

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-530219

(P2017-530219A)

(43) 公表日 平成29年10月12日(2017.10.12)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 5/00	4 J 0 4 0
<b>C09J 133/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 133/14	
<b>C09J 133/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 133/04	
<b>C09J 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 11/06	
<b>C09J 4/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 4/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2017-512023 (P2017-512023)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月1日 (2015.9.1)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月1日 (2017.3.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/047851  
 (87) 国際公開番号 W02016/036682  
 (87) 国際公開日 平成28年3月10日 (2016.3.10)  
 (31) 優先権主張番号 62/044, 551  
 (32) 優先日 平成26年9月2日 (2014.9.2)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100146466  
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレイ用途におけるUV硬化性接着剤のための改善された硬化マスキング領域

(57) 【要約】

本発明は、光吸収層下で少なくとも部分的に配置される接着剤組成物の硬化方法である。本方法は、接着剤組成物を用意すること、接着剤組成物の曝露領域及び接着剤組成物の被覆領域があるように、接着剤組成物の表面の上側に光吸収層を配置すること、及び、接着剤組成物の曝露領域及び接着剤組成物の被覆領域を、表面で、約  $100\text{ mJ/cm}^2$  ~ 約  $10,000\text{ mJ/cm}^2$  の線量で照射することを含む。接着剤組成物は、4 ~ 30 k の分子量及び約 20 未満の  $T_g$  を有する溶質（メタ）アクリロイルオリゴマー、希釈モノマー成分、及び光開始剤を含む。

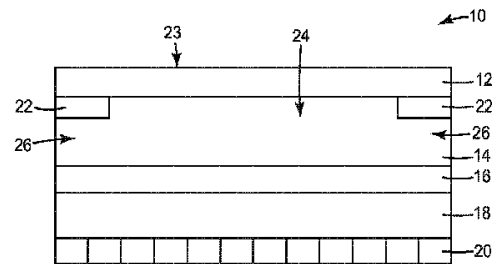


FIG. 1A

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光吸収層下で少なくとも部分的に配置される接着剤組成物の硬化方法であって、  
 4 ~ 30k の分子量及び約 20 未満の  $T_g$  を有する溶質（メタ）アクリロイルオリゴマー、  
 希釈モノマー成分、及び  
 光開始剤を含む接着剤組成物を用意することと、  
 前記接着剤組成物の曝露領域及び前記接着剤組成物の被覆領域があるように、前記接着剤組成物の表面の上側に前記光吸収層を配置することと、  
 前記接着剤組成物の前記曝露領域及び前記接着剤組成物の前記被覆領域を、表面で、約 100mJ/cm<sup>2</sup> ~ 約 10,000mJ/cm<sup>2</sup> の線量で照射することと、  
 を含む、方法。

10

## 【請求項 2】

前記溶質（メタ）アクリロイルオリゴマーが、  
 約 50 重量部を超える（メタ）アクリレートエステルモノマー単位、  
 約 10 ~ 約 49 重量部のペンダントヒドロキシ官能基を有するモノマー単位、及び  
 約 1 ~ 約 10 重量部のペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位を含み、  
 前記モノマー単位の総和が 100 重量部である、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 3】

前記溶質（メタ）アクリロイルオリゴマーが、約 20 重量部までの他の極性モノマー単位を更に含み、前記モノマー単位の総和が 100 重量部である、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記溶質（メタ）アクリロイルオリゴマーが、約 10 重量部までのシラン官能性モノマー単位を更に含み、前記モノマー単位の総和が 100 重量部である、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記光吸収層が、約 10  $\mu$ m までの厚さである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記光吸収層が、約 100  $\mu$ m までの厚さである、請求項 3 に記載の方法。

30

## 【請求項 7】

前記線量が、約 300mJ/cm<sup>2</sup> ~ 約 6,000mJ/cm<sup>2</sup> である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記接着剤組成物が、約 250  $\mu$ m までの厚さである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記接着剤組成物が、約 450  $\mu$ m までの厚さである、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記接着剤組成物が、少なくとも約 80% 硬化される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

