

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6127745号
(P6127745)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 290/02 (2006.01) C O 8 F 290/02

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-120198 (P2013-120198)	(73) 特許権者	000108410
(22) 出願日	平成25年6月6日(2013.6.6)		デクセリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2014-237745 (P2014-237745A)		東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
(43) 公開日	平成26年12月18日(2014.12.18)	(74) 代理人	110000224
審査請求日	平成28年4月6日(2016.4.6)		特許業務法人田治米国際特許事務所
		(72) 発明者	岩田 瑞生
			栃木県鹿沼市さつき町18 デクセリアルズ株式会社 鹿沼事業所 第1工場内
		(72) 発明者	植松 武
			栃木県鹿沼市さつき町18 デクセリアルズ株式会社 鹿沼事業所 第1工場内
		(72) 発明者	川端 和人
			栃木県鹿沼市さつき町18 デクセリアルズ株式会社 鹿沼事業所 第1工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、及び画像表示装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

画像表示部材と、周縁部に遮光層が形成された光透過性カバー部材とが、液状の光硬化性樹脂組成物から形成された光透過性の硬化樹脂層を介し、光透過性カバー部材の遮光層形成面が画像表示部材側に配置されるように積層された画像表示装置の硬化樹脂層を形成するための液状の当該光硬化性樹脂組成物であって、

以下の成分(イ)~(ハ)：

成分(イ) (メタ)アクリレートオリゴマー成分；

成分(ロ) アルキル(メタ)アクリレートモノマー成分；及び

成分(ハ) 光重合開始剤成分

を含有し、

成分(イ)の(メタ)アクリレートオリゴマー成分は、重量平均分子量が1000~200000であり、かつ、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリイソブレン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリブタジエン(メタ)アクリレートオリゴマー、及びポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマーからなる群から選択される少なくとも一種のオリゴマーを含有し、

成分(ハ)の光重合開始剤は、分子開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤とを10：1~10：35の質量比で含有し、

当該光硬化性樹脂組成物を大気中で紫外線照射により光ラジカル重合させて得られる硬化樹脂について、その最表面の硬化率が90%超となるように硬化させた場合のガラス転

移温度が - 40 ~ 20 である光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

画像表示部材と、周縁部に遮光層が形成された光透過性カバー部材とが、液状の光硬化性樹脂組成物から形成された光透過性の硬化樹脂層を介し、光透過性カバー部材の遮光層形成面が画像表示部材側に配置されるように積層された画像表示装置の製造方法であって、以下の工程 (a) ~ (c) :

< 工程 (a) >

液状の光硬化性樹脂組成物を、光透過性カバー部材の遮光層形成側表面又は画像表示部材の表面に、遮光層と光透過性カバー部材の遮光層形成側表面とで形成される段差がキャンセルされるように、遮光層の厚さより厚く塗布する工程；

< 工程 (b) >

塗布された光硬化性樹脂組成物に対し紫外線を照射して硬化樹脂層を形成する工程；及び

< 工程 (c) >

画像表示部材に、遮光層と硬化樹脂層とが内側となるように光透過性カバー部材を貼り合わせて画像表示装置を得る工程

を有し、

該光硬化性樹脂組成物が、以下の成分 (イ) ~ (ハ) :

成分 (イ) (メタ) アクリレートオリゴマー成分；

成分 (ロ) アルキル (メタ) アクリレートモノマー成分；及び

成分 (ハ) 光重合開始剤成分

を含有する液状の光硬化性樹脂組成物であって、

成分 (イ) の (メタ) アクリレートオリゴマー成分は、重量平均分子量が 1000 ~ 20000 であり、かつ、ポリウレタン (メタ) アクリレートオリゴマー、ポリイソブレン (メタ) アクリレートオリゴマー、ポリブタジエン (メタ) アクリレートオリゴマー、及びポリエーテル (メタ) アクリレートオリゴマーからなる群から選択される少なくとも一種のオリゴマーを含有し、

成分 (ハ) の光重合開始剤は、分子開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤とを 10 : 1 ~ 10 : 35 の質量比で含有し、

当該光硬化性樹脂組成物を大気中で紫外線照射により光ラジカル重合させて得られる硬化樹脂について、その最表面の硬化率が 90 % 超となるように硬化させた場合のガラス転移温度が - 40 ~ 20 である光硬化性樹脂組成物である製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性樹脂組成物、並びに液晶表示パネル等の画像表示部材とその表面側に配される透明保護シート等の光透過性カバー部材とを、光透過性硬化樹脂層を介して接着・積層して画像表示装置を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スマートフォン等の情報端末に用いられている液晶表示パネル等の画像表示装置は、液晶表示パネルや有機 EL パネル等の画像表示部材と光透過性カバー部材との間に、光硬化性樹脂組成物を配した後、その組成物に紫外線を照射して硬化させて光透過性硬化樹脂層とし、それにより画像表示部材と光透過性カバー部材とを接着・積層することにより製造されている (特許文献 1)。

【0003】

ところで、光透過性カバー部材の画像表示部側表面の周縁部には、表示画像の輝度やコントラスト等の向上のために遮光層が設けられているため、そのような遮光層と画像表示部材との間に挟まれた光硬化性樹脂組成物の硬化が十分に進行せず、そのため十分な接着力が得られず、透過性カバー部材と画像表示部材のズレやそれらと光硬化性樹脂接着面の

