

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5845362号
(P5845362)

(45) 発行日 平成28年1月20日 (2016. 1. 20)

(24) 登録日 平成27年11月27日 (2015. 11. 27)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L	75/04	(2006. 01)	CO8L	75/04
CO8K	3/00	(2006. 01)	CO8K	3/00
CO8K	3/36	(2006. 01)	CO8K	3/36
CO8K	9/00	(2006. 01)	CO8K	9/00
CO8K	5/29	(2006. 01)	CO8K	5/29

請求項の数 20 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-551856 (P2014-551856)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月15日 (2014. 10. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/077449
 (87) 国際公開番号 W02015/056717
 (87) 国際公開日 平成27年4月23日 (2015. 4. 23)
 審査請求日 平成27年6月15日 (2015. 6. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-217644 (P2013-217644)
 (32) 優先日 平成25年10月18日 (2013. 10. 18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-8733 (P2014-8733)
 (32) 優先日 平成26年1月21日 (2014. 1. 21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-8734 (P2014-8734)
 (32) 優先日 平成26年1月21日 (2014. 1. 21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 高橋 徹
 日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積
 水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 結城 彰
 日本国大阪府三島郡島本町百山2-1 積
 水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 国広 良隆
 日本国滋賀県甲賀市水口町泉1259 積
 水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子部品用接着剤、及び、表示素子用接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル重合性化合物と、湿気硬化型ウレタン樹脂と、光ラジカル重合開始剤と、充填剤とを含有し、

前記充填剤は、一次粒子径が1～50nmであり、

前記ラジカル重合性化合物と前記湿気硬化型ウレタン樹脂との合計100重量部に対する前記充填剤の含有量が1～10重量部である

ことを特徴とする電子部品用接着剤。

【請求項 2】

ラジカル重合性化合物と湿気硬化型ウレタン樹脂との合計100重量部に対して、湿気硬化型ウレタン樹脂の含有量が20～90重量部であることを特徴とする請求項1記載の電子部品用接着剤。

【請求項 3】

充填剤は、無機充填剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の電子部品用接着剤。

【請求項 4】

充填剤は、シリカを含有することを特徴とする請求項3記載の電子部品用接着剤。

【請求項 5】

充填剤は、疎水性表面処理がなされていることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の電子部品用接着剤。

10

20

【請求項 6】

イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも 1 種の基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 7】

遮光剤を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 8】

コーンプレート型粘度計を用いて 25、1 rpm の条件で測定した粘度が 50 ~ 500 Pa・s であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の電子部品用接着剤。

10

【請求項 9】

チクソトロピックインデックスが 1.3 ~ 5.0 であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 10】

硬化物の 25 における引張弾性率が 0.5 ~ 6 kgf/cm² であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の電子部品用接着剤。

【請求項 11】

ラジカル重合性化合物と、湿気硬化型ウレタン樹脂と、光ラジカル重合開始剤と、充填剤とを含有し、

20

前記充填剤は、一次粒子径が 1 ~ 50 nm であり、

前記ラジカル重合性化合物と前記湿気硬化型ウレタン樹脂との合計 100 重量部に対する前記充填剤の含有量が 1 ~ 10 重量部である

ことを特徴とする表示素子用接着剤。

【請求項 12】

ラジカル重合性化合物と湿気硬化型ウレタン樹脂との合計 100 重量部に対して、湿気硬化型ウレタン樹脂の含有量が 20 ~ 90 重量部であることを特徴とする請求項 11 記載の表示素子用接着剤。

【請求項 13】

充填剤は、無機充填剤を含有することを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の表示素子用接着剤。

30

【請求項 14】

充填剤は、シリカを含有することを特徴とする請求項 13 記載の表示素子用接着剤。

【請求項 15】

充填剤は、疎水性表面処理がなされていることを特徴とする請求項 11、12、13 又は 14 記載の表示素子用接着剤。

【請求項 16】

イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも 1 種の基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 11、12、13、14 又は 15 記載の表示素子用接着剤。

40

【請求項 17】

遮光剤を含有することを特徴とする請求項 11、12、13、14、15 又は 16 記載の表示素子用接着剤。

【請求項 18】

コーンプレート型粘度計を用いて 25、1 rpm の条件で測定した粘度が 50 ~ 500 Pa・s であることを特徴とする請求項 11、12、13、14、15、16 又は 17 記載の表示素子用接着剤。

【請求項 19】

チクソトロピックインデックスが 1.3 ~ 5.0 であることを特徴とする請求項 11、12、13、14、15、16、17 又は 18 記載の表示素子用接着剤。

50

【請求項 20】

硬化物の 25 における引張弾性率が $0.5 \sim 6 \text{ kgf/cm}^2$ であることを特徴とする請求項 11、12、13、14、15、16、17、18 又は 19 記載の表示素子用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、形状保持性、接着性、速硬化性、及び、塗布性に優れる光湿気硬化型樹脂組成物に関する。また、本発明は、該光湿気硬化型樹脂組成物を用いてなる電子部品用接着剤及び表示素子用接着剤に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、薄型、軽量、低消費電力等の特徴を有する表示素子として、液晶表示素子や有機 EL 表示素子等が広く利用されている。これらの表示素子では、通常、液晶や発光層の封止、基板や光学フィルムや保護フィルムや各種部材の接着等に光硬化型樹脂組成物が用いられている。

ところで、携帯電話、携帯ゲーム機等、各種表示素子付きモバイル機器が普及している現代において、表示素子の小型化は最も求められている課題であり、小型化の手法として、画像表示部を狭額縁化することが行われている（以下、狭額縁設計ともいう）。しかしながら、狭額縁設計においては、十分に光の届かない部分に光硬化型樹脂組成物が塗布されることがあり、その結果、光の届かない部分に塗布された光硬化型樹脂組成物は硬化が不十分となるという問題があった。そこで、光の届かない部分に塗布された場合でも十分に硬化できる樹脂組成物として光熱硬化型樹脂組成物を用い、光硬化と熱硬化とを併用することも行われているが、高温での加熱により素子等に悪影響を与えるおそれがあった。

