がある。

30

【0009】

上記(2)の方法は、ゴム成分の構造中に二重結合を多く含む為に、耐候、耐熱劣化により黄変を生じ易いという欠点がある。更に、経時で二重結合が反応し、密着強度や柔軟性が低下することで、接着剤層の割れ、剥がれを生じるため、トラブルの原因になる。

【0010】

上記(3)の方法は、柔軟性、伸びには優れているものの、ウレタン結合由来の耐候黄変、耐熱黄変を生じるといった欠点がある。

【0011】

上記(4)の方法は、シリコン構造が低表面エネルギーであるため付着強度が得られにくいという欠点がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2012-172111号公報

【特許文献2】特開2012-184323号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、前記の事情に鑑みてなされたものであり、伸び、柔軟性を有する接着剤であって、外観（透明性）、耐候性及び部材に衝撃が加わった際の衝撃吸収性に優れ、破損し

50

た場合でも部材の飛散防止性に優れる紫外線硬化型接着剤組成物、及びそれを用いて貼り合せてなる光学部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

前記課題を解決するため、本発明者等は鋭意検討を行った結果、目的とする接着剤組成物が以下の構成により得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマー(A)、ラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする紫外線硬化型接着剤組成物を提供する。

【0015】

本発明において、(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマー(A)は、該成分が他の成分と反応することによってゴム弾性が低下するのを防止するため、非反応性エラストマーであることが好ましく、好ましい化合物としては、メタアクリレート単位からなるハードセグメント(a)と、アクリレート単位からなるソフトセグメント(b)とからなる(メタ)アクリル樹脂ブロック共重合体を挙げることができる。

【0016】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、さらに、柔軟性成分(D)を含有することができる。この柔軟性成分(D)は、紫外線硬化型接着剤組成物の硬化収縮を低減させ、貯蔵弾性率を小さくする(すなわち、柔らかくする)のに有効であり、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂及びこれらの変性樹脂、ならびに軟質アクリル樹脂から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0017】

また本発明において、紫外線硬化型接着剤組成物に紫外線を照射することにより硬化させた硬化物は、構造の詳細は不明であるが、25 での伸び率が30%以上、25 での貯蔵弾性率が 1×10^{-7} 以下、硬化収縮率が5%以下となる。

【0018】

また、本発明は、上記の紫外線硬化型接着剤組成物を用いて、透明部材と、該透明部材と同一もしくは異なる種類の透明もしくは非透明部材とを貼り合わせた後、紫外線を照射することにより、前記の接着剤組成物を硬化したことを特徴とする光学部材を提供する。すなわち、本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、光学部材の接着剤として好適に用いることができ、かかる光学部材としては、例えば、眼鏡レンズ、CDやDVDのピックアップ用レンズ、自動車ヘッドランプ用レンズ、プロジェクター用レンズ、光ファイバー、光導波路、光フィルター、光ディスク基板、液晶画像表示装置、有機EL装置等を挙げることができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマーを含有しているので、紫外線を照射することにより硬化させた硬化物(接着層)の伸び、柔軟性に優れるうえ、透明性、耐久性及び耐候性(即ち、太陽光、蛍光灯の光に長期間暴露された場合に黄変し難い)、衝撃吸収性に優れている。

また、本発明の接着剤組成物を塗布して貼り合せた光学部材は、外観及び耐熱黄変性に優れているだけでなく、硬化収縮時の応力の影響を最小限に抑制するので、歪み、変形が発生し難く、また、衝撃が加わった場合にも破損し難く万一破損した場合でも飛散し難いものとなる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下に本発明の構成について詳しく説明する。

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物における(A)成分である、(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマーは、耐候性、耐熱性に優れたものであり、アクリル樹脂の長所である高い透明性、耐候性、耐熱黄変性等の耐久性を有し、紫外線を照射することにより硬化さ