10

20

30

40

50

剥離、硬化せずに残った光硬化性樹脂組成物が遮光層へ浸透し変色するということが懸念されている。

【0004】

そこで、光硬化性樹脂組成物に熱重合開始剤を配合して熱及び光硬化性樹脂組成物とし、遮光層が形成された光透過性カバー部材の表面に、この熱及び光硬化性樹脂組成物を塗布し、この塗布面を画像表示部材に重ね、紫外線を照射して光硬化させた後に、全体を加熱することにより遮光層と画像表示部材との間に挟まれた熱及び光硬化性樹脂組成物を熱硬化させることが提案されている（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO2010/027041

【特許文献2】WO2008/126860

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献2の技術によれば、特許文献1で懸念された問題の解消は期待できるものの、光重合開始剤に熱重合開始剤を同時に併用し、光重合プロセスに加えて熱重合プロセスと画像表示装置全体に適用しなければならないため、紫外線重合プロセスと熱重合プロセスのための両設備投資が大がかりとなることや、熱及び光硬化性樹脂組成物の保存安定性が低下するという問題があった。更に、熱硬化は酸素による硬化不足を防ぐために事前に表面を光硬化させておく必要があるが、表示デバイスの構造上、紫外線を照射させることができない場合があり、そのような場合には熱での硬化が困難である。

【0007】

そこで、これらの問題を解決すべく、熱重合開始剤を含有しない光硬化性樹脂組成物を光透過性カバー部材もしくは画像表示部材の表面に塗布し、予め紫外線を照射して硬化させた後にそれらを貼り合せるという手法が試みられている。しかし、この手法を試みたとしても、光透過性カバー部材と画像表示部材との間の密着性が十分とは言えず、特に信頼性試験環境(高温多湿下)において両者が剥離するという問題や、密着性を向上させるために組成を改良しようとするとう硬化物が硬くなり易く、貼り合わせそのものできないという問題の発生を払拭することができない。

【0008】

本発明の目的は、以上の従来技術の問題点を解決することであり、画像表示部材とその表面側に配される光透過性カバー部材とを、光硬化性樹脂組成物から形成される光透過性硬化樹脂層を介して積層して画像表示装置を製造する際に、遮光層と画像表示部材との間の光透過性硬化樹脂層を、熱重合プロセスを利用することなく、加熱環境下でも接着強度を維持できる硬化状態として画像表示装置を製造できるようにすることであり、それに適した光硬化性樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らが、液状の光硬化性樹脂組成物に紫外線を照射して形成された硬化物の表面を観察したところ、硬化してないと思われる液状成分が点在していることが確認された。従って、このような液状成分が、光透過性カバー部材又は画像表示部材の貼り合わせ面にも介在していると推測された。そこで、液状の光硬化性樹脂組成物に配合すべき光重合開始剤として、分子開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤とを所定割合で併用することにより、光硬化性樹脂組成物を光硬化させて得られる光透過性の硬化樹脂層全体の硬化率だけでなくその最表面の硬化率も90%超とすることができ、そのような硬化樹脂層を介して画像表示部材と光透過性カバー部材とを積層すると、硬化樹脂層を介した光透過性カバー部材と画像表示部材との間の密着性を加熱環境下でも低下させないようにでき、しかも、光透過性の硬化樹脂層のガラス転移温度を-40~20

10

20

30

40

50

の範囲に調整することにより、硬化樹脂層を介して画像表示部材と光透過性カバー部材とを貼り合わせする際に、その硬化樹脂層自体の反発による剥離などの不具合が生じないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明は、以下の成分（イ）～（ハ）：

成分（イ） （メタ）アクリレートオリゴマー成分；

成分（ロ） アルキル（メタ）アクリレートモノマー成分； 及び

成分（ハ） 光重合開始剤成分

を含有する液状の光硬化性樹脂組成物であって、

成分（イ）の（メタ）アクリレートオリゴマー成分は、重量平均分子量が1000～200000のポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリイソブレン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリブタジエン（メタ）アクリレートオリゴマー、及びポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマーからなる群から選択される少なくとも一種のオリゴマーを含有し、

成分（ハ）の光重合開始剤は、分子開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤とを10：1～10：35の質量比で含有し、

当該光硬化性樹脂組成物を大気中で紫外線照射により光ラジカル重合させて得られる硬化樹脂について、その最表面の硬化率が90%超となるように硬化させた場合のガラス転移温度が-40～20である光硬化性樹脂組成物を提供する。

【0011】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、画像表示部材と、周縁部に遮光層が形成された光透過性カバー部材とが、液状の光硬化性樹脂組成物から形成された光透過性の硬化樹脂層を介し、光透過性カバー部材の遮光層形成面が画像表示部材側に配置されるように積層された画像表示装置の硬化樹脂層を形成するための液状の光硬化性樹脂組成物として特に適したものである。

【0012】

また、本発明は、画像表示部材と、周縁部に遮光層が形成された光透過性カバー部材とが、液状の光硬化性樹脂組成物から形成された光透過性の硬化樹脂層を介し、光透過性カバー部材の遮光層形成面が画像表示部材側に配置されるように積層された画像表示装置の製造方法であって、以下の工程（a）～（c）：

<工程（a）>

前述の本発明の液状の光硬化性樹脂組成物を、光透過性カバー部材の遮光層形成側表面又は画像表示部材の表面に、遮光層と光透過性カバー部材の遮光層形成側表面とで形成される段差がキャンセルされるように、遮光層の厚さより厚く塗布する工程；

