

(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2018-24785

(P2018-24785A)

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 290/14 (2006.01)	C O 8 F 290/14	2 H 2 9 1
G O 2 F 1/1335 (2006.01)	G O 2 F 1/1335	4 J O O 4
C O 8 G 18/83 (2006.01)	C O 8 G 18/83	4 J O 1 1
C O 8 F 2/50 (2006.01)	C O 8 F 2/50	4 J O 3 4
C O 9 J 7/00 (2018.01)	C O 9 J 7/00	4 J O 4 0
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-158145 (P2016-158145)	(71) 出願人	000155698
(22) 出願日	平成28年8月10日 (2016.8.10)		株式会社有沢製作所
			新潟県上越市南本町1丁目5番5号
		(74) 代理人	100079108
			弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	佐藤 信之
			新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式
			会社有沢製作所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 UV硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】常温でも被着体からLCDを容易に引き剥がしてリワークすることができ、且つ、良好な接着性を付与することのできるUV硬化型樹脂組成物、及びそれを含む接着シートを提供すること。

【解決手段】(A) UV硬化型プレポリマーと、(B) UV硬化型多官能モノマーと、(C) 光重合開始剤と、(D) シランカップリング剤と、を含有し、

前記(A)成分はウレタン(メタ)アクリレートであり、

前記(A)成分100質量部に対して、前記(B)成分の含有量が15～60質量部、前記(C)成分の含有量が0.5質量部以上、前記(D)成分の含有量が0.1～5質量部である、UV硬化型樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) UV硬化型プレポリマーと、(B) UV硬化型多官能モノマーと、(C) 光重合開始剤と、(D) シランカップリング剤と、を含有し、

前記(A)成分はウレタン(メタ)アクリレートであり、

前記(A)成分100質量部に対して、前記(B)成分の含有量が15～60質量部、前記(C)成分の含有量が0.5質量部以上、前記(D)成分の含有量が0.1～5質量部である、UV硬化型樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル骨格を有するウレタン(メタ)アクリレート、及びポリエステル骨格を有するウレタン(メタ)アクリレートからなる群から選択される1種以上である、請求項1記載のUV硬化型樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ウレタン(メタ)アクリレートの重量平均分子量が10,000～100,000であり、2重結合当量が1,000～5,000 g/e qである、請求項1又は2記載のUV硬化型樹脂組成物。

【請求項 4】

前記(B) UV硬化型多官能モノマーは、2個以上の官能基を有する(メタ)アクリルモノマーである、請求項1～3のいずれか1項記載のUV硬化型樹脂組成物。

【請求項 5】

前記(C) 光重合開始剤は、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤である、請求項1～4のいずれか1項記載のUV硬化型樹脂組成物。

【請求項 6】

前記アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤は、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドである、請求項5記載のUV硬化型樹脂組成物。

【請求項 7】

前記(D) シランカップリング剤は、(メタ)アクリル基を有するシランカップリング剤である、請求項1～6のいずれか1項記載のUV硬化型樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項記載のUV硬化型樹脂組成物を含む接着シート。

【請求項 9】

乾燥後の膜厚が10～250 μmである、請求項8記載の接着シート。

【請求項 10】

LCDとパターンニング位相差板とが積層された3D液晶パネルであって、

請求項8または9記載の接着シートによって前記LCDと前記位相差板が接着された3D液晶パネル。

【請求項 11】

前記パターンニング位相差板は、パターンが形成されたガラス板である、請求項10記載の3D液晶パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ディスプレイ表示部に使用可能なUV硬化型樹脂組成物及びそれを含む接着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液晶ディスプレイ(LCD)は、デジタル化された電子機器の普及に伴いごく一般的な表示装置となっており、液晶テレビやPCディスプレイ、携帯電話端末、携帯型ゲーム機、電卓、時計など、さまざまな機器の表示部として用いられている。特に、近年は

10

20

30

40

50

、3D機能を付与することを目的として、LCDに、ガラスからなるパターンニング位相差板を接着したものが存在する。

ここで、位相差板が接着されたLCDは、使用後に回収され、LCDのみ再利用されることがある。例えば、位相差板をLCDから剥がして、LCDをリワークすることが求められている。このとき、従来の方法では、LCD全体を冷却して（換言すれば接着剤を冷却して）、LCDから位相差板を剥がす手法がとられていた。しかしながら、この方法では、冷却のための設備が必要であり、作業性も良いとは言えなかった。さらに、位相差板とLCDが共に剛性を有しているため、剥がす際にどちらか一方が破損するという問題があった。すなわち、従来の接着シートは、LCDと位相差板を接着後、容易に引き剥がしてLCDをリワークする事が困難であった。