光吸収層下で少なくとも部分的に配置される接着剤組成物の硬化方法であって、  
 接着剤組成物を用意することと、  
 前記接着剤組成物の曝露領域及び前記接着剤組成物の被覆領域があるように、前記接着剤組成物の表面の上側に前記光吸収層を配置することと、及び、  
 前記接着剤組成物が少なくとも約 80% 硬化されるように、前記接着剤組成物の表面を照射することを含む、方法。

40

## 【請求項 12】

前記接着剤組成物が、  
 4 ~ 30k の分子量及び約 20 未満の  $T_g$  を有する溶質（メタ）アクリロイルオリゴマー、

50

希釈モノマー成分、並びに  
光開始剤を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記溶質（メタ）アクリロイルオリゴマーが、  
約 5 0 重量部を超える（メタ）アクリレートエステルモノマー単位、  
約 1 0 ~ 約 4 9 重量部の、ペンダントヒドロキシ官能基を有するモノマー単位、及び  
約 1 ~ 約 1 0 重量部の、ペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位  
を含み、

前記モノマー単位の総和が 1 0 0 重量部である、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記溶質（メタ）アクリロイルオリゴマーが、約 2 0 重量部までの他の極性モノマー単  
位を更に含み、前記モノマー単位の総和が 1 0 0 重量部である、請求項 1 3 に記載の方法  
。

【請求項 1 5】

前記溶質（メタ）アクリロイルオリゴマーが、約 1 0 重量部までのシラン官能性モノマ  
ー単位を更に含み、前記モノマー単位の総和が 1 0 0 重量部である、請求項 1 3 に記載の  
方法。

【請求項 1 6】

前記光吸収層が、約 1 0  $\mu\text{m}$  までの厚さである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記線量が、約 1 0 0  $\text{mJ} / \text{cm}^2$  ~ 約 1 0 , 0 0 0  $\text{mJ} / \text{cm}^2$  である、請求項 1 1  
に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記接着剤組成物が、約 2 5 0  $\mu\text{m}$  までの厚さである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記接着剤組成物が、少なくとも約 9 0 % 硬化される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記接着剤組成物が、少なくとも約 9 5 % 硬化される、請求項 1 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、接着剤の分野に関する。特に本発明は、UV 硬化性接着剤に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

液体光学透明接着剤（Liquid optically clear adhesives、LOCA）は、ディスプレイ産業において基板間の空隙を埋めるために普及するようになった。たとえば、LOCA は、多くの場合、カバーレンズとタッチセンサとの間、タッチセンサと液晶モジュールとの間、又は直接カバーレンズと液晶モジュールとの間の空隙を埋めるために使用される。ほとんどのLOCA は、UV 硬化性アクリレート及び/又はシリコン樹脂である。ディスプレイ構成は、典型的には、ディスプレイの前面/最上面から後方へと構築され、カバーレンズ（光吸収インクステップを有する）がタッチセンサと結合されて積層体を形成し、続いてこの積層体がLCDモジュール及び/又はAMOLED積層体に結合される。光学的信頼性及びディスプレイ性能のため、すべてのLOCAを、たとえ表示領域の外側及びインクステップの下側にコーティングされたものであっても、黄色のムラ（mura）及び光漏れなどのディスプレイの欠陥を防ぐために、硬化させることがきわめて重要である。UV 透過性インクを使用できる（たとえば、国際公開第 2 0 1 2 0 7 1 1 4 4 号）一方で、これはこの産業における常法ではない。かなり多くの場合、光吸収インクステップはUV 光を透過させず、インクステップの下側で不十分な硬化をもたらすが、まったく硬化をもたらさない。