20

【0003】

高温での加熱を行わずに樹脂組成物を硬化させる方法として、特許文献 1 には、分子中に少なくとも 1 つのイソシアネート基と少なくとも 1 つの（メタ）アクリロイル基とを有するウレタンプレポリマーを含有する光湿気硬化型樹脂組成物を用い、光硬化と湿気硬化とを併用する方法が開示されている。しかしながら、特許文献 1 に開示されているような光湿気硬化型樹脂組成物を用いた場合、塗布後の樹脂組成物が形状を保持できずに広がったり、基板等の被着体を接着した際の接着性が不十分となったりするという問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 274131 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、形状保持性、接着性、速硬化性、及び、塗布性に優れる光湿気硬化型樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該光湿気硬化型樹脂組成物を用いてなる電子部品用接着剤及び表示素子用接着剤を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ラジカル重合性化合物と、湿気硬化型ウレタン樹脂と、光ラジカル重合開始剤と、充填剤とを含有する光湿気硬化型樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0007】

本発明者らは、従来の光湿気硬化型樹脂組成物において接着性が不十分となる原因が、光硬化性と湿気硬化性との両方を有するウレタンプレポリマーの光硬化性が高すぎることであり、ラジカル重合性化合物と、速硬化性に優れる湿気硬化型ウレタン樹脂と、光

50

ラジカル重合開始剤とを用いることにより、光硬化性と湿気硬化性とを調整して接着性を向上させることを検討した。しかしながら、このような光湿気硬化型樹脂組成物を用いても、塗布後の形状を十分に保持することができないことがあった。そこで本発明者らは、このような光湿気硬化型樹脂組成物に更に充填剤を配合することにより、形状保持性、接着性、速硬化性、及び、塗布性の全てに優れる光湿気硬化型樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物を含有する。

上記ラジカル重合性化合物としては、光重合性を有するラジカル重合性化合物であればよく、分子中にラジカル反応性官能基を有する化合物であれば特に限定されないが、ラジカル反応性官能基として不飽和二重結合を有する化合物が好適であり、特に反応性の面から（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「（メタ）アクリル化合物」ともいう）が好適である。

なお、本明細書において、上記「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味し、上記「（メタ）アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。

【0009】

上記（メタ）アクリル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られるエステル化合物、（メタ）アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ（メタ）アクリレート、イソシアネートに水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、上記「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。また、上記ウレタン（メタ）アクリレートの原料となるイソシアネートのイソシアネート基は、全てウレタン結合の形成に用いられ、上記ウレタン（メタ）アクリレートは、残存イソシアネート基を有さない。

【0010】

上記エステル化合物のうち単官能のものとしては、例えば、N - アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド等のフタルイミドアクリレート類や各種イミドアクリレート、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、4 - ヒドロキシブチル（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、イソブチル（メタ）アクリレート、t - ブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2 - メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、2 - エトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 5H - オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n - オクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、2 - ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2 - フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ビスシクロペンチニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - （メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチル2 - ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2 - （メタ）アクリロ

10

20

30

40

50

イロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0011】

また、上記エステル化合物のうち2官能のものとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(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、1,6-ヘキサジオールジ(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、2-n-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、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、ポリプロピレングリコール(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、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、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエニルジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ(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、カーボネートジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

20

【0012】

また、上記エステル化合物のうち3官能以上のものとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(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、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ(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ヘキサ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。

30

【0013】

上記エポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られるもの等が挙げられる。

【0014】

上記エポキシ(メタ)アクリレートを合成するための原料となるエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物、ビスフェノールA型エビスルフィド樹脂等が挙げられる。

40

【0015】

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jER828EL、jER1001、jER1004(いずれも三菱化学社製)、エピクロン

50

850-S(DIC社製)等が挙げられる。

上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jER806、jER4004(いずれも三菱化学社製)等が挙げられる。

上記ビスフェノールS型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンEXA1514(DIC社製)等が挙げられる。

上記2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、RE-810NM(日本化薬社製)等が挙げられる。

上記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンEXA7015(DIC社製)等が挙げられる。

上記プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EP-4000S(ADEKA社製)等が挙げられる。

上記レゾルシノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EX-201(ナガセケムテックス社製)等が挙げられる。

上記ビフェニル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jERYX-4000H(三菱化学社製)等が挙げられる。

上記スルフィド型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YSLV-50TE(新日鉄住金化学社製)等が挙げられる。

上記ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YSLV-80DE(新日鉄住金化学社製)等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EP-4088S(ADEKA社製)等が挙げられる。

上記ナフタレン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700(いずれもDIC社製)等が挙げられる。

上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンN-770(DIC社製)等が挙げられる。

上記オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンN-670-EXP-S(DIC社製)等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンHP7200(DIC社製)等が挙げられる。

上記ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、NC-3000P(日本化薬社製)等が挙げられる。

上記ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ESN-165S(新日鉄住金化学社製)等が挙げられる。

上記グリシジルアミン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jER630(三菱化学社製)、エピクロン430(DIC社製)、TETRAD-X(三菱ガス化学社製)等が挙げられる。

上記アルキルポリオール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ZX-1542(新日鉄住金化学社製)、エピクロン726(DIC社製)、エポライト80MFA(共栄社化学社製)、デナコールEX-611(ナガセケムテックス社製)等が挙げられる。

上記ゴム変性型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YR-450、YR-207(いずれも新日鉄住金化学社製)、エポリードPB(ダイセル化学工業社製)等が挙げられる。

上記グリシジルエステル化合物のうち市販されているものとしては、例えば、デナコールEX-147(ナガセケムテックス社製)等が挙げられる。

上記ビスフェノールA型エビスルフィド樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、jERYL-7000(三菱化学社製)等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂のうちその他に市販されているものとしては、例えば、YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(いずれも新日鉄住金化学社製)、XAC4151(旭化成社製)、jER1031、jER1032(いずれも三菱化学社製)、

10

20

30

40

50

EXA-7120 (DIC社製)、TEPIC (日産化学社製) 等が挙げられる。

【0016】

上記エポキシ (メタ) アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、EBECRYL 860、EBECRYL 3200、EBECRYL 3201、EBECRYL 3412、EBECRYL 3600、EBECRYL 3700、EBECRYL 3701、EBECRYL 3702、EBECRYL 3703、EBECRYL 3800、EBECRYL 6040、EBECRYL RDX 63182 (いずれもダイセル・オルネクス社製)、EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020 (いずれも新中村化学工業社製)、エポキシエステル M-600A、エポキシエステル 40EM、エポキシエステル 70PA、エポキシエステル 200PA、エポキシエステル 80MFA、エポキシエステル 3002M、エポキシエステル 3002A、エポキシエステル 1600A、エポキシエステル 3000M、エポキシエステル 3000A、エポキシエステル 200EA、エポキシエステル 400EA (いずれも共栄社化学社製)、デナコールアクリレート DA-141、デナコールアクリレート DA-314、デナコールアクリレート DA-911 (いずれもナガセケムテックス社製) 等が挙げられる。