10

このような問題点を解決するために、常温で、かつ被着体がガラスのように硬いものであっても容易に剥がすことができる接着シートが検討されている。例えば、特許文献1には、接着剤成分と、紫外線を照射することにより気体を発生する気体発生剤とを含有する透明接着フィルムが提案されている。また、特許文献2には、熱および化学線硬化型（光硬化型）接着剤組成物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2016-56244号公報

【特許文献2】特表2011-508814号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載された透明接着フィルムは、リワーク時に露光する必要がある、また、特許文献2に記載された化学線硬化型（光硬化型）接着剤組成物は、リワーク時に加熱し、ワイヤーを用いて接着剤を切り進むことにより接着剤を除去している。すなわち、これまで、良好な接着性を確保しつつ、被着体から、常温で容易にLCDを引き剥がすことが可能な接着シートが得られていないという現状がある。

【0005】

上記事情に鑑み、本発明は、常温でも被着体からLCDを容易に引き剥がしてリワークすることができ、且つ、良好な接着性を付与することのできるUV硬化型樹脂組成物、及びそれを含む接着シートを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、（A）UV硬化型プレポリマーと、（B）UV硬化型多官能モノマーと、（C）光重合開始剤と、（D）シランカップリング剤と、を含有し、前記（A）成分はウレタン（メタ）アクリレートであり、前記（A）成分100質量部に対して、前記（B）成分の含有量が15～60質量部、前記（C）成分の含有量が0.5質量部以上、前記（D）成分の含有量が0.1～5質量部である、UV硬化型樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0007】

即ち、本発明は以下のとおりである。

[1]

（A）UV硬化型プレポリマーと、（B）UV硬化型多官能モノマーと、（C）光重合開始剤と、（D）シランカップリング剤と、を含有し、

前記（A）成分はウレタン（メタ）アクリレートであり、

前記（A）成分100質量部に対して、前記（B）成分の含有量が15～60質量部、前記（C）成分の含有量が0.5質量部以上、前記（D）成分の含有量が0.1～5質量部である、UV硬化型樹脂組成物。

50

[2]

前記ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、ポリエーテル骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、及びポリエステル骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートからなる群から選択される１種以上である、上記 [1] 記載の UV 硬化型樹脂組成物。

[3]

前記ウレタン（メタ）アクリレートの重量平均分子量が 10,000～100,000 であり、2 重結合当量が 1,000～5,000 g/e q である、上記 [1] 又は [2] 記載の UV 硬化型樹脂組成物。

[4]

前記 (B) UV 硬化型多官能モノマーは、２個以上の官能基を有する（メタ）アクリルモノマーである、上記 [1] ～ [3] のいずれか記載の UV 硬化型樹脂組成物。

[5]

前記 (C) 光重合開始剤は、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤である、上記 [1] ～ [4] のいずれか記載の UV 硬化型樹脂組成物。

[6]

前記アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤は、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドである、上記 [5] 記載の UV 硬化型樹脂組成物。

[7]

前記 (D) シランカップリング剤は、（メタ）アクリル基を有するシランカップリング剤である、上記 [1] ～ [6] のいずれか記載の UV 硬化型樹脂組成物。

[8]

上記 [1] ～ [7] のいずれか記載の UV 硬化型樹脂組成物を含む接着シート。

[9]

乾燥後の膜厚が 10～250 μ m である、上記 [8] 記載の接着シート。

[10]

LCD とパターンニング位相差板とが積層された 3D 液晶パネルであって、

上記 [8] または [9] 記載の接着シートによって前記 LCD と前記位相差板が接着された 3D 液晶パネル。

[11]

前記パターンニング位相差板は、パターンが形成されたガラス板である、上記 [10] 記載の 3D 液晶パネル。

【発明の効果】

【0008】

本発明の UV 硬化型樹脂組成物を含む接着シートは、常温でも被着体から LCD を容易に引き剥がしてリワークすることができ、且つ、良好な接着性を付与することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に記載する。なお、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0010】