【0 0 0 3】

光吸収インクステップの下側で硬化させるために、積層前にLOCAを事前硬化させることが可能である(たとえば、米国特許第8,628,637号又は国際公開第2013/111810号)。しかしながら、これは、コーティングの欠陥(たとえば、額縁)及び/又は不十分な積層のいずれかに起因する接着性能の消失及びディスプレイの欠陥(たとえば、黄色のムラ及び光漏れ)をもたらす。代わりに、たとえば、熱開始剤(たとえば、米国特許第8,087,967号又は米国特許出願公開第2011021655号)を使用した二次硬化を、光吸収インクステップの下側の領域を硬化させるために使用できる。しかしながら、これは、追加の器具(すなわち、ヒートオープン)を必要とし、硬化を達成するため、ディスプレイ積層体を60を超る温度に曝露することになる。ほとんどのディスプレイ製造者は、その液晶モジュール(liquid crystal modules、LCM)を40を超る温度に曝露することを望まない。最後に、インクステップの下側の面からの照射(たとえば、米国特許第7,927,533号)を、LOCAを硬化させることを試みるために使用できる。しかしながら、この方法は、厚さ150 $\mu\text{m}$ のLOCA層を目標とする労力のかかる整列を必要とし、必要な硬化深さ及び/又はフレックス回路又は側面からの硬化を減弱させる他の物品を通過する硬化を達成できないことがありうる。

#### 【発明の概要】

##### 【0004】

一実施形態において、本発明は、光吸収層下で少なくとも部分的に配置される接着剤組成物の硬化方法である。本方法は、接着剤組成物を用意すること、接着剤組成物の曝露領域及び接着剤組成物の被覆領域があるように、接着剤組成物の表面の上側に光吸収層を配置すること、及び、接着剤組成物の曝露領域及び接着剤組成物の被覆領域を、表面で、約100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ~約10,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の線量で照射することを含む。接着剤組成物は、4~30kの分子量及び約20未満の $T_g$ を有する溶質(メタ)アクリロイルオリゴマー、希釈モノマー成分、及び光開始剤を含む。

##### 【0005】

別の一実施形態において、本発明は、光吸収層下で少なくとも部分的に配置される接着剤組成物の硬化方法である。本方法は、接着剤組成物を用意すること、接着剤組成物の曝露領域及び接着剤組成物の被覆領域があるように、接着剤組成物の表面の上側に光吸収層を配置すること、及び、接着剤組成物が少なくとも約80%硬化されるように、接着剤組成物の表面を照射することを含む。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0006】

【図1A】ディスプレイ構成の第1の実施形態の断面図である。

【図1B】ディスプレイ構成の第2の実施形態の断面図である。

【図2】実施例において使用されたインクカバーガラスツールの正面図である。

【図3】実施例において使用されたディスプレイ構成の概略図である。

【図4】本発明の方法を使用した硬化を測定するための代表的な領域の概略図である。

【図5A】100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の線量での硬化工程中の、線量の関数としての弾性率のグラフの図である。

【図5B】200 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の線量での硬化工程中の、線量の関数としての弾性率のグラフの図である。

【図5C】400 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の線量での硬化工程中の、線量の関数としての弾性率のグラフの図である。

【図5D】800 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の線量での硬化工程中の、線量の関数としての弾性率のグラフの図である。

【図6】図5A~図5Dの線量が適用された後の弾性率のグラフの図である。これらの図は、正確な縮尺で描かれておらず、例示的目的のみを意図する。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0007】

本発明は、UV放射を使用する、光吸収層、たとえばインクステップを通過する、接着

10

20

30

40

50

剤組成物の硬化方法である。本発明の方法を使用して、UV放射による接着剤組成物の硬化が、約5ミリメートルより大きい硬化深さで生じてもよい。積層前の事前硬化、二次硬化の実施、又は、ディスプレイの側面からの照射ではなく、インクステップを通過して接着剤組成物を硬化させる能力は、接着性能を増加させ、ディスプレイの欠陥を減少させ、コストを削減する。

#### 【0008】

上述のとおり、液体光学透明接着剤(LOCA)は、多くの場合、ディスプレイ用途において間隙を埋めるために使用される。図1Aは、本発明の光吸収層を通過する接着剤組成物の硬化方法を使用できる、ディスプレイ構成10の第1の実施形態の断面図を示す。図1Aのディスプレイ構成10は、カバーガラス(たとえばカバーレンズ)12、第1の接着剤層14、タッチセンサ16、第2の接着剤層18、液晶ディスプレイモジュール20及び光吸収インクステップ22を含む。本発明の方法は、ディスプレイ構成10の上面23を通過して照射することにより、ディスプレイ構成の第1及び第2の接着剤層14及び18の全高及び全長を硬化させるために使用できる。