<工程（b）>

塗布された光硬化性樹脂組成物に対し紫外線を照射して硬化樹脂層を形成する工程；

及び

<工程（c）>

画像表示部材に、遮光層と硬化樹脂層とが内側となるように光透過性カバー部材を貼り合わせて画像表示装置を得る工程を有する製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の液状の光硬化性樹脂組成物は、必須成分として、特定範囲の重量平均分子量を有する特定の（メタ）アクリレートオリゴマー成分と、任意のアルキル（メタ）アクリレートモノマー成分と、及び光重合開始剤成分として特定配合比の分子開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤との混合重合開始剤とを使用する。しかも、本発明の液状の光硬化性樹脂組成物は、当該光硬化性樹脂組成物を大気中で紫外線照射により光ラジカル重合させて得られる硬化樹脂について、その最表面の硬化率が90%超となるように硬化させた場合のガラス転移温度が-40～20となる光硬化性樹脂組

10

20

30

40

50

成物である。このため、熱重合プロセスを利用することなく、光重合プロセスのみで画像表示装置を製造する際に好ましく適用でき、光硬化後の貼り合わせの際に、硬化樹脂層の形状維持性、接着性、接着維持性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1a】図1aは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(a)の説明図である。

【図1b】図1bは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(a)の説明図である。

【図1c】図1cは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(b)の説明図である。

【図1d】図1dは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(b)の説明図である。

【図1e】図1eは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(c)の説明図である。

【図1A】図1Aは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(A)の説明図である。

【図1B】図1Bは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(A)の説明図である。

【図1C】図1Cは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(B)の説明図である。

【図1D】図1Dは、本発明の画像表示装置の製造方法の工程(B)の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、まず、本発明の光硬化性樹脂組成物について説明し、その後当該光硬化性樹脂組成物を利用して画像表示装置を製造する方法について説明する。なお、本発明の光硬化性樹脂組成物が好ましく適用できる画像表示装置そのもの、画像表示装置を構成する各部材については、本発明の画像表示装置の製造方法の説明において併せて説明する。

【0016】

<光硬化性樹脂組成物>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、画像表示部材と、周縁部に遮光層が形成された光透過性カバー部材とが、液状の光硬化性樹脂組成物から形成された光透過性の硬化樹脂層を介し、光透過性カバー部材の遮光層形成面が画像表示部材側に配置されるように積層された画像表示装置の硬化樹脂層を形成するための液状の光硬化性樹脂組成物として特に適したものであり、以下の成分(イ)~(ハ)：

成分(イ) (メタ)アクリレートオリゴマー成分；

成分(ロ) アルキル(メタ)アクリレートモノマー成分；及び

成分(ハ) 光重合開始剤成分

を含有する液状の光硬化性樹脂組成物である。本発明の光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて更に成分(ニ)として可塑剤成分を含有することができる。

【0017】

なお、本発明において、“(メタ)アクリレート”という用語は、アクリレートとメタクリレートとを包含する用語である。

【0018】

本発明の光硬化性樹脂組成物の性状は液状である。これは、遮光層と光透過性カバー部材の遮光層形成側表面とで形成される段差をキャンセルするためである。ここで、液状とは、 $0.01 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (コーンプレートレオメーター、25、コーン及びプレートC35/2、回転数10rpm)の粘度を示すものである。

【0019】

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、大気中で紫外線照射により光ラジカル重合させて得られる硬化樹脂について、硬化樹脂全体の平均的な硬化率だけでなく、その最表面の硬化率が90%超、好ましくは97%超となるように硬化させた場合のガラス転移温度(Tg)が $-40 \sim 20$ 、好ましくは $-20 \sim 0$ となる硬化樹脂を与えるものである。

【0020】

ここで、硬化樹脂として、大気中で光ラジカル重合させたものに着目した理由は、大気中の酸素により硬化樹脂において硬化阻害が生じるから、そのような硬化阻害により硬化樹脂の諸特性に影響が出ないような硬化条件を探るためである。また、硬化樹脂の最表面の硬化率を90%超とした理由は、硬化樹脂表面で硬化阻害が生じた場合であっても硬化

10

20

30

40

50

樹脂の表面における接着性等の特性の低下を実用上無視できるからである。更に、そのような硬化率での硬化樹脂のT_gを-40 ~ 20とした理由は、この範囲内であれば、成膜された硬化樹脂の貼合性や接着維持性などの特性を劣化させないようにできるからである。

【0021】

なお、硬化率とはゲル分率とも称される用語であり、紫外線照射前の光硬化性樹脂組成物中の(メタ)アクリロイル基の存在量に対する紫外線照射後の(メタ)アクリロイル基の存在量の割合(消費量割合)として定義される数値であり、この数値が大きい程、硬化が進行していることを示す。具体的には、硬化率(ゲル分率)は、紫外線照射前の光硬化性樹脂組成物層のFT-IR測定チャートにおけるベースラインからの1640~1620 cm⁻¹の吸収ピーク高さ(X)と、紫外線照射後の光硬化性樹脂組成物層のFT-IR測定チャートにおけるベースラインからの1640~1620 cm⁻¹の吸収ピーク((メタ)アクリロイル基の炭素炭素二重結合に由来する吸収ピーク)の高さ(Y)とを、以下の数式(1)に代入することにより算出することができる。

10

【0022】

【数1】

$$\text{硬化率}(\%) = \{(X - Y) / X\} \times 100$$

【0023】

本発明における「硬化樹脂層の表面の硬化率」は、例えば、10 μm厚以下(例えば、5 μm厚)に成膜した硬化樹脂層について測定した硬化率を意味する。他方、「硬化樹脂層全体の硬化率」は、100 μm厚以上(例えば、200 μm厚)に成膜した硬化樹脂層について測定した硬化率を意味する。