10

【0017】

上記ウレタン (メタ) アクリレートは、例えば、イソシアネート基を有する化合物に対して、水酸基を有する (メタ) アクリル酸誘導体を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

20

【0018】

上記ウレタン (メタ) アクリレートの原料となるイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート (MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI)、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス (イソシアネートフェニル) チオフォスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,6,10-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

30

【0019】

また、上記イソシアネートとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリオールと過剰のイソシアネートとの反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。

【0020】

上記ウレタン (メタ) アクリレートの原料となる、水酸基を有する (メタ) アクリル酸誘導体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ (メタ) アクリレートや、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ (メタ) アクリレート又はジ (メタ) アクリレートや、ビスフェノール A 型エポキシ (メタ) アクリレート等のエポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

40

【0021】

上記ウレタン (メタ) アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、M-1100、M-1200、M-1210、M-1600 (いずれも東亜合成社製)、EBECRYL 230、EBECRYL 270、EBECRYL 4858、EBECRYL 8402、EBECRYL 8411、EBECRYL 8412、EBECRYL 8413、EBECRYL 8804、EBECRYL 8803、EBECRYL 8807、EBECR

50

YL9260、EBECRYL1290、EBECRYL5129、EBECRYL4842、EBECRYL210、EBECRYL4827、EBECRYL6700、EBECRYL220、EBECRYL2220、KRM7735、KRM-8295（いずれもダイセル・オルネクス社製）、アートレジンUN-9000H、アートレジンUN-9000A、アートレジンUN-7100、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-330、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-1200TPK、アートレジンSH-500B（いずれも根上工業社製）、U-2HA、U-2PHA、U-3HA、U-4HA、U-6H、U-6LPA、U-6HA、U-10H、U-15HA、U-122A、U-122P、U-108、U-108A、U-324A、U-340A、U-340P、U-1084A、U-2061BA、UA-340P、UA-4100、UA-4000、UA-4200、UA-4400、UA-5201P、UA-7100、UA-7200、UA-W2A（いずれも新中村化学工業社製）、AI-600、AH-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T（いずれも共栄社化学社製）等が挙げられる。

【0022】

また、上述した以外のその他のラジカル重合性化合物も適宜使用することができる。

上記その他のラジカル重合性化合物としては、例えば、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド化合物や、スチレン、 α -メチルスチレン、N-ピロピドン、N-ビニルカプロラクトン等のビニル化合物等が挙げられる。

【0023】

上記ラジカル重合性化合物は、硬化性を調整する等の観点から、単官能ラジカル重合性化合物と多官能ラジカル重合性化合物とを含有することが好ましい。単官能ラジカル重合性化合物のみを用いた場合、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が硬化性に劣るものとなることがあり、多官能ラジカル重合性化合物のみを用いた場合、得られる光湿気硬化型樹脂組成物がタック性に劣るものとなることがある。なかでも、上記単官能ラジカル重合性化合物として分子中に窒素原子を有する化合物と、上記多官能ラジカル重合性化合物としてウレタン（メタ）アクリレートとを組み合わせる用いることがより好ましい。また、上記多官能ラジカル重合性化合物は、2官能又は3官能であることが好ましく、2官能であることがより好ましい。

【0024】

上記ラジカル重合性化合物が、上記単官能ラジカル重合性化合物と上記多官能ラジカル重合性化合物とを含有する場合、上記多官能ラジカル重合性化合物の含有量は、上記単官能ラジカル重合性化合物と上記多官能ラジカル重合性化合物との合計100重量部に対して、好ましい下限が2重量部、好ましい上限が30重量部である。上記多官能ラジカル重合性化合物の含有量が2重量部未満であると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が硬化性に劣るものとなることがある。上記多官能ラジカル重合性化合物の含有量が30重量部を超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物がタック性に劣るものとなることがある。上記多官能ラジカル重合性化合物の含有量のより好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は20重量部である。

【0025】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、湿気硬化型ウレタン樹脂を含有する。上記湿気硬化型ウレタン樹脂は、分子内のイソシアネート基が空气中又は被着体中の水分と反応して硬化する。また、湿気硬化成分として架橋性シリル基を有する化合物等を用いる場合と比べ、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が速硬化性に優れるものとなる。

【0026】

上記湿気硬化型ウレタン樹脂は、イソシアネート基を有することが好ましく、1分子中にイソシアネート基を1個のみ有していてもよいし、2個以上有していてもよい。なかでも

10

20

30

40

50

、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーであることが好ましい。

上記ウレタンプレポリマーは、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール化合物と、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化合物とを反応させることにより、得ることができる。

【0027】

上記ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応は、通常、ポリオール化合物中の水酸基(OH)とポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基(NCO)のモル比で $[NCO]/[OH] = 2.0 \sim 2.5$ の範囲で行われる。

【0028】

上記ポリオール化合物としては、ポリウレタンの製造に通常用いられている公知のポリオール化合物を使用することができ、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアルキレンポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。これらのポリオール化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

10

【0029】

上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価カルボン酸とポリオールとの反応により得られるポリエステルポリオールや、 ϵ -カプロラク톤を開環重合して得られるポリ- ϵ -カプロラクトンポリオール等が挙げられる。

【0030】

上記ポリエステルポリオールの原料となる上記多価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタル酸、2,6-ナフタル酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドデカメチレンジカルボン酸等が挙げられる。

20

【0031】

上記ポリエステルポリオールの原料となる上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオール等が挙げられる。

【0032】

上記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランの開環重合物、及び、これらやその誘導体のランダム共重合体又はブロック共重合体や、ビスフェノール型のポリオキシアルキレン変性体等が挙げられる。