本実施形態における UV 硬化型樹脂組成物は、

(A) UV 硬化型プレポリマーと、(B) UV 硬化型多官能モノマーと、(C) 光重合開始剤と、(D) シランカップリング剤と、を含有し、

前記 (A) 成分はウレタン（メタ）アクリレートであり、

前記 (A) 成分 100 質量部に対して、前記 (B) 成分の含有量が 15～60 質量部、前記 (C) 成分の含有量が 0.5 質量部以上、前記 (D) 成分の含有量が 0.1～5 質量部である。

【0011】

10

20

30

40

50

〔(A) UV硬化型プレポリマー〕

本実施形態におけるUV硬化型樹脂組成物は、(A) UV硬化型プレポリマー（以下、「(A) 成分」ともいう。）を含む。UV硬化型プレポリマーは、ウレタン構造を主鎖に、(メタ) アクリル基を側鎖に含むウレタン(メタ) アクリレートであれば特に限定されない。ウレタン(メタ) アクリレートとしては、特に限定されず、例えば、ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ) アクリレート、ポリエーテル骨格を有するウレタン(メタ) アクリレート、ポリエステル骨格を有するウレタン(メタ) アクリレート等が挙げられ、中でも、硬化接着シートの無黄変性の観点から、ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ) アクリレートが好ましい。

【0012】

ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ) アクリレートとは、主鎖にポリカーボネート構造とウレタン構造を有し、側鎖に(メタ) アクリル基を有するプレポリマーのことをいう。ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ) アクリレートは、例えば、ポリカーボネートジオールとジイソシアネートとカルボン酸ジオールとを反応させた後、グリシジル(メタ) アクリレートを反応させることにより得ることができる。

【0013】

ポリカーボネートジオールの重量平均分子量は、好ましくは170～1,000であり、より好ましくは300～700であり、さらに好ましくは400～600である。ポリカーボネートジオールの重量平均分子量が上記範囲であると、ウレタンプレポリマー主鎖に、リワークに必要な膜性が付与される傾向にある。

【0014】

ジイソシアネートとしては、特に限定されず、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)、1,4-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、トリレンジイソシアネート(TOD I)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(ND I)などの芳香族イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TM HD I)、リレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル(NBD I)などの脂肪族ポリイソシアネート；トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、H6XDI(水添XDI)などの脂環式ポリイソシアネート等が挙げられ、中でも、光学特性(黄変しにくさ)の観点から、ヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

【0015】

カルボン酸ジオールとしては、特に限定されず、例えば、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸等が挙げられる。

【0016】

ポリエーテル骨格を有するウレタン(メタ) アクリレートとは、主鎖にポリエーテル構造とウレタン構造を有し、側鎖に(メタ) アクリル基を有するプレポリマーのことをいい、ポリエステル骨格を有するウレタン(メタ) アクリレートは、主鎖にポリエステル構造とウレタン構造を有し、側鎖に(メタ) アクリル基を有するプレポリマーのことをいう。これらのプレポリマーは、ポリカーボネートジオールの代わりに、それぞれ、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールを用いること以外は上記ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ) アクリレートと同様の方法により得ることができる。このとき、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールの好ましい重量平均分子量は、上述したポリカーボネートジオールの好ましい重量平均分子量と同じである。

【0017】

(A) 成分の重量平均分子量は、好ましくは10,000～100,000であり、より好ましくは30,000～70,000であり、さらに好ましくは40,000～60

10

20

30

40

50

， 000である。重量平均分子量が上記範囲であると、製膜性、硬化性が良好となり、長期信頼性が良好となる傾向にある。

ここで、重量平均分子量は、平均分子量が約500～約100万の標準ポリスチレンを用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した値をいう。

【0018】

（A）成分の2重結合当量は、好ましくは1，000～5，000g／eqであり、より好ましくは1，500～2，500g／eqであり、さらに好ましくは1，800～2，200g／eqである。2重結合当量が上記範囲であると、硬化収縮の影響が少なく、長期信頼性に優れ、また、硬化が容易となり、リワークも容易となる傾向にある。

ここで、2重結合当量は、カルボキシル基含有（メタ）アクリレートの固形分質量（g）／オキシラン環とエチレン性不飽和結合を有する化合物のモル数（g／mol）により算出した値をいう。

【0019】

（A）成分のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは－10～20℃、より好ましくは－5～15℃、さらに好ましくは0～10℃である。ガラス転移温度が上記範囲であると、長期信頼性とリワーク性とのバランスが良好となる傾向にある。