20

【0024】

<成分(イ)>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化物の造膜性付与のために、光ラジカル重合成分として、成分(イ)として(メタ)アクリレートオリゴマー成分を含有する。このような(メタ)アクリレートオリゴマー成分は、ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリイソブレン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリブタジエン(メタ)アクリレートオリゴマー、及びポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマーからなる群から選択される少なくとも一種のオリゴマーを含有する。また、これらのオリゴマーの重量平均分子量は、好ましくは1000~200000、より好ましくは30000~100000である。重量平均分子量がこの範囲内であれば、硬化樹脂層の形状維持性を満足し、且つ接着性発現の要素を一部補助するという効果が得られる。

30

【0025】

ポリウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとは、主鎖にポリウレタン骨格を有するポリウレタン系(メタ)アクリレートオリゴマーのことであり、具体例として、脂肪族ウレタンアクリレート(CN9014(分子量25000)、サートマー・ジャパン(株); UA-1、ライトケミカル工業(株))等を好ましく挙げるることができる。

【0026】

ポリイソブレン(メタ)アクリレートオリゴマーとは、主鎖にポリイソブレン骨格を有するポリイソブレン系(メタ)アクリレートオリゴマーのことであり、具体例として、ポリイソブレン重合体の無水マレイン酸付加物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物(UC102(ポリスチレン換算分子量17000)、(株)クラレ; UC203(ポリスチレン換算分子量35000)、(株)クラレ)等を好ましく挙げるることができる。

40

【0027】

ポリブタジエン(メタ)アクリレートオリゴマーとは、主鎖にポリブタジエン骨格又は水素化ポリブタジエン骨格を有するポリブタジエン系(メタ)アクリレートオリゴマーのことであり、具体例として、ポリブタジエン重合体と2-ヒドロキシエチルメタクリレー

50

トとのエステル化物（EMA-3000（分子量3700）、日本曹達（株））等を好ましく挙げることができる。

【0028】

ポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマーとは、主鎖にポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリエーテル骨格を有するポリエーテル系（メタ）アクリレートオリゴマーのことであり、具体例として、末端アクリル変性ポリエーテル（UN-6202（分子量6500）、根上工業（株）；EBECRYL230（分子量5000）、ダイセル・サイテック（株））等を好ましく挙げることができる。

【0029】

成分（イ）のアクリレートオリゴマー成分の光硬化性樹脂組成物中の配合量は、硬化物の造膜性を改善し、接着後の滑りを抑制すると共に、部材の貼り合わせが容易となるレベルの硬さに維持するために、好ましくは30～80質量%、より好ましくは40～55質量%である。

10

【0030】

<成分（ロ）>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、光透過性の硬化樹脂のTg調整及び弾性率調整のために成分（ロ）として任意のアルキル（メタ）アクリレートモノマー成分を含有する。アルキル基には、水酸基、フェニル基等のアリール基、ヘテロシクロアルキル基等が結合していてもよい。アルキル基の炭素数は、好ましくは4～18、より好ましくは8～12である。特に好ましい成分（ロ）としては、ラウリル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

20

【0031】

また、成分（ロ）のアルキル（メタ）アクリレートモノマー成分の光硬化性樹脂組成物中の配合量は、硬化物のTgを高くなり過ぎないようにすると共に弾性率も大きくなり過ぎないようにし、また、表面粘着性を維持するために、好ましくは5～45質量%、より好ましくは20～35質量%である。

【0032】

なお、必要に応じて成分（ロ）のアルキル（メタ）アクリレートモノマー成分の他に反応性希釈剤として機能する光ラジカル重合性のアクリル系モノマー成分を配合することもできる。具体例としては、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

30

【0033】

<成分（ハ）>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、成分（イ）の（メタ）アクリレートオリゴマー成分や成分（ロ）のアルキル（メタ）アクリレートモノマー成分等の光重合性成分を光ラジカル重合させるために、成分（ハ）として光重合開始剤成分を含有する。

【0034】

本発明においては、成分（ハ）の光重合開始剤には、短波長側に主吸収領域を持つという特性を有し、構造的には - ヒドロキシケトン骨格という特徴を有する分子開裂型光ラジカル重合開始剤と、酸素阻害を低減し、表面硬化性に優れるという特性を有し、構造的にはベンゾフェノン骨格という特徴を有する水素引き抜き型ラジカル重合開始剤とを含有させる。分子開裂型光ラジカル重合開始剤と水素引き抜き型ラジカル重合開始剤との配合割合は、光硬化後の硬化樹脂の最表面硬化性や接着強度維持性を改善するために、質量基準で好ましくは10：1～10：35、より好ましくは10：15～10：30である。

40

【0035】

また、成分（ハ）の光重合開始剤の光硬化性樹脂組成物中の配合量は、光硬化性樹脂組成物の硬化時における表面硬化性の低下を防止すると共に、貼り合わせ後の剥離を防止し、着色による不具合を防止するために、成分（イ）の（メタ）アクリレートオリゴマー成分及び成分（ロ）のアルキル（メタ）アクリレート成分との合計100質量部に対し、好

50

ましくは0.5～8質量部、より好ましくは1.5～4.5質量部である。

【0036】

分子開裂型光ラジカル重合開始剤としては、公知の分子開裂型光ラジカル重合開始剤を使用することができ、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュア184、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株))、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピロニル)ベンジル]フェニル}-2-メチル-1-プロパン-1-オン(イルガキュア127、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株))等を挙げることができる。また、水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤としても、公知の水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤を使用することができ、例えば、ベンゾフェノン、2,4-ジエチルチオキサントン(KAYACURE DETX-S、日本化薬(株))等を挙げることができる。