30

【0033】

上記ビスフェノール型のポリオキシアルキレン変性体は、ビスフェノール型分子骨格の活性水素部分にアルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド等)を付加反応させて得られるポリエーテルポリオールであり、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。上記ビスフェノール型のポリオキシアルキレン変性体は、ビスフェノール型分子骨格の両末端に、1種又は2種以上のアルキレンオキシドが付加されていることが好ましい。ビスフェノール型としては特に限定されず、A型、F型、S型等が挙げられ、好ましくはビスフェノールA型である。

40

【0034】

上記ポリアルキレンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール、水素化ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。

【0035】

上記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートポリオール、ポリシクロヘキサジメチレンカーボネートポリオール等が挙げられる。

【0036】

上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、

50

ジフェニルメタンジイソシアネートの液状変性物、ポリメリックMDI（メタンジイソシアネート）、トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート等が挙げられる。なかでも、蒸気圧や毒性の低い点、扱いやすさの点からジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物が好ましい。上記ポリイソシアネート化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

【0037】

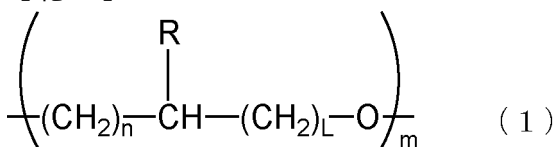
また、上記湿気硬化型ウレタン樹脂は、下記式(1)で表される構造を有するポリオール化合物を用いて得られたものであることが好ましい。下記式(1)で表される構造を有するポリオール化合物を用いることにより、接着性に優れる組成物や、柔軟で伸びがよい硬化物を得ることができ、上記ラジカル重合性化合物との相溶性に優れるものとなる。

10

なかでも、プロピレングリコールや、テトラヒドロフラン（THF）化合物の開環重合化合物や、メチル基等の置換基を有するテトラヒドロフラン化合物の開環重合化合物からなるポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。

【0038】

【化1】



【0039】

式(1)中、Rは、水素、メチル基、又は、エチル基を表し、nは、1～10の整数、Lは、0～5の整数、mは、1～500の整数である。nは、1～5であることが好ましく、Lは0～4であることが好ましく、mは、50～200であることが好ましい。

20

なお、Lが0の場合とは、Rと結合した炭素が直接酸素と結合している場合を意味する。

【0040】

更に、上記湿気硬化型ウレタン樹脂は、ラジカル重合性官能基を有していてもよい。

上記湿気硬化型ウレタン樹脂が有していてもよいラジカル重合性官能基としては、不飽和二重結合を有する基が好ましく、特に反応性の面から（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

なお、ラジカル重合性官能基を有する湿気硬化型ウレタン樹脂は、ラジカル重合性化合物には含まず、湿気硬化型ウレタン樹脂として扱う。

30

【0041】

上記湿気硬化型ウレタン樹脂の重量平均分子量の好ましい下限は800、好ましい上限は1万である。上記湿気硬化型ウレタン樹脂の重量平均分子量が800未満であると、架橋密度が高くなり、柔軟性が損なわれることがある。上記湿気硬化型ウレタン樹脂の重量平均分子量が1万を超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が塗布性に劣るものとなることがある。上記湿気硬化型ウレタン樹脂の重量平均分子量のより好ましい下限は2000、より好ましい上限は8000、更に好ましい下限は3000、更に好ましい上限は6000である。

なお、本明細書において上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。GPCによってポリスチレン換算による重量平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、Shodex LF-804（昭和電工社製）等が挙げられる。また、GPCで用いる溶媒としては、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

40

【0042】

上記湿気硬化型ウレタン樹脂の含有量は、上記ラジカル重合性化合物と上記湿気硬化型ウレタン樹脂との合計100重量部に対して、好ましい下限が20重量部、好ましい上限が90重量部である。上記湿気硬化型ウレタン樹脂の含有量が20重量部未満であると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が湿気硬化性に劣るものとなることがある。上記湿気硬化型ウレタン樹脂の含有量が90重量部を超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が光

50

硬化性に劣るものとなることがある。上記湿気硬化型ウレタン樹脂の含有量のより好ましい下限は30重量部、より好ましい上限は75重量部、更に好ましい下限は41重量部、更に好ましい上限は70重量部である。

【0043】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、光ラジカル重合開始剤を含有する。

上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、チオキサントン等が挙げられる。

【0044】

上記光ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 651、IRGACURE 784、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE01、ルシリンTPO（いずれもBASF Japan社製）、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（いずれも東京化成工業社製）等が挙げられる。

【0045】

上記光ラジカル重合開始剤の含有量は、上記ラジカル重合性化合物100重量部に対して、好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が10重量部である。上記光ラジカル重合開始剤の含有量が0.01重量部未満であると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物を十分に光硬化させることができないことがある。上記光ラジカル重合開始剤の含有量が10重量部を超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物の保存安定性が低下することがある。上記光ラジカル重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は5重量部である。

【0046】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、充填剤を含有する。上記充填剤を含有することにより、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、好適なチクソ性を有するものとなり、塗布後の形状を十分に保持することができる。

【0047】

上記充填剤は、一次粒子径の好ましい下限が1nm、好ましい上限が50nmである。上記充填剤の一次粒子径が1nm未満であると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が塗布性に劣るものとなることがある。上記充填剤の一次粒子径が50nmを超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が塗布後の形状保持性に劣るものとなることがある。上記充填剤の一次粒子径のより好ましい下限は5nm、より好ましい上限は30nm、更に好ましい下限は10nm、更に好ましい上限は20nmである。

なお、上記充填剤の一次粒子径は、NICOMP 380ZLS（PARTICLE SIZING SYSTEMS社製）を用いて、上記充填剤を溶媒（水、有機溶媒等）に分散させて測定することができる。

また、上記充填剤は、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物中において二次粒子（一次粒子が複数集まったもの）として存在する場合があります、このような二次粒子の粒子径の好ましい下限は5nm、好ましい上限は500nm、より好ましい下限は10nm、より好ましい上限は100nmである。上記充填剤の二次粒子の粒子径は、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物又はその硬化物を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察することにより測定することができる。

【0048】

上記充填剤としては、無機充填剤が好ましく、例えば、シリカ、タルク、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等が挙げられる。なかでも、得られる光湿気硬化型樹脂組成物がUV光透過性に優れるものとなることから、シリカが好ましい。これらの充填剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