10

20

30

40

50

せた硬化物に伸びと柔軟性を付与する作用がある。

【0021】

(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマーとしては、実質的に二重結合を有しない非反応性エラストマーが好ましく、エラストマー構造内における二重結合の量が多くなるほど硬化物が硬くなって伸び率が低下し、硬化物のゴム弾性や負荷追従性が低下するようになる。好ましい(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマーとしては、メタアクリレート単位からなるハードセグメント(a)と、アクリレート単位からなるソフトセグメント(b)とからなる(メタ)アクリル樹脂ブロック共重合体が挙げられる。かかる(メタ)アクリル樹脂ブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーは、アクリル樹脂が持つ柔軟性、接着性と、メタクリル樹脂が持つ透明性、耐候性とを併せ持っている。

10

【0022】

上記のメタアクリレート単位からなるハードセグメント(a)としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート等を挙げることができ、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせても良い。これらの中でも透明性の高いエラストマーが得られる点でメチルメタクリレートが好ましい。

【0023】

上記のアクリレート単位からなるソフトセグメント(b)としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ステアシルアクリレート等を挙げることができ、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせても良い。これらの中でも、適度なガラス転移点を有している点で、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレートが好ましい。

20

【0024】

(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマーは、それ自身の引張強さ及び引張伸びが大きい方が、硬化物に伸びや柔軟性を付与できることより、引張強さ(ISO37法による)が7.0MPa以上、かつ引張伸び(ISO37法による)が350MPa以上であることが好ましい。このような引張強さと引張伸びを有するエラストマーは、上記のハードセグメント(a)部分及びソフトセグメント(b)部分に用いるモノマーの種類または共重合比を調節することによって得ることができる。このような(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマーは、公知又はそれに準ずる方法で製造でき、クラリティLA2140e、LA2330、LA2250、LA4285、LA1114(以上商品名、(株)クラレ製)等の市販品を用いても良い。

30

【0025】

紫外線硬化型接着剤組成物における(A)成分の(メタ)アクリル系熱可塑性エラストマーの含有割合は、紫外線硬化型接着剤組成物の全体を基準として、5~95重量部とすることが好ましい。5重量部未満の場合は、硬化物の伸びや柔軟性が不十分となり、貼り合せ部材の衝撃吸収性が低下するため、好ましくない。一方、95重量部を超える場合は、(B)成分のラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物の割合が低下することで、当該接着剤組成物が硬化するまでの所要時間が長くなるため、経済的に不都合である。より好ましくは5~45重量部、特に好ましくは10~35重量部の範囲である。

40

【0026】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物における(B)成分である、ラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物は、1分子中に1個または2個以上のラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物であり、紫外線を照射することにより当該接着剤組成物を硬化させる作用がある。これらは1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記のビニル化合物1分子中に含まれるラジカル重合性二重結合の数及び配合量は、硬化物の柔軟性と伸びに影響する。すなわち、配合量が同じ場合、1分子中に2個のラジカ

50

ル重合性二重結合を有する2官能のビニル化合物は、1分子中に1個のラジカル重合性二重結合を有する単官能のビニル化合物に比べて、硬化時間が速く硬化収縮率が大きくなる傾向がある。したがって、主として単官能のビニル化合物を用い、補助的に2官能もしくは3官能以上のビニル化合物を用いることで、硬化時間の調整が容易で、かつ硬化収縮率が小さい接着剤組成物を調製することが可能になる。

【0027】

1分子中に1個のラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物としては、例えば、
 (B-1)メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-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、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の炭素数1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の(メタ)アクリレート類；

(B-2)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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の炭素数2~8のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの-カプロラクトン付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの-ブチロラクトン付加物などの水酸基含有(メタ)アクリレート類；

(B-3)(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和二塩基酸類；

(B-4)ジメチルマレエート、ジメチルフマレート等のジアルキルエステル類等のカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基含有ビニル化合物；

(B-5)無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物含有ビニル化合物；

(B-6)グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；

(B-7)スチレン、-メチルスチレン、ビニルスチレン等の芳香族ビニル化合物；

(B-8)ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアミノ基含有ビニル化合物；等を挙げることができる。