10

【0037】

<成分(二)>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物の硬化収縮率の低減を図るために、必要に応じて成分(二)として可塑剤成分を含有することができる。可塑剤成分としては、(メタ)アクリロイル基を分子内に持たず、紫外線の照射を受けて光ラジカル重合しない公知の可塑剤や粘着付与剤を使用することができる。例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水素添加テルペン樹脂等のテルペン系樹脂、天然ロジン、重合ロジン、ロジンエステル、水素添加ロジン等のロジン樹脂、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の石油樹脂などを使用することができる。

20

【0038】

成分(二)の可塑剤成分の光硬化性樹脂組成物中の配合量は、紫外線照射時の硬化反応の遅延や酸素による硬化阻害を抑制し、光透過性硬化樹脂最表面へ可塑成分のブリードの発生を抑制し、更に貼り合わせ時の剥離や熱環境下での剥離の発生を抑制するために、光硬化性樹脂組成物中に好ましくは35質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

【0039】

<その他の成分>

なお、本発明の光硬化性樹脂組成物には、上述した成分(イ)～(八)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で種々の添加剤を配合することができる。例えば、硬化樹脂の重量平均分子量の調整のために連鎖移動剤、例えば、2-メルカプトエタノール、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメチルカプト-1-プロパノール、-メチルスチレンダイマー等を配合することができる。その他にも、必要に応じて、シランカップリング剤等の接着改善剤、酸化防止剤等の一般的な添加剤を含有することができる。

30

【0040】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、上述した成分(イ)～(八)と、必要に応じて添加される成分(二)や他の各種添加剤とを、公知の混合手法に従って均一に混合することにより調製することができる。

【0041】

<画像表示装置の製造方法>

次に、以下、工程(a)～(c)を有する本発明の画像表示装置の製造方法を、図面を参照しながら工程毎に詳細に説明する。以下の製造方法において、液状の光硬化性樹脂組成物として、前述した本発明の光硬化性樹脂組成物を適用するものである。

40

【0042】

<工程(a)(塗布工程)>

まず、図1aに示すように、片面の周縁部に形成された遮光層1を有する光透過性カバー部材2を用意し、図1bに示すように、光透過性カバー部材2の表面2aに、液状の光硬化性樹脂組成物3を、遮光層1と光透過性カバー部材2の遮光層形成側表面2aとで形成される段差4がキャンセルされるように、遮光層1の厚さより厚く塗布する。具体的に

50

は、遮光層 1 の表面も含め、光透過性カバー部材 2 の遮光層形成側表面 2 a の全面に光硬化性樹脂組成物 3 を平坦になるように塗布し、段差が生じないようにする。従って、光硬化性樹脂組成物 3 を、遮光層 1 の厚さの好ましくは 1 . 2 ~ 5 0 倍、より好ましくは 2 ~ 3 0 倍の厚さで塗布する。

【 0 0 4 3 】

なお、この光硬化性樹脂組成物 3 の塗布は、必要な厚みが得られるように複数回行ってよい。

【 0 0 4 4 】

光透過性カバー部材 2 としては、画像表示部材に形成された画像が視認可能となるような光透過性があればよく、ガラス、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート等の板状材料やシート状材料が挙げられる。これらの材料には、片面又は両面ハードコート処理、反射防止処理などを施すことができる。光透過性カバー部材 2 の厚さや弾性などの物性は、使用目的に応じて適宜決定することができる。

10

【 0 0 4 5 】

遮光層 1 は、画像のコントラストを上げるため等に設けられるものであり、黒色等に着色された塗料をスクリーン印刷法などで塗布し、乾燥・硬化させたものである。遮光層 1 の厚みとしては、通常 5 ~ 1 0 0 μ m であり、この厚みが段差 4 に相当する。

【 0 0 4 6 】

本工程で使用する光硬化性樹脂組成物 3 の性状は液状である。液状のものを使用するので、遮光層 1 と光透過性カバー部材 2 の遮光層形成側表面 2 a とで形成される段差 4 をキャンセルできる。

20

【 0 0 4 7 】

< 工程 (b) (硬化工程) >

次に、図 1 c に示すように、工程 (a) で塗布された光硬化性樹脂組成物 3 に対し紫外線を照射して硬化樹脂層 5 を形成する (図 1 d)。この場合、全体の硬化率が 9 0 % 超、好ましくは 9 5 % 以上となるだけでなく、その最表面の硬化率が 9 0 % 超、好ましくは 9 7 % 以上となるように硬化させ、ガラス転移温度が - 4 0 ~ 2 0 の光透過性の硬化樹脂層 5 とすることが好ましい。このように硬化させることにより、遮光層 1 と画像表示部材との間の光透過性硬化樹脂層を、その間から排除することなく十分に光硬化させることで、硬化収縮も低減させることができる。

30

【 0 0 4 8 】

紫外線の照射に関し、硬化樹脂層 5 の最表面の硬化率 (ゲル分率) が好ましくは 9 0 % 超となるように硬化させることができるように、光源の種類、出力、累積光量等の照射条件を適宜選択することができる。例えば、公知の紫外線照射による (メタ) アクリレートの光ラジカル重合プロセス条件を採用することができる。

【 0 0 4 9 】

< 工程 (c) (貼り合わせ工程) >

次に、図 1 e に示すように、画像表示部材 6 に、光透過性カバー部材 2 をその光透過性の硬化樹脂層 5 側から貼り合わせる。これにより画像表示装置 1 0 が得られる。貼り合わせは、公知の圧着装置を用いて、1 0 ~ 8 0 で加圧することにより行うことができる。