【0049】

上記充填剤は、疎水性表面処理がなされていることが好ましい。上記疎水性表面処理によ

り、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が塗布後の形状保持性により優れるものとなる。
上記疎水性表面処理としては、シリル化处理、アルキル化处理、エポキシ化处理等が挙げられる。なかでも、形状保持性を向上させる効果に優れることから、シリル化处理が好ましく、トリメチルシリル化处理がより好ましい。

【0050】

上記充填剤を疎水性表面処理する方法としては、例えば、シランカップリング剤等の表面処理剤を用いて、充填剤の表面を処理する方法等が挙げられる。

具体的には例えば、上記トリメチルシリル化处理シリカは、例えば、シリカをゾルゲル法等の方法で合成し、シリカを流動させた状態でヘキサメチルジシラザンを噴霧する方法や、アルコール、トルエン等の有機溶媒中にシリカを加え、更に、ヘキサメチルジシラザンと水とを加えた後、水と有機溶媒とをエバポレーターで蒸発乾燥させる方法等により作製することができる。

10

【0051】

上記充填剤の含有量は、上記ラジカル重合性化合物と上記湿気硬化型ウレタン樹脂との合計100重量部に対して、好ましい下限が1重量部、好ましい上限が20重量部である。上記充填剤の含有量が1重量部未満であると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が塗布後の形状保持性に劣るものとなることがある。上記充填剤の含有量が20重量部を超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が塗布性に劣るものとなることがある。上記充填剤の含有量のより好ましい下限は2重量部、より好ましい上限は15重量部であり、更に好ましい下限は3重量部、更に好ましい上限は10重量部、特に好ましい下限は4重量部である。

20

【0052】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物を含有することが好ましい。上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物は、水分との反応性が高く、保存時における湿気硬化型ウレタン樹脂と水分との反応を防止する役割を有する。なお、ウレタン結合とイソシアネート基とを有する化合物は、上記湿気硬化型ウレタン樹脂として扱う。

【0053】

上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物は、系中を移動して水分と迅速に反応させる必要があるため、分子量が小さいことが好ましく、特に、イソシアネート基やイソチオシアネート基を有する化合物の場合、分子量の好ましい上限は500、より好ましい上限は300である。また、水分との反応速度を速くして効果的に水分を除去する観点から、芳香族環を有するイソシアネート基や、芳香族環を有するイソチオシアネート基を有する化合物が好適である。なお、カルボジイミド基を有する化合物には、特に制限はない。また、水分と反応しなかったイソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物は、湿気硬化型ウレタン樹脂の硬化に寄与し、架橋密度が向上することで、得られる光湿気硬化型樹脂組成物の硬化物が接着性に優れるものとなる。

30

40

【0054】

上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物は、単官能であってもよいし、多官能であってもよいが、水分に対して適度な反応性を有することから2官能であることが好ましい。

なお、上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物は、化学的に水分を除去するものであるが、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物に使用する各材料を配合する前に、予め、必要に応じて、各材料に物理的な処理（ゼオライトのような水分吸着剤による水分の除去）を

50

行っておいてもよい。

【0055】

上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物のなかでも、架橋密度を向上させ、得られる光湿気硬化型樹脂組成物の硬化物を接着性に優れるものとする効果に優れることから、イソシアネート基を有する化合物が好ましい。

上記イソシアネート基を有する化合物は、上記湿気硬化型ウレタン樹脂の原料となるポリイソシアネート化合物と同様の化合物であってもよいし、異なってもよい。

【0056】

上記イソシアネート基を有する化合物としては、具体的には例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、ノルボルナンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,6,10-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

また、イソチオシアネート基を有する化合物としては、具体的には例えば、ベンジルイソチオシアネート、フェニルイソチオシアネート、4-フェニルブチルイソチオシアネート、3-フェニルプロピルイソチオシアネート等が挙げられる。

また、カルボジイミド基を有する化合物としては、具体的には例えば、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド等が挙げられ、市販されているものとしては、例えば、カルボジライトLA-1(日清紡社製)等が挙げられる。

これらは、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

【0057】

上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物の含有量は、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物全体100重量部中において、好ましい下限が0.05重量部、好ましい上限が10重量部である。上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物の含有量が0.05重量部未満であると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物が保存安定性や接着性に劣るものとなることがある。上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物の含有量が10重量部を超えると、湿気硬化型ウレタン樹脂の硬化時の架橋度が上がりすぎて、硬くもろくなることがある。上記イソシアネート基、イソチオシアネート基、及び、カルボジイミド基からなる群より選択される少なくとも1種の基を有する化合物の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は3.0重量部、更に好ましい下限は0.2重量部、更に好ましい上限は1.5重量部である。

【0058】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、遮光剤を含有してもよい。上記遮光剤を含有することにより、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、遮光性に優れるものとなって表示素子の光漏れを防止することができる。

なお、本明細書において、上記「遮光剤」は、可視光領域の光を透過させ難い能力を有する材料を意味する。

【0059】

上記遮光剤としては、例えば、酸化鉄、チタンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、フラーレン、カーボンブラック、樹脂被覆型カーボンブラック等が挙げられる。

また、上記遮光剤は、黒色を呈するものでなくてもよく、可視光領域の光を透過させ難い能力を有する材料であれば、シリカ、タルク、チタン等、充填剤として挙げた材料等も上記遮光剤に含まれる。なかでも、チタンブラックが好ましい。

【0060】

上記チタンブラックは、波長300～800nmの光に対する平均透過率と比較して、紫外線領域付近、特に波長370～450nmの光に対する透過率が高くなる物質である。即ち、上記チタンブラックは、可視光領域の波長の光を十分に遮蔽することで本発明の光湿気硬化型樹脂組成物に遮光性を付与する一方、紫外線領域付近の波長の光は透過させる性質を有する遮光剤である。従って、光ラジカル重合開始剤として、上記チタンブラックの透過率の高くなる波長(370～450nm)の光によって反応を開始可能なものを用いることで、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物の光硬化性をより増大させることができる。また一方で、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物に含有される遮光剤としては、絶縁性の高い物質が好ましく、絶縁性の高い遮光剤としてもチタンブラックが好適である。

上記チタンブラックは、光学濃度(OD値)が、3以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましい。また、上記チタンブラックは、黒色度(L値)が9以上であることが好ましく、11以上であることがより好ましい。上記チタンブラックの遮光性は高ければ高いほど良く、上記チタンブラックのOD値に好ましい上限は特に無いが、通常は5以下となる。