ここで、ガラス転移温度は、動的粘弾性測定（DMA）により測定した値をいう。

【0020】

〔（B）UV硬化型多官能モノマー〕

本実施形態におけるUV硬化型樹脂組成物は、（B）UV硬化型多官能モノマー（以下、「（B）成分」ともいう。）を含む。LCDのリワークを可能とするためには、常温での粘弾性を高める必要があるが、本実施形態においては、UV硬化型プレポリマーに対してUV硬化型多官能モノマーを加えることで、硬化後の架橋密度を高め、常温での粘弾性を高めている。ここで、UV硬化型樹脂組成物の粘弾性は、動的粘弾性測定（DMA）により測定することができ、好ましくは、硬化後常温（25℃）での貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^{10}$ Paであり、より好ましくは $4.0 \times 10^8 \sim 5.0 \times 10^9$ Paであり、さらに好ましくは $6.0 \times 10^8 \sim 3.0 \times 10^9$ Paである。

【0021】

（B）成分としては、特に限定されず、例えば、（メタ）アクリルモノマーが挙げられ、中でも、架橋密度を高め、リワーク性を向上させる観点から、2個以上の官能基を有する（メタ）アクリルモノマーが好ましい。

【0022】

（B）成分としては、具体的には、官能基が2個のものとしては、1，4－ブタンジオールジ（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、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ジアクリレートが挙げられ、官能基が3個のものとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレートが挙げられ、官能基が4個以上のものとしては、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性テトラ（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、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性テトラ（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アクリレート等が挙げられ、中でも、リワーク性の観点から、4個以上の官能基を有する（メタ）アクリルモノマーが好ましく、6個の官能基を有するジペンタエリスリトールヘキサアクリレートがより好ましい。

【0023】

（A）成分100質量部に対する（B）成分の含有量は、15～60質量部であり、好ましくは18～40質量部であり、より好ましくは20～30質量部である。（B）成分の含有量が15質量部未満であると、硬化後の接着性が高く、常温でのリワーク性に劣り、60質量部を超えると、接着性が充分でなく、長期信頼性に劣る。また、（A）成分1

00質量部に対する(B)成分の含有量が上記範囲に調整されている場合、樹脂組成物の溶融粘度が一定範囲に保たれるため、貼合ムラや映像の乱れが生じ難くなるという利点がある。

【0024】

[(C) 光重合開始剤]

本実施形態におけるUV硬化型樹脂組成物は、(C)光重合開始剤(以下、「(C)成分」ともいう。)を含む。光重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、アルキルフェノン系光重合開始剤、分子内水素引き抜き型光重合開始剤等のいずれの光重合開始剤も用いることができ、中でも、反応性、硬化の均一性の観点から、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤が好ましい。具体的には、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル等が挙げられ、中でも、ラジカル発生効率が高く、深部硬化性の観点から、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドが好ましい。

10

【0025】

(A)成分100質量部に対する(C)成分の含有量は、0.5質量部以上であり、好ましくは1.0質量部以上であり、より好ましくは1.5質量部以上である。(C)光重合開始剤の含有量が上記であると、硬化反応性が良好となり、リワーク性、長期信頼性が向上する傾向にある。(C)成分の含有量の上限としては特に限定されないが、多すぎると光学特性が低下する傾向にあるため、7.0質量部以下であることが好ましい。

20

【0026】

[(D) シランカップリング剤]

本実施形態におけるUV硬化型樹脂組成物は、上記(A)～(C)成分に加えて、(D)シランカップリング剤(以下、「(D)成分」ともいう。)をさらに含む。上述したとおり、本実施形態のUV硬化型樹脂組成物は、UV硬化型多官能モノマーを含むことにより、常温での粘弾性を高め、LCPのリワークを可能としている。一方で、粘弾性が高い場合、被着体との接着性が低下する傾向にある。本実施形態においては、UV硬化型樹脂組成物中にシランカップリング剤を含有させることで接着力を維持し、特に被着体がガラス板である場合の長期信頼性が向上する。

【0027】

(D)成分としては、特に限定されず、例えば、モノマー型シランカップリング剤、アルコキシオリゴマー型シランカップリング剤、多官能型シランカップリング剤等のいずれのシランカップリング剤も用いることができる。中でも、被着体がガラスである場合の接着性の向上と、長期信頼性を保つという観点から、(メタ)アクリル基を有するシランカップリング剤が好ましく、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