40

【 0 0 5 0 】

画像表示部材 6 としては、液晶表示パネル、有機 E L 表示パネル、プラズマ表示パネル、タッチパネル等を挙げることができる。ここで、タッチパネルとは、液晶表示パネルのような表示素子とタッチパッドのような位置入力装置を組み合わせた画像表示・入力パネルを意味する。

【 0 0 5 1 】

なお、光透過性の硬化樹脂層 5 の光透過性のレベルは、画像表示部材 6 に形成された画像が視認可能となるような光透過性であればよい。

50

【 0 0 5 2 】

次に、図 1 A ~ 図 1 D に従って、画像表示部材表面に光硬化性樹脂組成物を塗布し、硬化樹脂層を経由する例を説明する。なお、図 1 A ~ 図 1 D における図番と、図 1 a ~ 図 1 e における同じ図番とは、同一の構成要素を表している。

【 0 0 5 3 】

< 工程 (A) (塗布工程) >

まず、図 1 A に示すように、画像表示部材 6 の表面に光硬化性樹脂組成物 3 を平坦になるように塗布する。この場合の塗布厚は、遮光層と光透過性カバー部材の遮光層形成側表面とで形成される段差がキャンセルされるように、遮光層の厚さの好ましくは 1 . 2 ~ 5 0 倍、より好ましくは 2 ~ 3 0 倍の厚さである。

10

【 0 0 5 4 】

なお、この光硬化性樹脂組成物 3 の塗布は、必要な厚みが得られるように複数回行ってよい。

【 0 0 5 5 】

< 工程 (B) (硬化工程) >

次に、図 1 B に示すように、工程 (A) で塗布された光硬化性樹脂組成物 3 に対し紫外線を照射して硬化樹脂層 5 を形成する。この場合、全体の硬化率が 9 0 % 超、好ましくは 9 5 % 以上となるだけでなく、その最表面の硬化率が 9 0 % 超、好ましくは 9 7 % 以上となるように硬化させ、ガラス転移温度が - 4 0 ~ 2 0 の光透過性の硬化樹脂層 5 とすることが好ましい。このように硬化させることにより、遮光層 1 と画像表示部材との間の光透過性硬化樹脂層を、その間から排除することなく十分に光硬化させることができ、硬化収縮も低減させることができる。

20

【 0 0 5 6 】

< 工程 (C) (貼り合わせ工程) >

次に、図 1 D に示すように、画像表示部材 6 の硬化樹脂層 5 に、光透過性カバー部材 2 をその遮光層 1 側から貼り合わせる。貼り合わせは、公知の圧着装置を用いて、1 0 ~ 8 0 で加圧することにより行うことができる。

【 0 0 5 7 】

画像表示部材 6 としては、液晶表示パネル、有機 E L 表示パネル、プラズマ表示パネル、タッチパネル等を挙げることができる。

30

【 0 0 5 8 】

なお、光透過性の硬化樹脂層 5 の光透過性のレベルは、画像表示部材 6 に形成された画像が視認可能となるような光透過性であればよい。

【 実施例 】

【 0 0 5 9 】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 4

表 1 に示す配合量 (質量部) の、(メタ) アクリレートオリゴマー成分、アルキル (メタ) アクリレートモノマー成分、可塑剤成分 (固形の粘着付与剤及び液状可塑成分) 及び光重合開始剤成分を均一に混合して光硬化性樹脂組成物を調製した。

40

【 0 0 6 1 】

次に、この光硬化性樹脂組成物を、スリット式樹脂用ディスペンサーを用いてガラス板の全面に吐出し、平均 2 0 0 μ m 厚の光硬化性樹脂組成物膜を形成した。

【 0 0 6 2 】

次に、この光硬化性樹脂組成物膜に対して、紫外線照射装置 U V L - 7 0 0 0 M 4 - N , ウシオ電機 (株) 製) を使って、積算光量が 1 0 0 0 $m J / c m ^ 2$ 、2 5 0 0 $m J / c m ^ 2$ 、5 0 0 0 $m J / c m ^ 2$ 、又は 7 5 0 0 $m J / c m ^ 2$ となるように、2 0 0 $m W / c m ^ 2$ 強度の紫外線を、照射時間を変えて照射することにより光硬化性樹脂組成物膜を硬化させ、光透過性の硬化樹脂層を形成した。この各積算光量に対応する硬化率を、F T - I R

50

測定チャートにおける $1640 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ に現れる吸収ピーク（（メタ）アクリロイル基の炭素炭素二重結合に由来する吸収ピーク）の高さを指標として求め、得られた結果を表 2 に示した。ここで得られる硬化率は、硬化樹脂層全体の硬化率を示している。なお、硬化樹脂層の表面の硬化率は、光硬化性樹脂組成物をガラス基板上に $5 \mu\text{m}$ 厚みに塗布し、形成された光硬化樹脂組成物膜に対して同様の紫外線照射条件の下で硬化させ、得られた光透過性の硬化樹脂薄膜について、同様の FT-IR 測定により求めたものである。得られた結果を表 2 に併せて示した。

【0063】

次に、 $40 \text{ (W)} \times 70 \text{ (L)} \text{ mm}$ のサイズの液晶表示素子の偏光板が積層された面に、上述のようにして得たガラス板をその硬化樹脂層側が偏光板側となるように載置し、ガラス板側からゴムローラで加圧して、ガラス板を貼り付けた。

10

【0064】

各実施例及び比較例における光透過性の硬化樹脂層の「貼合性」並びに「接着維持性」を以下に説明するように評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

【0065】

（貼合性）

工程（c）で得た試作サンプルについて、紫外線硬化させた樹脂層の形状維持性について硬化不足による樹脂層の潰れが発生しているか否か、硬化樹脂の反発性による偏光板との層間に、気泡や剥離が発生しているか否かを目視観察し、不具合が生じていなかった場合を良好「○」と評価し、不具合が生じてしまった場合を不良「×」と評価した。