上記化合物の他には、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を例示することができる。

【0028】

1分子中に2個のラジカル重合性二重結合を有するビニル化合物としては、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、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、ブチレングリコールジ(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、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(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、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、ヒドロキシピパリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0029】

1分子中に3個以上のラジカル重合性ビニル化合物を含む化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、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、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ヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。またイソシアヌル酸誘導体なども用いることができる。

上記ビニル化合物の他に、ウレタン変性(メタ)アクリレート、ポリエステル変性(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリレート、エポキシ変性(メタ)アクリレートを用いることもできる。

【0030】

(B)成分のラジカル二重結合を有するビニル化合物の含有割合は、紫外線硬化型接着剤組成物の全体を基準として、5～95重量部とすることが好ましい。5重量部未満の場合は、接着剤組成物の塗布層に紫外線を照射した際に、硬化層が形成されるまでの時間が長くなって工程作業性が低下する。一方、95重量部を超える場合は、(A)成分のアクリル系熱可塑性エラストマーの割合が低下するため、硬化物の伸びや柔軟性が不十分となるため、貼り合せ部材の衝撃吸収性が低下する。より好ましくは55～95重量部、特に好ましくは65～90重量部の範囲である。

【0031】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物における(C)成分である、光重合開始剤としては、紫外線の照射によってラジカル重合を開始するものであれば、公知の光重合開始剤を使用でき、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、ベンジル系、アセトフェノン系、キノロン系、チオキサントン系、フェニルグリオキシル酸系等の公知の化合物から任意に選択することができる。

光重合開始剤としては、具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル等のベンジル系化合物；アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアセトフェノン系化合物；2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、カンファーキノロン等のキノロン系化合物；チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート等のフェニルグリオキシル酸系化合物等を挙げることができる。これらは1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0032】

(C)成分の光重合開始剤の含有割合は、紫外線硬化型接着剤組成物の全体を基準として、0.01～10重量部とすることが好ましく、より好ましくは0.05～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部である。0.01重量部未満の場合は、硬化が不十分となるため接着強度が低くなる虞があり、一方、10重量部を超える場合は、硬化物の耐湿性、耐沸騰水性、耐熱黄変性、耐候性が低下する虞がある。

【0033】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物における(D)成分である、柔軟性成分は、接着剤組成物の柔軟性を調整するために用いられる任意の成分であり、本発明による効果を阻害しない限度において配合することができ、紫外線硬化型接着剤組成物の全体を基準として20重量部以下とすることが好ましい。

【0034】

柔軟性成分(D)としては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールなどのポリオール類及びこれらの変性物、軟質アクリル樹脂等が挙げられる。これら柔軟性成分は、紫外線硬化型接着剤組成物の硬化収縮の割合を低減させ、硬化物に伸び及び柔軟性を付与し、貯蔵弾性率を小さくするのに有効である。配合量が多すぎると、硬化物の柔軟性が高くなり過ぎるために、接着強度が低下する虞がある。これらの化合物は、それぞれ1種を単独で、或いは2種以上を併用して用いることができる。

【0035】

10

20

30

40

50

上記のポリエステルジオールとしては、例えば、二塩基酸とジオール類とのエステル化反応により得られる縮合系ポリエステルジオール類、或いはジオール類にラクトンを開環重合させることで得られるラクトン系ポリエステルジオール類等が挙げられる。

【0036】

縮合系ポリエステルジオール類に用いられる二塩基酸としては、芳香環を有しない脂肪族系や脂環族系の二塩基酸が好ましく、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。これらの二塩基酸は単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

また、縮合系ポリエステルジオール類に用いられるジオールとしては、脂肪族系や脂環族系の芳香環を有さないジオールが好ましく、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。これらのジオールは単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。

【0037】

ラクトン系ポリエステルジオール類は、低分子ジオールに、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等を開環重合させることにより得ることができる。低分子ジオールとしては、前記の縮合系ポリエステルジオール類に用いられたのと同じジオールを挙げるができる。