30

【0028】

(A)成分100質量部に対する(D)成分の含有量は、0.1～5質量部であり、好ましくは0.5～3.0質量部であり、より好ましくは0.5～1.5質量部である。(D)成分の含有量が上記範囲であると、長期信頼性とリワーク性のバランスが良好となる傾向にある。

40

【0029】

[その他の成分]

本実施形態におけるUV硬化型樹脂組成物には、上述した(A)～(D)成分以外にも、シリカ、アルミナ、水和アルミナ等の各種フィラー、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、レベリング剤、消泡剤、着色顔料、有機溶媒等の、通常接着剤に添加されることがある添加剤を含んでいてもよい。

【0030】

[接着シート]

本実施形態における接着シートは、上述したUV硬化型樹脂組成物を含む。具体的には

50

、例えば、PET等の保護フィルム上に樹脂組成物を塗布して乾燥させた後、反対面にも保護フィルムを設けることにより、両面に保護フィルムが設けられた接着シートを得ることができる。特に、UV硬化型樹脂組成物を、有機溶媒を用いてワニスとした後、保護フィルム上に塗布し、乾燥することが好ましい。このとき用いられる有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。中でも、溶解性の観点から、メチルエチルケトンが好ましい。また、ワニス中の有機溶媒の含有量は、(A)成分100質量部に対して、好ましくは30～90質量部であり、より好ましくは40～70質量部である。

【0031】

保護フィルムとしては、特に限定されず、例えば、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、及びポリブチレンテレフタレートからなる群から選択される1種以上の樹脂からなるフィルムが挙げられ、中でも、製造コストを低減する観点から、ポリエチレンテレフタレート樹脂からなるフィルムが好ましい。

【0032】

保護フィルムには、樹脂組成物が塗布される面に離型処理が施されていてもよい。保護フィルムに離型処理が施されていることにより、使用時に保護フィルムを容易に剥離することが可能になるため、取扱い性が向上する。離型処理としては、特に限定されず、例えば、シリコーン系離型剤、フッ素系離型剤、長鎖アルキルグラフトポリマー系離型剤等の離型剤や、プラズマ処理により表面処理する方法等を用いることができる。

【0033】

保護フィルムにUV硬化型樹脂組成物を塗布する方法としては、塗布厚さに応じて、コンマコーター、ダイコーター、グラビアコーターなどを適宜採用することができる。

【0034】

UV硬化型樹脂組成物の乾燥は、インラインドライヤー等により実施することができ、その際の乾燥条件は、各成分の種類及び量等により適宜調整することができる。乾燥後の接着シートの厚さは、好ましくは10～250 μm であり、より好ましくは25～125 μm 、さらに好ましくは30～75 μm である。接着シートの厚さが上記範囲であると、接着性が良好となり長期信頼性が向上する。本実施形態において長期信頼性とは、具体的には、LCDとパターニング位相差板の接着性が良好となるため、ズレが生じ難くなり、結果観察者が良好な3D映像を観察することができるということを含む。さらに接着シートの厚さが上記範囲であると、LCDとパターニング位相差板との距離が適切となり、3D映像を見た際に、適度な視野角を確保することができる。

【0035】

[3D液晶パネル]

本実施形態における3D液晶パネルは、LCDとパターニング位相差板とが積層されたものであって、前記LCDと前記位相差板が、本実施形態における接着シートによって接着されている。3D液晶パネルは、例えば、位相差板に接着シートを貼り合わせた後、その上からLCDを貼り合わせ、さらに、UVを照射することによって接着シートをUV硬化させることにより得ることができる。

【0036】

パターニング位相差板としては、パターンが形成されたガラス板を用いることができる。

なお、本実施形態におけるUV硬化型樹脂組成物は、3D液晶パネルの用途のみだけでなく、LCD、有機ELなどの表示装置をリワークすることを想定した全ての用途において用いることができる。そのような用途としては、例えば、タッチセンサーパネル、デジタルサイネージ等が挙げられる。

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら

10

20

30

40

50

の実施例のみに限定されるものではない。

【0038】

実施例及び比較例において用いた各成分・材料は以下のとおりである。

〔(A) 成分：UV硬化型プレポリマー〕

以下の合成例1～3及び比較合成例1に従って、UV硬化型プレポリマー(a)～(d)を作製した。

【0039】

〔(B) 成分：UV硬化型多官能モノマー〕

(1) UV硬化型多官能モノマー(a)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

10

ダイセルオルネクス社製、製品名「DPHA」

(2) UV硬化型多官能モノマー(b)