20

【0066】

（接着維持性）

貼合性の結果を良好「○」と評価した液晶表示装置の画像表示部材 6 の部分を保持して垂直固定し、 85°C で 24 時間放置した後にガラス板がずれているか否か、及び剥離が発生しているか否かを目視観察し、不具合が生じていなかった場合を良好「○」と評価し、不具合が生じてしまった場合を不良「×」と評価した。

【0067】

また、完全硬化物の貼合性の指標として、弾性率とガラス転移温度とを動的粘弾性測定機（DMA、圧縮モード、 1 Hz 、温度可変）にて測定した。得られた結果を表 2 に示す。実用上、弾性率は $1.0 \text{ E} + 05$ 以上であることが望まれる。ガラス転移温度範囲は、硬化樹脂層の表面硬化率が 90% 超である場合に $-40 \sim 20^\circ\text{C}$ であることが必要である。なお、硬化樹脂層のガラス転移温度は、原則として $5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の UV 照射量となるように UV 照射して得た硬化樹脂層のガラス転移温度である。但し、実施例 6 並びに比較例 4 の場合には、 $7500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の UV 照射量となるように UV 照射して得た硬化樹脂層のガラス転移温度である。

30

40

50

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

成分名	製品名	実施例(質量部)						比較例(質量部)			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
(メタ)アクリレートオリゴマー成分	アクリル化ホリアクリレート(*1)	58.5	36					59.5	40		
	ホリエーテルウルタナクリレート(*2)			34.5							
	水素化ブタジエンウレタンアクリレート(*3)				44	55.5				55.5	
	メタクリル化ホリアクリレート(*4)						30				30
アルキル(メタ)アクリレートモノマー成分	単官能脂肪族(メタ)アクリレート(*5)	5	14	31	24	18	26.5	5	6	18	26.5
	単官能水酸基含有(メタ)アクリレート(*6)	5	14	12	5	6	4	5	12	6	4
	単官能芳香族(メタ)アクリレート(*6)	5							5		
可塑剤成分	脂肪族飽和炭化水素樹脂(*8)		10							35	
	水素化テルペン樹脂(*9)				24	18.5	6			18	
	低分子エステル類(*10)	10	18	10					10		
	液状アクリルホリマー(*11)	20		10					20		
	液状ブタジエンホリマー(*12)						29				35
分子開裂型光ラジカル重合開始剤	Irgacure184(*13)	0.5	2	1.5	2	0.5	2.5	0.5	2	0.5	2.5
水素引抜型ラジカル重合開始剤	Benzophenone(*14)	1	1	1	1	1.5	2	1	2	1	2

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

表 1 注 :

- * 1 アクリル化ポリアクリル酸 2 - エチルヘキシルオリゴマー (C N 8 2 1、アルケマ (株) ; M w = 1 5 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0)
- * 2 ポリプロピレングリコール末端アクリル変性オリゴマー (E B E C R Y L 2 3 0、ダイセル・サイテック (株) ; M w = 5 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0) 10
- * 3 水素化ポリブタジエンアクリル変性オリゴマー (C N 9 0 1 4、アルケマ (株) ; M w = 2 5 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0)
- * 4 ポリイソプレニアクリル変性オリゴマー (U C - 2 0 3、クラレ (株) ; M w = 2 5 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0)
- * 5 イソステアリルアクリレート (大阪有機化学工業 (株))
- * 6 4 - ヒドロキシブチルアクリレート (大阪有機化学工業 (株))
- * 7 ノニルフェノール E O 変性アクリレート (東亜合成 (株))
- * 8 K R 1 8 4 2 (荒川化学工業 (株))
- * 9 クリアロン M 1 0 5 (ヤスハラケミカル (株))
- * 1 0 H e x a m o l l D I N C H (B A S F (株)) 20
- * 1 1 A R U F O N 1 1 7 0 (東亜合成 (株))
- * 1 2 P o l y O i l - 1 1 0 (エポニック・デグサジャパン (株))
- * 1 3 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン (B A S F (株))
- * 1 4 ベンゾフェノン (和光純薬工業 (株))

30

40

50

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

評価項目	UV照射量 mJ/cm ²	実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
硬化率(%)	1000	92	84	81	74	82	64	86	90	78	60
	2500	98	95	92	89	91	78	93	94	86	73
	5000	>99	>99	98	95	94	87	97	98	95	82
	7500	>99	>99	>99	>99	98	92	>99	>99	98	81
表面硬化率(%)	1000	92	80	77	74	82	60	79	82	69	60
	2500	98	92	89	89	91	69	85	88	77	68
	5000	>99	95	94	95	94	82	87	92	85	79
	7500	>99	>99	>99	>99	98	84	87	96	90	91
貼合性(反発/濡れ)	1000	○	○	○	×	○	×	○	×	×	×
	2500	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×
	5000	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	7500	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
接着維持性(滑り/剥離)	1000	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	2500	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	5000	×	○	○	○	○	×	×	×	×	×
	7500	-	○	○	○	×	○	-	-	×	×
弾性	E' [Pa]@5000mJ/cm ²	8.9E+05	4.6E+05	3.3E+05	7.2E+05	8.7E+05	3.5E+05	8.7E+05	3.8E+05	1.3E+06	2.2E+05
	Tg [°C]@5000mJ/cm ²	-13	0	-21	-2	-5	-38	-13	21	-7	-46