【0038】

これらのポリエステルジオールのうち、二塩基酸とジオールから得られる縮合系ポリエステルジオール類が好ましく、具体的には、日本ポリウレタン工業(株)製の「ニッポラン」シリーズ、川崎化成工業(株)製の「マキシモール」シリーズ、DIC(株)製の「ポリライト」シリーズ等の市販品が挙げられる。

【0039】

ポリエーテルジオールとしては、例えば、2個の活性水素を有する化合物とアルキレンオキシドとの反応により得られるポリエーテルジオールが挙げられる。ここで、2個の活性水素を有する化合物としては、水、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等が挙げられ、アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アルキレンオキシドは単独で使用しても、2種以上を併用してもよく、ポリエーテルジオールの具体例としては、エチレンオキシドを単独で使用したポリエチレングリコール、プロピレンオキシドを単独で使用したポリプロピレングリコール、テトラヒドロフランを単独で使用したポリブチレングリコール、エチレンオキシドとプレピレンオキシドを併用したポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー等が挙げられる。

【0040】

ポリカーボネートジオールとしては、例えば、ジアルキルカーボネートとジオールとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートジオールが挙げられる。

ジアルキルカーボネートとしては、芳香環を有しない脂肪族系や脂環族系のジアルキルカーボネートが好ましく、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。

ジオールとしては、前記のポリエステルジオールに用いられるジオールと同様、芳香環を有しない脂肪族系や脂環族系のジオールが好ましい。具体例としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタ

10

20

30

40

50

ンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

【0041】

上記の非ラジカル重合性柔軟性成分のなかでも、ポリエステルジオールは耐加水分解性に劣り、ポリエーテルジオールは耐水性に劣るので、ポリカーボネートジオールがより好ましい。

【0042】

上記のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂の変性物としては、例えば、ポリエチレングリコールと安息香酸とのエステル化物であるサンフレックスEB200、EB300、EB400（三洋化成（株）製）、多官能ポリエーテルの末端エステル化物であるサンフレックスGPA3000、SPX80（三洋化成（株）製）、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルの酢酸エステルであるサンフレックスSK500（三洋化成（株）製）が代表的である。

10

【0043】

上記の軟質アクリル樹脂としては、高温高圧ラジカル重合により製造される無溶剤アクリルポリマーである、市販品ARUFONシリーズ（東亜合成（株）製）のうち、

無官能基型であるARUFON UP1000、UP1010、UP1020、UP1061、UP1080、UP1110、UP1150、UP1170、UP1190、UP1500；水酸基含有型であるARUFON UH2000、UH2041、UH2170、UH2190；カルボキシル基含有型であるARUFON UC3000、UC3080、UC3900、UC3920、UC3510、UF5080、UF5022；エポキシ基含有型であるUG4010、UG4035、UG4040、UG4070；アルコキシシリル基含有型であるUS6100、US6170；側鎖にアクリロイル基を有するブチルアクリレートのマクロモノマーであるAB-6（東亜合成（株）製）；無溶剤アクリル樹脂であるアクトフロー（綜研化学（株）製）シリーズの単官能水酸基型UMM-1001、多官能水酸基型UT-1001、単官能アルコキシシリル型NE-1000、多官能カルボキシル型CB-3060、CB-3098、CBB-3098が代表的である。

20

【0044】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、製造方法に特に制限はなく、上記の（A）成分、（B）成分、（C）成分、及び必要により配合する（D）成分、その他の添加剤の所定量を、均一になるまで混合、攪拌することによって得られるものである。

30

【0045】

上記の添加剤としては、例えば、光透過率や色調を調整するための色素、可塑剤、補強剤、光増感剤、光安定剤、連鎖移動剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、粘着付与剤（タッキファイヤー）、整泡剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤等が挙げられる。これらの添加剤は、本発明による効果を阻害しない限度において、単独或いは組み合わせて用いても良い。

【0046】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、その硬化物が有する優れた透明性、伸び、柔軟性、更には耐候性、耐衝撃性ゆえに、透明部材と、該透明部材と同一もしくは異なる種類の透明もしくは非透明部材との貼り合せ用に好適に用いられるが、特に好ましいのは光学部材の接着である。上記の透明部材は、主にガラスまたはプラスチックからなる部材である。