【0061】

上記チタンブラックは、表面処理されていないものでも十分な効果を発揮するが、表面がカップリング剤等の有機成分で処理されているものや、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の無機成分で被覆されているもの等、表面処理されたチタンブラックを用いることもできる。なかでも、有機成分で処理されているものは、より絶縁性を向上できる点で好ましい。

また、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物を用いて製造した表示素子は、光湿気硬化型樹脂組成物が十分な遮光性を有するため、光の漏れ出しがなく高いコントラストを有し、優れた画像表示品質を有するものとなる。

【0062】

上記チタンブラックのうち市販されているものとしては、例えば、12S、13M、13M-C、13R-N(いずれも三菱マテリアル社製)、ティラックD(赤穂化成社製)等

【0063】

上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましい上限は $40\text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましい下限は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましい上限は $25\text{ m}^2/\text{g}$ である。また、上記チタンブラックのシート抵抗の好ましい下限は、樹脂と混合された場合(70%配合)において、 10^9 / であり、より好ましい下限は 10^{11} / である。

【0064】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物において、上記遮光剤の一次粒子径は、表示素子の基板間の距離以下等、用途に応じて適宜選択されるが、好ましい下限は30nm、好ましい上限は500nmである。上記遮光剤の一次粒子径が30nm未満であると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物の粘度やチクソトロピーが大きく増大してしまい、作業性が悪くなることがある。上記遮光剤の一次粒子径が500nmを超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物における遮光剤の分散性が低下し、遮光性が低下することがある。上記遮光剤の一次粒子径のより好ましい下限は50nm、より好ましい上限は200nmである。

【0065】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物全体における上記遮光剤の含有量は特に限定されないが、好ましい下限は0.05重量%、好ましい上限は10重量%である。上記遮光剤の含有量が0.05重量%未満であると、十分な遮光性が得られないことがある。上記遮光剤の含有量が10重量%を超えると、得られる光湿気硬化型樹脂組成物の基板等に対する接着性や硬化後の強度が低下したり、描画性が低下したりすることがある。上記遮光剤の含有

量のより好ましい下限は0.1重量%、より好ましい上限は2重量%、更に好ましい上限は1重量%である。

【0066】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、更に、必要に応じて、着色剤、イオン液体、溶剤、金属含有粒子、反応性希釈剤等の添加剤を含有してもよい。

【0067】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、ラジカル重合性化合物と、湿気硬化型ウレタン樹脂と、光ラジカル重合開始剤と、充填剤と、必要に応じて添加する添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

10

【0068】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、含有する水分量が100ppm以下であることが好ましい。上記水分量が100ppmを超えると、保存中に上記湿気硬化型ウレタン樹脂と水分が反応しやすくなり、光湿気硬化型樹脂組成物が保存安定性に劣るものとなる。上記水分量は80ppm以下であることがより好ましい。

なお、上記水分量は、カールフィッシャー水分測定装置により測定することができる。

【0069】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物における、コーンプレート型粘度計を用いて25、1rpmの条件で測定した粘度の好ましい下限は50Pa・s、好ましい上限は500Pa・sである。上記粘度が50Pa・s未満であったり、500Pa・sを超えたりすると、光湿気硬化型樹脂組成物を電子部品用接着剤や表示素子用接着剤に用いる場合に基板等の被着体に塗布する際の作業性が悪くなることがある。上記粘度のより好ましい下限は80Pa・s、より好ましい上限は300Pa・s、更に好ましい上限は200Pa・sである。

20

【0070】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物のチクソトロピックインデックスの好ましい下限は1.3、好ましい上限は5.0である。上記チクソトロピックインデックスが1.3未満であったり、5.0を超えたりすると、光湿気硬化型樹脂組成物を電子部品用接着剤や表示素子用接着剤に用いる場合に基板等の被着体に塗布する際の作業性が悪くなることがある。上記チクソトロピックインデックスのより好ましい下限は1.5、より好ましい上限は4.0である。

30

なお、本明細書において上記チクソトロピックインデックスとは、コーンプレート型粘度計を用いて25、1rpmの条件で測定した粘度を、コーンプレート型粘度計を用いて25、10rpmの条件で測定した粘度で除した値を意味する。

【0071】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、硬化後の1mm厚みの硬化物の光学濃度(OD値)が1以上であることが好ましい。上記OD値が1未満であると、遮光性が不十分となり、表示素子に用いた場合に光の漏れ出しが発生し、高いコントラストを得ることができないことがある。上記OD値は1.5以上であることがより好ましい。

上記OD値は高いほど良いが、上記OD値を高くするために遮光剤を多く配合しすぎると、増粘による作業性の低下等が生じることから、遮光剤の配合量とのバランスをとるため、上記硬化体のOD値の好ましい上限は4である。

40

なお、上記光湿気硬化型樹脂組成物の硬化後のOD値は、光学濃度計を用いて測定することができる。

【0072】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、硬化物の25における引張弾性率の好ましい下限が0.5kgf/cm²、好ましい上限が6kgf/cm²である。上記引張弾性率が0.5kgf/cm²未満であると、柔らかすぎて、凝集力が弱く、接着力が低くなることがある。上記引張弾性率が6kgf/cm²を超えると、柔軟性が損なわれることがある。上記引張弾性率のより好ましい下限は1kgf/cm²、より好ましい上限は4kgf

50

/ cm^2 である。

なお、本明細書において上記「引張弾性率」は、引張り試験機（例えば、島津製作所社製、「EZ - Graph」）を用いて、硬化物を 10 mm/min の速度で引張り、 50% 伸びた時の力として測定される値を意味する。

【0073】

本発明の光湿気硬化型樹脂組成物は、電子部品用接着剤や表示素子用接着剤として特に好適に用いることができる。本発明の光湿気硬化型樹脂組成物を用いてなる電子部品用接着剤、及び、本発明の光湿気硬化型樹脂組成物を用いてなる表示素子用接着剤もまた、それぞれ本発明の1つである。