10

#### 【0009】

図1Bは、本発明の接着剤組成物の硬化方法を使用できる、ディスプレイ構成100の第2の実施形態の断面図を示す。図1Bのディスプレイ構成100は、カバーガラス(たとえばカバーレンズ)102、接着剤層104、タッチセンサ106、液晶ディスプレイモジュール108及び光吸収インクステップ110を含む。第1のディスプレイ構成10と類似して、ディスプレイ構成100の接着剤層104は、本発明の方法を使用して硬化され、ディスプレイ構成100の上面111を通過してUV光を照射することにより硬化できる。

20

#### 【0010】

実際には、図1A及び図1Bに見られるとおり、ディスプレイ構成が組み立てられるとき、ディスプレイ構成10、100の上面23、111から見て、接着剤層の曝露部分24、112及び接着剤層の被覆部分26、114があるように、接着剤層14、18及び104の少なくとも一部が、光吸収インクステップ22、110の下側に配置される。光吸収インクステップの下に配置される部分を含む、本発明において使用される接着剤層14、18及び104は、ディスプレイ構成10、100の上面23、111からのUV光の照射のみを用いて、すなわち、二次硬化工程の必要なしに光吸収インクステップ22、110を通過して硬化できる。接着剤層14、18及び104の曝露及び被覆部分は、約 $100\text{ mJ/cm}^2 \sim 約10,000\text{ mJ/cm}^2$ 、特に約 $300 \sim 約6000\text{ mJ/cm}^2$ の総線量で硬化される。一実施形態において、接着剤組成物は、1パス当たり約 $500\text{ mJ/cm}^2$ の線量で硬化される。

30

#### 【0011】

一実施形態において、本発明の方法は、光吸収インクステップ22、110が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ までの厚さを有するときでも使用できる。特に、光吸収インクステップ22、110は、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ まで、特に約 $80\text{ }\mu\text{m}$ まで、より具体的には約 $100\text{ }\mu\text{m}$ までの厚さを有する。光吸収インクステップ22、110の下で配置される接着剤組成物を硬化させる能力は、光吸収インクステップの厚さ、接着剤組成物の厚さ、及び、接着剤組成物の被覆部分と放射に直接曝露される曝露部分との間の距離を含む、数多くの要因に依存する。一実施形態において、接着剤組成物は、本発明の方法を使用して、接着剤組成物の曝露領域から少なくとも約5ミリメートル(mm)離れた距離まで、及び、曝露部分から少なくとも約10mmの距離まで、硬化できる。UV放射に曝露された後、光吸収層の下で配置される接着剤組成物は、少なくとも約80%硬化され、特に少なくとも約90%硬化され、より具体的には少なくとも約95%硬化され、最も具体的には少なくとも約99%硬化される。

40

#### 【0012】

本発明の方法において使用される接着剤組成物は、約4~約30k、特に約8~約15kの $M_w$ 、及び、 $<20$ 、特に $<10$ 、より具体的には $<0$ の $T_g$ を有する溶質(

50

メタ)アクリロイルオリゴマー、溶媒希釈モノマー成分及び光開始剤を含む。一実施形態において、接着剤組成物は、約50重量部を超える、特に約80重量部を超える、より具体的には約90重量部を超える、複数のペンダントフリーラジカル重合性官能基を有し、約4~約30Kの $M_w$ 及び $<20$ の $T_g$ を有するオリゴマーを含む。一実施形態において、組成物は、約50重量部未満、特に約20重量部未満、より具体的には約10重量部未満の希釈モノマー成分を含む。一実施形態において、組成物は、100重量部のオリゴマー及び希釈溶媒モノマーに対して、約0.001~約5重量部、特に約0.001~約1、より具体的には約0.01~約0.1重量部の光開始剤を含む。