40

【0047】

上記のガラス部材としては、液晶セルの液晶を挟持するガラス板や液晶セルの保護板として使用されているものが挙げられる。上記のプラスチック部材としては、透光性のポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート樹脂等）、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂、シクロオレフィンポリマー（COP）樹脂、ポリノルボルネン系樹脂等からなる、板状、シート状或いは

50

フィルム状の保護板、保護板の表面や裏面に積層する反射防止膜、アンチグレア膜、視野角制御膜、ITO膜等が挙げられる。

【0048】

また、偏光板の製造において、偏光子と保護フィルムとの接着にも使用することができる。偏光子としては、例えば、ポリビニルアルコールの部分ケン化物等の親水性ポリマーからなるプラスチック基材にヨウ素や二色性染料等を吸着させて一軸延伸したものの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等が挙げられ、また、保護フィルムとしては、TAC樹脂、COP樹脂、ポリノルボルネン系樹脂等からなるプラスチックフィルムが挙げられる。

【0049】

紫外線硬化型接着剤組成物は、任意の量で部材の接着に使用することができ、接着剤の塗布と硬化ができるのであればいずれの場所であっても差し支えない。具体的には、上記の紫外線硬化型接着剤組成物をガラスまたはプラスチック部材の貼合面の少なくとも一方に塗布した後、塗布液を介して他の部材を積層して貼り合わせた後、貼り合せた部材の両面を任意に加圧し、貼り合わせた状態で透光性の部材の外側から紫外線を照射することにより、接着剤組成物を硬化させ硬化物よりなる接着剤層を形成することで、積層された光学部材を得ることができる。

【0050】

塗布液の塗布方法は、例えば、ロールコート方式、スプレー方式、ディップ方式、刷毛塗り方式、インクジェット方式、静電塗装方式等の公知の方法を用いれば良い。塗布工程の雰囲気温度は特に限定されないが、15～30℃が好ましい。塗膜厚さも特に限定されないが、硬化後の膜厚が50～200μm程度となるよう塗布するのが好ましい。硬化させる紫外線の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

【0051】

紫外線の照射強度及び照射時間は、硬化する紫外線硬化型接着剤組成物ごとに決定されるため、特に限定されないが、照射強度と照射時間との積で表わされる積算光量が10～5000mJ/cm²となるように設定するのが好ましい。積算光量が小さすぎると、光重合開始剤の分解が十分でなく、紫外線硬化型接着剤組成物の硬化が不十分となる虞があり、一方で積算光量を大きくしようとすると照射時間が長くなり生産性向上には不利である。

【0052】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、それを紫外線照射により硬化させて得られる硬化物の伸び率(%)が30%以上、25℃での貯蔵弾性率が 1×10^7 Pa以下、硬化収縮率が5%以下となる。硬化物の硬化収縮率がより好ましくは3%以下とすれば、紫外線硬化型接着剤組成物が硬化する際に蓄積される内部応力を低減させ、硬化物層と被接着部材との界面に歪が生じることを防止でき、画像表示装置等における表示ムラや硬化物の剥離を抑制できる。また、硬化物の伸び率(%)を30%以上にすれば、硬化物をガラス板の被接着部材の熱変形に追従させることができるが、ガラスとプラスチックの貼り合わせでは、硬化物の伸び率(%)を200%～400%の範囲にすることが好ましい。また、硬化物の貯蔵弾性率(%)を 1×10^7 Pa以下にすることで、接着剤組成物が硬化する際に硬化物の収縮により生ずる内部応力を低減して、硬化物を被接着部材の反りに追従させることができる。より好ましくは、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ Paの範囲が好ましい。

【実施例】

【0053】

以下、本発明を実施例および比較例を用いて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。また、文中の「部」、「%」は重量基準であるものとする。

【0054】

(実施例 1)