【発明の効果】

10

【0074】

本発明によれば、形状保持性、接着性、速硬化性、及び、塗布性に優れる光湿気硬化型樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該光湿気硬化型樹脂組成物を用いてなる電子部品用接着剤及び表示素子用接着剤を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】(a)は、接着性評価用サンプルを上から見た場合を示す模式図であり、(b)は、接着性評価用サンプルを横から見た場合を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0076】

20

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0077】

(合成例1(ウレタンプレポリマーAの作製))

ポリオールとして100重量部のポリテトラメチレンエーテルグリコール(三菱化学社製、「PTMG-2000」と、0.01重量部のジブチル錫ジラウレートとを500mL容のセパラブルフラスコに入れ、真空下(20 mmHg 以下)、100 で30分間攪拌し、混合した。その後常圧とし、ジイソシアネートとして26.5重量部のPure MDI(日曹商事社製)を入れ、80 で3時間攪拌し、反応させ、ウレタンプレポリマーA(重量平均分子量2700)を得た。

30

【0078】

(合成例2(ウレタンプレポリマーBの作製))

ポリオールとして100重量部のEXCENOL 2020(旭硝子社製)と、0.01重量部のジブチル錫ジラウレートとを500mL容のセパラブルフラスコに入れ、真空下(20 mmHg 以下)、100 で30分間攪拌し、混合した。その後常圧とし、ジイソシアネートとして26.5重量部のPure MDI(日曹商事社製)を入れ、80 で3時間攪拌し、反応させ、ウレタンプレポリマーB(重量平均分子量2900)を得た。

【0079】

(合成例3(ウレタンプレポリマーCの作製))

合成例1と同様にして得られたウレタンプレポリマーAの入った反応容器に、ヒドロキシエチルメタクリレート1.3重量部と、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩(和光純薬工業社製、「Q-1301」)0.14重量部とを添加し、窒素気流下、80 で1時間攪拌混合して、分子末端にイソシアネート基とメタクリロイル基とを有するウレタンプレポリマーC(重量平均分子量3100)を得た。

40

【0080】

(合成例4(ウレタンプレポリマーDの作製))

ポリオールとして100重量部のKuraray Polyol P-5010(クラレ社製)と、0.01重量部のジブチル錫ジラウレートとを500mL容のセパラブルフラスコに入れ、真空下(20 mmHg 以下)、100 で30分間攪拌し、混合した。その後常圧とし、ジイソシアネートとして10.5重量部のPure MDI(日曹商事社製

50

）を入れ、80 で3時間攪拌し、反応させ、ウレタンプレポリマーD（重量平均分子量5700）を得た。

【0081】

（実施例1～3、6～8、11～23、参考例4、5、9、10、比較例1～4）

表1～3に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式攪拌装置（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて攪拌した後、セラミック3本ロールにて均一に混合して実施例1～3、6～8、11～23、参考例4、5、9、10、比較例1～4の光湿気硬化型樹脂組成物を得た。

なお、表における「ウレタンプレポリマーA」は合成例1に記載した、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーであり、「ウレタンプレポリマーB」は合成例2
10
に記載した、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーであり、「ウレタンプレポリマーC」は合成例3に記載した、分子末端にイソシアネート基とメタクリロイル基とを有するウレタンプレポリマーである。

【0082】

<評価>

実施例及び比較例で得られた各光湿気硬化型樹脂組成物について以下の評価を行った。結果を表1～3に示した。

【0083】

（塗布性（細孔通過性））

実施例及び比較例で得られた各光湿気硬化型樹脂組成物30gを、口径4cmの濾過装置に150メッシュのフィルターを敷いて、0.2MPaの圧力で加圧濾過を行い、その通過時間を評価した。通過に必要な時間が20秒未満であった場合を「○」、20秒以上30秒未満であった場合を「△」、通過に必要な時間が30秒以上2分未満であった場合を「×」、通過に必要な時間が2分以上5分未満であった場合を「×」、通過に必要な時間が5分以上であった場合を「×」として、光湿気硬化型樹脂組成物の塗布性（細孔通過性）を評価した。

【0084】

（形状保持性）

実施例及び比較例で得られた各光湿気硬化型樹脂組成物を、2mLテルモシリンジに取り、スライドガラス上に直線上に塗った直後に高圧水銀ランプを用いて500mJ/cm²
30
の紫外線を照射して光硬化させ、線幅（ t_0 ）を測定した。同様にして、得られた各光湿気硬化型樹脂組成物をスライドガラス上に塗り、1分間静置後に500mJの高圧水銀ランプを照射して光硬化させ、線幅（ t_1 ）を測定した。 $t_1/t_0 = 0.9$ であった場合を「○」、 $0.8 < t_1/t_0 < 0.9$ であった場合を「△」、 $0.6 < t_1/t_0 < 0.8$ であった場合を「×」、 $t_1/t_0 < 0.6$ であった場合を「×」として、光湿気硬化型樹脂組成物の形状保持性を評価した。

【0085】

（接着性）

実施例及び比較例で得られた各光湿気硬化型樹脂組成物約0.2mLを、薬さじを用いてスライドガラス上に0.5cmの円形に塗り、高圧水銀ランプを用いて500mJ/cm²
40
の紫外線を照射して光硬化させた。その後、スライドガラスを貼り合わせ、貼り合わせ面に10gの重りを載せ、16時間静置し、接着性評価用サンプルを得た。図1に接着性評価用サンプルを上から見た場合を示す模式図（図1（a））、及び、接着性評価用サンプルを横から見た場合を示す模式図（図1（b））を示した。

得られた接着性評価用サンプルを85%、85RH%の恒温恒湿オープンに入れ、地面に対して10gの重りを垂直につるし、24時間静置した。24時間静置後のズレが1mm以下であった場合を「○」、1mmを超え3mm以下であった場合を「△」、3mmを超えた場合を「×」として、光湿気硬化型樹脂組成物の接着性を評価した。

【0086】

（粘度及びチクソトロピックインデックス）

実施例及び比較例で得られた各光湿気硬化型樹脂組成物について、コーンプレート型粘度計（東機産業社製、「VISCOMETER TV-22」）を用いて25、1rpmの条件で粘度を測定した。

また、実施例及び比較例で得られた各光湿気硬化型樹脂組成物について、コーンプレート型粘度計を用いて25、1rpmの条件で測定した粘度を、コーンプレート型粘度計を用いて25、10rpmの条件で測定した粘度で除することによりチクソトロピックインデックスを算出した。