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

ダイセルオルネクス社製、製品名「IRR214-K」

(3) UV硬化型多官能モノマー(c)

トリメチロールプロパントリアクリレート

ダイセルオルネクス社製、製品名「TMPTA」

(4) UV硬化型多官能モノマー(d)

エトキシ化フェニルアクリレート(一官能)

ダイセルオルネクス社製、製品名「EBECRYL110」

20

【0040】

〔(C) 成分：光重合開始剤〕

(1) 光重合開始剤(a)

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシライド

BASF社製、商品名「Irgacure TPO」、アシルフォスフィンオキシライド系光重合開始剤

(2) 光重合開始剤(b)

2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン

BASF社製、商品名「Irgacure 651」、アルキルフェノン系光重合開始剤

30

(3) 光重合開始剤(c)

フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル

BASF社製、商品名「Irgacure MBF」、分子内水素引き抜き型光重合開始剤

【0041】

〔(D) 成分：シランカップリング剤〕

(1) シランカップリング剤(a)

モノマー型シランカップリング剤

信越化学工業社製、商品名「KBM-5103」、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

40

(2) シランカップリング剤(b)

アルコキシオリゴマー型シランカップリング剤

信越化学工業社製、商品名「KR-513」

(3) シランカップリング剤(c)

多官能型シランカップリング剤

信越化学工業社製、商品名「X-12-1050」

【0042】

各評価方法及び測定方法は以下のとおりである。

【0043】

〔リワーク性〕

50

(1) サンプル作製手順

接着シートの片側PETフィルムを剥離し、ガラス(0.7t、19インチ)へラミネートにより貼り合わせ、オートクレーブ処理を行った。ラミネートはロールラミネートを用いて、ラミロール温度25~40℃、ラミロール線圧1.0~2.0kgf/cm、ラミロール速度0.3~2.0m/minで実施し、オートクレーブは温度60℃、圧力0.6MPa、時間10minで実施した。もう片方のPETフィルムを剥離し、LCDと真空ラミネートにより貼合し、再度オートクレーブ処理を行った後、UV露光することにより試験サンプルを得た。真空ラミネートは、温度25~50℃、圧力0.01~0.05MPa、真空引き60s、加圧30sで実施した。オートクレーブは、温度60℃、圧力0.6MPa、時間1hrで実施した。UV露光は超高圧水銀ランプ光源を用いて、積算光量が3000mJ/cm²となるように実施した。

10

(2) 測定方法

試験サンプルを常温に24hr以上放置後、ガラスを引き剥がした後の被着体(ガラス、LCD)の破損を観察し、以下に従って評価した。

◎：被着体を破損せず、容易にリワークが可能であった

○：被着体を破損せずリワーク可能であった

×：リワーク困難であった

【0044】

[接着性]

(1) サンプル作製手順

リワーク性と同様の手順により試験サンプルを作製した。

20

(2) 測定方法

試験サンプルを湿熱器に立てた状態で放置した。条件は、温度50℃、湿度80%、時間240hrとした。その後、常温で24hr放置した。湿熱器への放置開始時と比較した場合のガラス貼合位置のズレや、浮き、発泡の有無を観察し、以下に従って評価した。

○：ガラスの位置ズレ、浮き、発泡が発生しなかった

×：ガラスの位置ズレ、浮き、発泡が発生した

【0045】

[貼合性]

(1) サンプル作製手順

リワーク性と同様の手順により試験サンプルを作製した。

30

(2) 測定方法

試験サンプルのディスプレイを点灯させ、以下に従って評価した。

○：表示画像に貼合ムラ、3Dズレが発生しなかった(二重像の発生がなかった)

×：表示画像に貼合ムラ、3Dズレが発生した(二重像の発生があった)

【0046】

[光学特性]

(1) サンプル作製手順

接着シートの片側PETフィルムを剥離し、光学ガラス(40mm角)へ真空ラミネートにより貼り合わせた。真空ラミネートは、温度25~50℃、圧力0.01~0.05MPa、真空引き10s、加圧10sで実施した。もう片方のPETフィルムを剥離し光学ガラスに上記真空ラミネートの条件と同条件にて貼り合わせた後、オートクレーブ処理を行い、次いでUV露光することにより試験サンプルを得た。オートクレーブは温度60℃、圧力0.6MPa、時間1hrにて実施した。UV露光は超高圧水銀ランプ光源を用いて、積算光量が3000mJ/cm²となるように実施した。