クラリティ 2140e ((株)クラレ製) 20部、シクロヘキシルアクリレート (大阪有機化学工業 (株)製) 73部、HDDA : 1, 6ヘキサジオールジアクリレート (大阪有機化学工業 (株)製) 5部、イルガキュア 184 (BASF社製) 2部の配合で接着剤組成物を調製した。

1mm厚ガラス板を2枚用意し、一方のガラス板に上記の接着剤組成物を滴下した後、もう一方のガラス板、或いは液晶モジュールの偏光フィルム面とを貼り合わせた後、UV照射をして硬化させることで、2枚の部材を貼り合わせた試験片を得た。

(紫外線照射条件: Fusion製Dパルプ、積算光量: 3,000mJ/cm²、最大照度: 600mW/cm²)

【0055】

(実施例 2 ~ 8、比較例 1 ~ 9)

実施例 1と同様の方法で試験片を得た。接着剤は表 1 に示した各成分と量を配合し、各実施例及び比較例について試験片を作製した。

【0056】

(接着剤成分の詳細)

1) クラリティ 4285 : アクリロイル基を含まないアクリルブロックポリマー ((株)クラレ製)

2) CHA : シクロヘキシルアクリレート (大阪有機化学工業 (株)製)

3) HDDA : 1, 6ヘキサジオールジアクリレート (大阪有機化学工業 (株)製)

4) 4HBA : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート (日本化成 (株)製)

6) PTMG 1000 : ポリテトラメチレングリコール 1000 (三菱化学 (株)製) ポリエーテルジオール

7) EB400 : ポリエチレングリコールベンゾエート (三洋化成 (株)製) . . . ポリエチレングリコールのエステル化物

8) ARUFON UH - 2000 : 無溶剤アクリル樹脂 (ガラス転移点: -55、水酸基価: 20mg KOH/g、分子量 11,000、東亜合成 (株)製) . . . 無溶剤アクリルポリマー

9) AB - 6 : 片末端アクリロイル基のポリブチルアクリレートマクロモノマー (東亜合成 (株)製)

10) アクトフロー UT - 1001 : 多官能水酸基型 2 - エチルヘキシルアクリレートのポリマー (綜研化学 (株)製)

9) # 184 : イルガキュア # 184 (ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、BASF社製)

【0057】

実施例及び比較例で得た試験片の評価は、以下の方法に従った。

(評価方法)

(1) 透過率:

分光光度計 (U - 3000、日立ハイテクノロジーズ社製) で 400 ~ 600nm の範囲で、試験片の光線透過率を測定 (ブランク: 2mm厚ガラス板)。

(2) 伸び率 %:

300µm厚の接着剤組成物の硬化膜を作成し、引っ張り試験機 (島津製作所 EZ - S500N) で 5mm/min の速度で接着剤組成物を引っ張り、切断するまでの伸びを測定。

(3) 貯蔵弾性率:

500µm厚の接着剤組成物の硬化膜を作成し、引っ張りモード、周波数 1Hz で粘弾性を測定 (粘弾性測定装置: SII ナノテクノロジー製 DMS 6100)。

(4) 硬化収縮率:

電子比重計 (アルファミラージュ (株)製 SD - 200L) を用いて液体比重、固体比重を測定し次式により算出。

10

20

30

40

50

硬化収縮率% = [(硬化後の比重 - 硬化前の比重) / 硬化後の比重] × 100

(5) 接着強度：

試験片の2枚のガラス、或いはガラスと液晶モジュールを上下に引っ張り試験機で引き剥がし接着強度を測定。

(6) 耐湿性：

80 90% RHの環境に試験片を500h放置し、取り出し後に外観を観察。

(7) 耐沸騰水性：

沸騰水に試験片を3h浸漬し、取り出し後に外観を観察。以下の評価基準にて評価。

：変化無し、合格

：僅かに白化、合格

x：白化、不合格

xx：剥離、不合格

10

(8) 耐熱黄変性

80 の環境に試験片を500h放置し、試験前後のYI (yellowness index) 値を測定し、 YI = 試験後のYI - 試験前のYI (JIS K7373 準拠) より算出。