10

20

30

40

50

【0071】

表1、2からわかるように、実施例1の光硬化性樹脂組成物は、UV照射を $1000 \sim 2500 \text{ mJ/cm}^2$ で硬化させた場合に、貼合性、接着維持性の評価がいずれも良好であった。実施例2～4の光硬化性樹脂組成物は、UV照射を $2500 \sim 7500 \text{ mJ/cm}^2$ で硬化させた場合に、貼合性、接着維持性の評価がいずれも良好であった。実施例5の光硬化性樹脂組成物は、UV照射を $2500 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ で硬化させた場合に、貼合性、接着維持性の評価がいずれも良好であった。実施例6の光硬化性樹脂組成物は、UV照射を 7500 mJ/cm^2 で硬化させた場合に、貼合性、接着維持性の評価がいずれも良好であった。

10

【0072】

それに対し、比較例1（光重合開始剤として分子開裂型光ラジカル重合開始剤だけを使用した例）、比較例2（表面硬化率が90%超の場合にガラス転移温度が 20 超であった例）、比較例3（分子開裂型光ラジカル重合開始剤に対し水素引き抜き型光ラジカル重合開始剤の配合割合が過剰であった例）、及び比較例4（表面硬化率が90%超である場合にガラス転移温度が -40 を下回った例）の光硬化性樹脂組成物については、いずれも接着維持性が不良という評価結果であった。比較例2及び3の光硬化樹脂組成物においては接着維持性だけでなく貼合性も不良という評価結果であった。

20

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、特定の3つの成分として（メタ）アクリレートオリゴマー成分、アルキル（メタ）アクリレートモノマー成分、及び光重合開始剤成分を選択し、必要に応じて可塑剤成分を含有させ、分子開裂型光重合開始剤と、水素引き抜き型光重合開始剤との質量比を特定範囲に調整している。それにより、光透過性の硬化樹脂層について、表面硬化率が90%超である場合にそのガラス転移温度が $-40 \sim 20$ となっている。このため、光硬化後の貼り合わせの際に、硬化樹脂層の形状維持性、接着性、接着維持性を改善することができる。従って、熱重合プロセスを利用することなく、光重合プロセスにより画像表示装置を製造する際に好ましく適用できる、

30

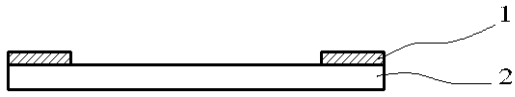
【符号の説明】

【0074】

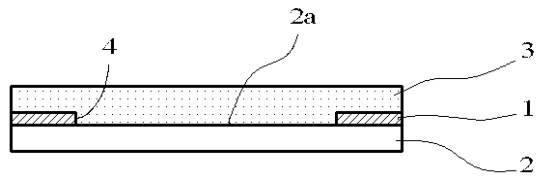
- 1 遮光層
- 2 光透過性カバー部材
- 2 a 光透過性カバー部材の遮光層形成側表面
- 3、3 a、3 b 光硬化性樹脂組成物
- 4 段差
- 5 硬化樹脂層
- 6 画像表示部材
- 10 画像表示装置

40

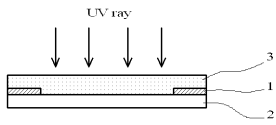
【図 1 a】



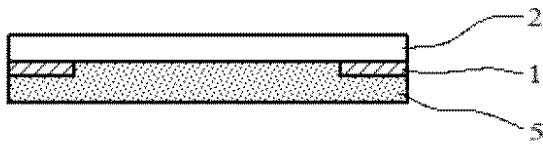
【図 1 b】



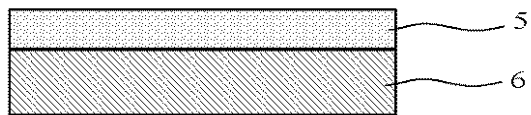
【図 1 c】



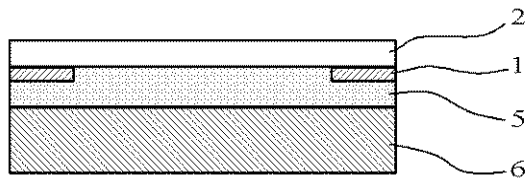
【図 1 d】



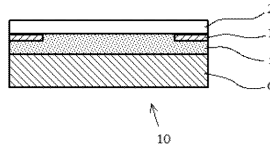
【図 1 C】



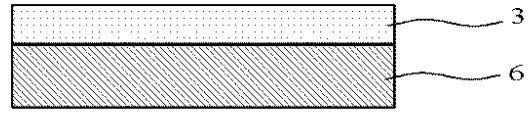
【図 1 D】



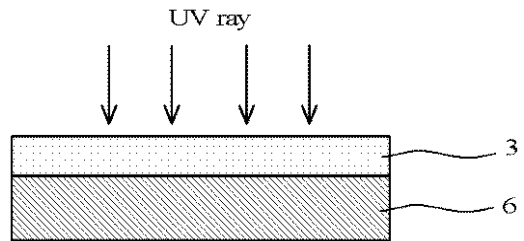
【図 1 e】



【図 1 A】



【図 1 B】



フロントページの続き

(72)発明者 林 直樹

栃木県鹿沼市さつき町18 デクセリアルズ株式会社 鹿沼事業所 第1工場内

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開2009-084420(JP,A)
特開2012-144726(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0172477(US,A1)
特開2008-101105(JP,A)
国際公開第1999/002610(WO,A1)
特開2011-012099(JP,A)
特開2014-118450(JP,A)
国際公開第2014/029062(WO,A1)
特開2013-227436(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 290/02
G09F 9/00
CA/REGISTRY(STN)