40

分光光度計(日立ハイテクノロジー製 U-4100)を用いて試験サンプルのイエローインデックス(YI)を測定した。測定条件はC光源、透過、波長λ=380~760nmとした。

◎：YI値1.5未満

○：YI値1.5値以上2未満

50

×：Y I 値 2 以上

【0047】

(合成例 1) UV 硬化型プレポリマー (a)

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた 4 つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート (東ソー株式会社製、品名：HDI、略名：HDI) 33.3 質量部と、重量平均分子量 400 のポリカーボネートジオール 59.4 質量部と、ジメチロールブタン酸 7.3 質量部と、触媒としてジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物 1 質量部と、有機溶媒としてメチルエチルケトン 100 質量部を反応容器に入れ、70℃で 24 時間反応させた。

得られた合成物の反応状況を確認するため、IR 測定機器を用いて分析を行った。IR チャートにおいて当該合成物の NCO 特性吸収 (2270 cm^{-1}) が消失していることを確認し、合成物がカルボキシル基を有するウレタンアクリレートであることを確認した。

次に得られたカルボキシル基を有するウレタンアクリレート 100 質量部と、グリシジルメタクリレート 7.1 質量部と、触媒としてトリエチルアミン 0.7 質量部と、重合禁止剤としてヒドロキノン 0.05 重合部とを反応容器に入れ、75℃で 12 時間反応を行い、付加反応させることにより UV 硬化型プレポリマー (a) を得た。

なお、付加反応は、以下の方法に従って測定した酸価が 5 mg KOH/g 以下になった時点で終了させた。また、得られた UV 硬化型プレポリマー (a) は、重量平均分子量 50,000、固形分濃度 50 質量%、2 重結合当量 2,000 g/eq、Tg 5℃であった。

【0048】

(酸価測定方法)

樹脂の固形分 1 g を秤量し、混合溶剤 (質量比：トルエン/メタノール = 50/50) を加えて溶解後指示薬としてフェノールフタレイン溶液を適量添加し、0.1 N の水酸化カリウム水溶液で滴定し、下記式 (a) により酸価を測定した。

$$x = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I) \cdots (a)$$

(式 (a) 中、x は酸価 (mg KOH/g) を示し、Vf は 0.1 N の KOH 水溶液の滴定量 (mL) を示し、Wp は測定した樹脂溶液の質量 (g) を示し、I は測定した樹脂溶液中の不揮発分の割合を (質量%) を示す。)

【0049】

(合成例 2) UV 硬化型プレポリマー (b)

ポリカーボネートジオールに代えてポリエーテルジオールを用いたこと以外は合成例 1 と同様の方法により、UV 硬化型プレポリマー (b) を得た。

【0050】

(合成例 3) UV 硬化型プレポリマー (c)

ポリカーボネートジオールに代えてポリエステルジオールを用いたこと以外は合成例 1 と同様の方法により、UV 硬化型プレポリマー (c) を得た。

【0051】

(比較合成例 1) UV 硬化型プレポリマー (d)

攪拌機、温度計、滴下漏斗、および窒素導入管を備えた反応容器に、重合溶媒としてメトキシプロパノールプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) 100.0 g を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら 80 度まで昇温した。これに室温で予め混合しておいたスチレン 13.5 質量部、アクリル酸エチル 6.7 質量部、アクリル酸 11.5 質量部、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g を 80℃に保温した状態で 3 時間かけて滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、反応溶液を攪拌しながら 90℃まで昇温し、反応溶液の温度を 90 度に保ちながら更に 2 時間攪拌し共重合物を得た。

次に得られた共重合物 100 質量部と、グリシジルメタクリレート 7.8 質量部と、触媒としてトリエチルアミン 0.8 質量部と、重合禁止剤としてヒドロキノン 0.05 重合部とを反応容器に入れ、100℃で 12 時間反応を行い、付加反応させることにより UV 硬化型プレポリマー (d) を得た。

なお、付加反応は、酸価が 5 mg KOH/g 以下になった時点で終了させた。また、得

られたUV硬化型プレポリマー（d）は、重量平均分子量45,000、固形分濃度47質量%、Tg3℃であった。

【0052】

（実施例1）

（1）UV硬化型樹脂組成物の調製

反応容器の中に、UV硬化型プレポリマー（a）100質量部を加え、さらに、UV硬化型多官能モノマー（a）25質量部、光重合開始剤（a）1.5質量部、シランカップリング剤（a）1質量部、及び溶剤としてメチルエチルケトン140質量部を加えて攪拌し、樹脂組成物を得た。