#### 【0013】

オリゴマーは一般に、

a) 約50重量部を超える、特に約75重量部を超える、より具体的には約80重量部を超える(メタ)アクリレートエステルモノマー単位、

b) 約10~約49重量部、特に約10~約35重量部、より具体的には約15~約25重量部の、ペンダントヒドロキシ官能基を有するモノマー単位、

c) 約1~約10重量部、特に約1~約5重量部、より具体的には約1~約3重量部の、ペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位、及び

d) 0~約20重量部の他の極性モノマー単位が重合したモノマー単位を含み、モノマー単位の総和は100重量部である。

#### 【0014】

一態様において、オリゴマーは、(メタ)アクリレートエステルモノマー単位を含む。(メタ)アクリレートエステルは、脂肪族、脂環式、又は芳香族アルキル基を含みうる。有用なアルキルアクリレート(すなわち、アクリル酸アルキルエステルモノマー)には、非三級アルキルアルコールの直鎖状又は分枝状単官能性アクリレート又はメタアクリレートが含まれる。

#### 【0015】

有用なモノマーには、たとえば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メチル(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、ペンチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、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、ヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニルメタ(アクリレート)、ベンジルメタ(アクリレート)、トリデシル(メタ)アクリレート、2-プロピルヘプチル(メタ)アクリレート及び2-メチルブチル(メタ)アクリレート、並びにそれらの組合せが含まれる。いくつかの実施形態において、(メタ)アクリレートのアルカノール部分の平均炭素数は、10~14である。

#### 【0016】

オリゴマーは、 $<20$ 、特に $<10$ 、より具体的には $<0$ の $T_g$ を有する。本明細書において使用される「低 $T_g$ モノマー」という用語は、単独重合するとき、 $<20$ の $T_g$ を有する(メタ)アクリロイルコポリマーを生成するモノマーを指す。オリゴマーへの低 $T_g$ モノマーの組込みは、得られるコポリマーのガラス転移温度を $<20$ まで低下させるのに十分である。

#### 【0017】

1つのエチレン性不飽和基及び20未満、特に10未満のガラス転移温度を有する好適な低 $T_g$ モノマーには、たとえば、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチル-ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、メトキシ-ポリエチレングリコール-モノメタアクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフルル-アクリレート、エトキシ-エトキシエ

10

20

30

40

50

チルアクリレート、及びエトキシ化 - ノニルアクリレートが含まれる。とりわけ好ましいのは、2 - エチル - ヘキシルアクリレート、エトキシ - エトキシエチルアクリレート、トリデシルアクリレート、及びエトキシ化ノニルアクリレートである。

【0018】

いくつかの実施形態において、(メタ)アクリル酸エステルモノマー成分は、2 - アルキルアルカノールの(メタ)アクリレートエステルを含んでもよく、前記2 - アルキルアルカノールのモル炭素数平均は12 ~ 32である。Guerbetアルカノール由来(メタ)アクリルモノマーは、同等の一般に使用されている接着性アクリレート(コ)ポリマーよりも、独特で改善された特性を有する(コ)ポリマーを形成する能力を有する。これらの特性には、非常に低い $T_g$ 、アクリルポリマーの低い溶解パラメータ、及び、非常に形状適合性の高いエラストマーを創出する低い貯蔵弾性率が含まれる。Guerbetモノマーが含まれるとき、(メタ)アクリレートエステル成分は、100重量部まで、特に約50重量部までの(メタ)アクリレートエステルモノマー成分を含んでもよい。かかるGuerbet(メタ)アクリレートエステルは、本出願人による米国特許第8,137,807号(Lewandowski et al.)に記載されており、これは、本明細書に参照により組み込まれる。

10

【0019】

いくつかの実施形態において、(メタ)アクリレートエステルは、 $C_8 \sim C_{32}$ 、特に $C_{10} \sim C_{14}$ の平均炭素数を有するアルカノールに由来する。この平均炭素数は、各(メタ)アクリレートエステルモノマーの重量パーセントに基づいて計算できる。