(9) 耐候性

紫外線フェードメーター (ブラックパネル温度：83 、試験時間500h) にて、試験前後のYI (yellowness index) 値を測定し、 YI = 試験後のYI - 試験前のYI (JIS K7373 準拠) より算出。以下の評価基準にて評価。

20

YI 値の評価基準： YI 値 0 ~ 3 : 合格

3 以上 : 不合格 x

【0058】

以上の評価結果を表1、表2に示す。

【0059】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
(妙) 光重合開始剤	アクリル系熱可塑性エラストマー	20						
	単官能アクリレート	73	20	20	20	20	20	20
	2官能アクリレート	5	78	63	63	63	63	67
	単官能アクリレート		5	5	5	5	5	5
	柔軟性成分			15				6
					15			
						15		15
							15	
								15
評価結果	アト70-UT-1001 仙那村184	2	2	2	2	2	2	2
	ハイズ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	透過率400~600nm	>98	>98	>98	>98	>98	>98	>98
	伸び率%	250	220	350	330	350	360	390
	貯蔵弾性率 25°C (Pa)	2.7×10 ⁵	3.3×10 ⁵	2.6×10 ⁵	2.5×10 ⁵	2.5×10 ⁵	2.4×10 ⁵	2.2×10 ⁵
	硬化収縮率%	3.5	3.5	2.8	2.2	2.4	2.6	2.2
	接着強度(N/cm ²) ガラス/ガラス	250	268	310	275	281	237	294
	ガラス/液晶セル	75	73	68	71	81	77	66
	耐湿性 80°C90%RH×500h	0	0	0	0	0	0	0
	耐沸騰水性 沸騰水浸漬 3h	0	0	0	0	0	0	0
耐熱黄変性 ΔYI値	1.2	1.1	1.5	1.3	1.5	1.6	2.3	
耐候性 ΔYI値	1.3	1.2	1.4	1.5	1.2	1.6	2.7	

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
UV 加重合性アリ	20				20	20	20	20	20
UV 加重合性アリ		20							
ホリアリ			20						
ホリアリ				20					
単官能アクト	73	78	63	63	63	63	63	63	63
2 官能アクト	5	5	5	5	5	5	5	5	5
柔軟性成分					15	15			
							15		
								15	
ARUFON UH-2000									
AB-6									
7外加-UT-1001	2	2	2	2	2	2	2	2	15
仙加 184									
MI	0.2	0.2	2.3	1.4	2.5	3.3	3.3	5.5	4.4
透過率%400~600nm	98	98	78	88	83	78	77	75	65
伸び率%	80	65	77	68	25	33	41	37	40
貯蔵弾性率 25°C (Pa)	4.5×10 ⁵	6.3×10 ⁵	2.6×10 ⁵	2.5×10 ⁵	2.5×10 ⁵	2.4×10 ⁵	2.2×10 ⁵	2.1×10 ⁵	2.3×10 ⁵
硬化収縮率%	3.5	3.5	2.8	2.2	2.4	2.6	2.2	2.7	2.8
接着強度(N/cm ²)	180	175	173	181	145	132	128	131	163
耐湿性 80°C90%RH×500h	55	42	33	37	48	47	41	43	38
耐沸騰水性 沸騰水浸漬 3h	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
耐熱変色性 ΔYI 値	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
耐候性 ΔYI 値	3.3 X	5.2 X	4.1 X	5.5 X	4.8 X	7.2 X	3.9 X	5.2 X	8.3 X
	3.5 X	5.3 X	4.4 X	5.1 X	5.1 X	7.9 X	4.1 X	4.8 X	7.9 X

【商業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、光学部材の他、フレキシ印刷版、家具・建具・什器・自動車内装材等に用いられる化粧シート、半導体素子等の光学部材以外の用途でも有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 3 2 B 27/16 (2006.01) B 3 2 B 27/16

Fターム(参考) 4J040 DF021 DG011 ED001 EE001 EL021 FA081 FA131 FA181 JA03 JB08
KA13 KA28 LA06 LA07 LA10 MA05 MA10 MB05 NA17 PA32
QA02