（2）接着シートの作製

上記（1）で得られた樹脂組成物を、乾燥後の厚さが30μm以上となるように38μmのPETフィルム上に塗布し、130℃で5分間乾燥させた後、反対面にもPETフィルムを設置し、両面にPETフィルムを備えた接着シートを得た。

得られた接着シートを用いて、リワーク性、接着性、貼合性、光学特性の評価を行った。

【0053】

（実施例2～20）、（比較例1～7）

【0054】

表1～3に記載されたとおりに各成分の種類および含有量を変更した以外は実施例1と同様の方法により、UV硬化型樹脂組成物及び接着シートを得た。

得られた接着シートを用いて、リワーク性、接着性、貼合性、光学特性の評価を行った。

【0055】

【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	実施例9
UV硬化型プレポリマー(a)	100			100	100	100	100	100	100
UV硬化型プレポリマー(b)		100							
UV硬化型プレポリマー(c)			100						
UV硬化型多官能モノマー(a)	25	25	25	60	15	25	25	25	25
光重合開始剤(a)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	5	1.5	1.5
シランカップリング剤(a)	1	1	1	1	1	1	1	0.1	5
リワーク性	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
貼合性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光学特性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

【0056】

【表2】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
UV硬化型プレポリマー(a)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
UV硬化型多官能モノマー(a)					25	25	25	25	25	25	25
UV硬化型多官能モノマー(b)	15	60									
UV硬化型多官能モノマー(c)			15	60							
光重合開始剤(a)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	7		
光重合開始剤(b)										7	
光重合開始剤(c)											7
シランカップリング剤(a)	1	1	1	1					1	1	1
シランカップリング剤(b)					0.1	5					
シランカップリング剤(c)							0.1	5			
リワーク性	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
貼合性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光学特性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×

【0057】

【表 3】

	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
UV硬化型プレポリマー(a)	100	100	100	100	100		100
UV硬化型プレポリマー(d)						100	
UV硬化型多官能モノマー(a)	70	10	25	25	25	25	
UV硬化型多官能モノマー(d)							25
光重合開始剤(a)	1.5	1.5	0.2	1.5	1.5	1.5	1.5
光重合開始剤(b)							
光重合開始剤(c)							
シランカップリング剤(a)	1	1	1		7	1	1
リワーク性	○	×	×	◎	×	○	×
接着性	×	○	×	×	○	×	○
貼合性	×	○	○	○	○	○	○
光学特性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のUV硬化型樹脂組成物を含む接着シートは、液晶表示ディスプレイ等の接着剤としての産業上利用可能性を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 175/16	(2006.01)	C 0 9 J 175/16	4 J 1 2 7
C 0 9 J 4/00	(2006.01)	C 0 9 J 4/00	
C 0 9 J 4/02	(2006.01)	C 0 9 J 4/02	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	

(72)発明者 福田 裕美

新潟県上越市南本町 1 丁目 5 番 5 号 株式会社有沢製作所内

F ターム (参考) 2H291 FA30X FA94X FA95X FB04 FD04 FD13 MA01
 4J004 AA01 AA14 AB01 AB07 BA02 DB02 EA05 FA08
 4J011 AA05 QA12 QA23 QA24 QB24 SA84 TA04 TA10 UA01 VA05
 WA06
 4J034 BA08 CA04 CA22 CB03 CB07 CC03 CD05 DA01 DB04 DF01
 DF02 DG00 HA01 HA07 HB12 HC03 HC12 HC13 HC22 HC45
 HC46 HC52 HC54 HC64 HC67 HC71 HC73 KA01 KB02 KB04
 KC17 KD02 KD12 KE02 LA07 LA13 QA07 QC08 RA14
 4J040 FA131 FA291 GA02 HD32 JA09 JB08 JB09 KA13 LA01 LA06
 LA10 MA05 MA10 MB03 NA17
 4J127 AA03 BB041 BB081 BB221 BC021 BC151 BD461 BD471 BD481 BE311
 BE31Y BF141 BF14X BF171 BF17X BF461 BF46X BF621 BF62X BG091
 BG09X CB152 CB281 CB341 CB371 CC021 CC111 CC392 DA28 FA14
 FA41