20

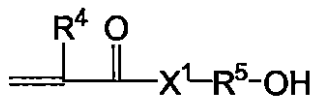
【0020】

オリゴマーは、親水性のヒドロキシル官能性モノマーを更に含む。親水性のヒドロキシル官能性モノマー化合物は、典型的には、約400未満のヒドロキシル当量を有する。ヒドロキシル当量分子量は、モノマー化合物中のヒドロキシル基の数で割ったモノマー化合物の分子量として定義される。

【0021】

ヒドロキシル官能性モノマーは、一般式

【化1】



30

を有し、式中、

$R^5$  は、ヒドロカルビル基、たとえばアルキレン、アリーレン及びそれらの組合せ、より具体的には $C_1 \sim C_6$ アルキレンであり、

$R^4$  は、-H又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、

$X^1$  は、-NR<sup>4</sup>-又は-O-である。

【0022】

このタイプの有用なモノマーには、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 2 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、及びヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド、及びN - ヒドロキシプロピルアクリルアミドが含まれる。

40

【0023】

ヒドロキシル官能性モノマーは、一般に、オリゴマーの100重量部の総モノマーに対して、10 ~ 49重量部の量で使用される。

【0024】

オリゴマーは、任意に、ヒドロキシル官能性モノマー以外の親水性極性モノマーを更に含む。親水性モノマーは、典型的には、約70を超える、又は約500を超える、又は更

50

に高い平均分子量 ( $M_n$ ) を有する。好適な親水性ポリマー化合物は、ポリ(エチレンオキシド)セグメント、ヒドロキシル官能基、又はそれらの組合せを含む。ポリマー中のポリ(エチレンオキシド)及びヒドロキシル官能基の組合せは、得られるポリマーを親水性にするのに十分に高い必要がある。「親水性」とは、ポリマー化合物が、相分離なしに少なくとも約25重量パーセントの水を組み込めることを意味する。

【0025】

典型的には、好適な親水性ポリマー化合物は、少なくとも約10、少なくとも約20、又は更には少なくとも約30のエチレンオキシド単位を含むポリ(エチレンオキシド)セグメントを含有していてもよい。代わりに、好適な親水性ポリマー化合物は、ポリマーの炭化水素含有量に対して、少なくとも約25重量パーセントの酸素を、ポリ(エチレンオキシド)からのエチレングリコール基又はヒドロキシル官能基の形態で含む。

10

【0026】

有用な親水性ポリマー化合物は、それらが接着剤と混和性であり続け、光学透明接着剤組成物をもたらす限り、接着剤組成物と共重合性であっても非共重合性であってもよい。共重合性の親水性ポリマー化合物には、たとえば、単官能性メトキシル化ポリエチレングリコール(550)メタクリレートである、Sartomer Company (Exton, PA) から入手可能なCD552、又は、ビスフェノールA部分と各メタクリレート基との間に30の重合したエチレンオキシド基を有するエトキシ化ビスフェノールAジメタクリレートである、やはりSartomerから入手可能なSR9036が含まれる。他の例には、Jarchem Industries Inc. (Newark, New Jersey) から入手可能なフェノキシポリエチレングリコールアクリレートが含まれる。

20

【0027】

極性モノマー成分はまた、弱極性モノマー、たとえばカルボン酸、アミド、ウレタン、又は尿素官能基を含有するアクリルモノマーを含んでいてもよい。一般に、接着剤中の極性モノマー含有量には、約5重量部未満、又は更には約3重量部未満の1種以上の極性モノマーが含まれる。有用なカルボン酸には、アクリル酸及びメタクリル酸が含まれる。有用なアミドには、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタ(アクリルアミド)、及びN-オクチル(メタ)アクリルアミドが含まれる。

30

【0028】

ヒドロキシル官能性モノマー及び極性モノマーは、オリゴマーを親水性にする量で使用される。「親水性」とは、オリゴマー化合物が、相分離なしに少なくとも25重量パーセントの水を組み込めることを意味する。一般に、極性モノマーは、オリゴマーの100部の総モノマーに対して、0~20部の量で使用される。一般に極性モノマーは、存在するとき、約1~約10部、特に約1~約5部の量で使用される。