【0087】

（柔軟性）

実施例及び比較例で得られた各光湿気硬化型樹脂組成物について、高圧水銀ランプを用いて、500mJ/cm²の紫外線を照射することによって光硬化させ、その後、一晚放置することにより湿気硬化させた。得られた硬化物をダンベル状（「JIS K 6251」で規定される6号形）に打ち抜いて得られた試験片について、25において、引張試験機（島津製作所社製、「EZ-Graph」）を用いて、10mm/minの速度で引張り、50%伸びた時の力を引張弾性率として求めた。

【0088】

【表 1】

	実施例			参考例			実施例			参考例			実施例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
組成 (重量部)	ウレタンアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「KRM7735」、70%が2官能)														
	ラジカル重合性化合物 フェノキシエチルアクリレート (共栄社化学社製、「ライトアクリレートPO-A」、単官能)														
	ラウリルアクリレート (共栄社化学社製、「ライトアクリレートL-A」、単官能)														
	湿気硬化型ウレタン樹脂 ウレタンポリマーA(重量平均分子量2700)														
	光ラジカル重合開始剤 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)-ブタン-1 (BASF Japan社製、「IRGACURE 369」)														
	充填剤 トリメチルシリル化処理シリカ (日本アエロジル社製、「R812」、一次粒子径7nm) オクテシルシリル化処理シリカ (日本アエロジル社製、「R805」、一次粒子径12nm) シリコーン処理シリカ (日本アエロジル社製、「RY300」、一次粒子径7nm) シリコーン処理シリカ (日本アエロジル社製、「RY50」、一次粒子径40nm) 中空ナノシリカ (日鉄鉱業社製、「シリナックス」、一次粒子径100nm)														
評価	塗布性(細孔通過性)														
	形状保持性														
	接着性														
	粘度(Pa・s)														
	チクソトロピックインデックス														
	柔軟性(引張弾性率(kgf/cm ²))														

【表 2】

		実施例											
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
組成 (重量部)	ラジカル重合性化合物	ウレタンアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「KRM7735」、70%が2官能)											
		フェノキシエチルアクリレート (共栄社化学社製、「ライトアクリレートPO-A」、単官能)											
		ラウリルアクリレート (共栄社化学社製、「ライトアクリレートL-A」、単官能)											
		20	20	20	20	15	20	20	20	20	20	40	8
	湿気硬化型ウレタン樹脂	20	20	15	15	11	20	20	20	20	20	16	—
		50	50	—	25	—	—	50	50	50	50	20	—
		ウレタンブレンポリマーB(重量平均分子量2900)											
		—	—	50	25	35	—	—	—	—	—	—	65
	光ラジカル重合開始剤	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	25
		—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—
0.1		3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
8		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	3	
評価	充填剤	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-1 (BASF Japan社製、「IRGACURE 369」) トリメチルシリル化処理シリカ (日本アエロジル社製、「R812」、一次粒子径7nm)											
	イソシアネート基を 有する化合物	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	
	イソシアネート基を 有する化合物	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	
	カルボジイミド基を 有する化合物	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	
	遮光剤	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	
	チタンブラック (三菱マテリアル社製、「13M-C」)												
	塗布性(細孔通過性)												
	形状保持性												
評価	接着性												
	粘度(Pa・s)												
	チクソロビクインデックス												
	柔軟性(引張弾性率(kgf/cm ²))												

【 0 0 9 0 】

10

20

30

40

【表 3】

			比較例			
			1	2	3	4
組成 (重量部)	ラジカル 重合性化合物	ウレタンアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「KRM7735」、70%が2官能)	10	—	50	—
		フェノキシエチルアクリレート (共栄社化学社製、「ライトアクリレートPO-A」、単官能)	20	—	25	—
		ラウリルアクリレート (共栄社化学社製、「ライトアクリレートL-A」、単官能)	20	—	25	—
	湿気硬化型 ウレタン樹脂	ウレタンプレポリマーA(重量平均分子量2700)	50	100	—	—
		ウレタンプレポリマーC(重量平均分子量3100) (イソシアネート基及びメタクリロイル基含有)	—	—	—	100
	光ラジカル 重合開始剤	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 (BASF Japan社製、「IRGACURE 369」)	1	—	1	1
評価	充填剤	トリメチルシリル化処理シリカ (日本アエロジル社製、「R812」、一次粒子径7nm)	—	8	8	8
	塗布性(細孔通過性)		○	×	○	×
	形状保持性		×	△	○	○
	接着性		○	○	×	○
	粘度(Pa・s)		65	350	135	420
	チクソトロピックインデックス		1.05	2.8	6.5	2.5
	柔軟性(引張弾性率(kgf/cm ²))		3.3	13.5	0.6	15.1

10

20

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明によれば、形状保持性、接着性、速硬化性、及び、塗布性に優れる光湿気硬化型樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該光湿気硬化型樹脂組成物を用いてなる電子部品用接着剤及び表示素子用接着剤を提供することができる。

【符号の説明】

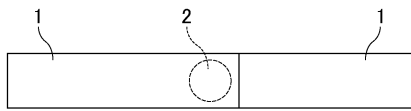
【0092】

- 1 スライドガラス
- 2 光湿気硬化型樹脂組成物

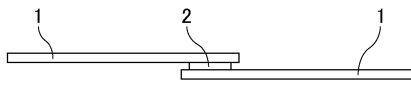
30

【 図 1 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J	4/00	(2006.01)	C 0 9 J 4/00
C 0 9 J	175/04	(2006.01)	C 0 9 J 175/04
C 0 9 J	11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06
C 0 9 J	11/04	(2006.01)	C 0 9 J 11/04
G 0 9 F	9/00	(2006.01)	G 0 9 F 9/00 3 4 2

(31)優先権主張番号 特願2014-47830(P2014-47830)

(32)優先日 平成26年3月11日(2014.3.11)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(72)発明者 木田 拓身
 日本国大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 6 4 5 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L	7 5 / 0 4
C 0 8 K	3 / 0 0
C 0 8 K	3 / 3 6
C 0 8 K	5 / 2 9
C 0 8 K	9 / 0 0
C 0 9 J	4 / 0 0
C 0 9 J	1 1 / 0 4
C 0 9 J	1 1 / 0 6
C 0 9 J	1 7 5 / 0 4
G 0 9 F	9 / 0 0