【0029】

オリゴマーは、任意に、シランモノマー [ $M^{Silane}$ ] を含有し、これは、以下の式

40

$A - R^8 - Si - (Y)_p (R^9)_3 - p$  のものを含み、  
式中、

Aは、エチレン性不飽和重合性基、たとえばビニル、アリル、ビニルオキシ、アリルオキシ、及び(メタ)アクリロイル、特に(メタ)アクリレートであり、

$R^8$  は、共有結合又は二価(ヘテロ)ヒドロカルビル基である。

【0030】

一実施形態において、 $R^8$  は、約1~20個の炭素原子の二価炭化水素架橋基、たとえば、アルキレン及びアリーレン並びにそれらの組合せであり、任意に、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$  及び $-NR^1-$  基(並びにそれらの組合せ、たとえば $-C(O)-O-$ ) からなる群から選択される1~5個の部分の主鎖内に含み、式中、 $R^1$  は、水

50

素、又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基である。別の一実施形態において、 $R^8$  は、式

$-(OCH_2CH_2-)_f(OCH_2CH(R^1))_g-$  のポリ(アルキレンオキシド)部分であり、式中、 $f$  は、少なくとも5であり、 $g$  は、0、特に少なくとも約1であってもよく、 $f : g$  のモル比は、少なくとも2 : 1 (特に少なくとも3 : 1) であり、 $R^1$  は、H又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。

【0031】

特に、 $R^8$  は、二価アルキレンであり、 $Y$  は、加水分解性基、たとえばアルコキシ、アシルオキシ及びハロであり、 $R^9$  は、一価アルキル又はアリール基であり、 $p$  は、1、2又は3、特に3である。

【0032】

有用なシランモノマーには、たとえば、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジメチルエトキシシラン、3-(メタクリロイルオキシ)プロピルジエチルエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリ-*t*-ブトキシシラン、ビニルトリス-イソブトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、及びそれらの混合物が含まれる。

【0033】

任意のシランモノマー [ $M^{Si}$ ] は、100重量部の総モノマーに対して、0~10、特に1~5重量部の量で使用される。かかる任意のシランモノマーは、金属、シリカ質(siliceous)表面、-OH基を有する表面との結合を改善するための接着促進剤として、又は、硬化性組成物のための自己架橋基として使用される。

【0034】

オリゴマーは、ペンダントエチレン性不飽和重合性基を有する重合したモノマー単位を更に含む。エチレン性不飽和基は、間接的な経路によりオリゴマーに提供され、それによって、オリゴマーのペンダントヒドロキシル基の一部が、エチレン性不飽和基を有する共反応性の求電子性化合物(「共反応性モノマー」)との反応により更に官能化される。

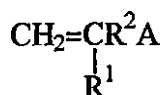
【0035】

共反応性官能基は、特に、カルボキシル、イソシアナト、エポキシ、無水物、又はオキサゾリニル基、オキサゾリニル化合物、たとえば、2-エテニル-1,3-オキサゾリン-5-オン及び2-プロペニル-4,4-ジメチル-1,3-オキサゾリン-5-オン、カルボキシ置換化合物、たとえば、(メタ)アクリル酸及び4-カルボキシベンジル(メタ)アクリレート、イソシアナト置換化合物、たとえば、イソシアナトエチル(メタ)アクリレート及び4-イソシアナトシクロヘキシル(メタ)アクリレート、エポキシ置換化合物、たとえば、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル置換化合物、たとえば、*N*-アクリロイルアジリジン及び1-(2-プロペニル)-アジリジン、並びにアクリロイルハロゲン化物、たとえば(メタ)アクリロイルクロリドである。

【0036】

特に好適な共反応性モノマーは、一般式

【化2】



10

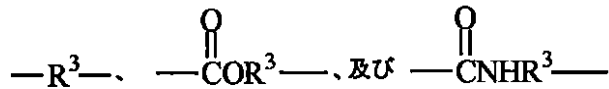
20

30

40

50

を有し、式中、 $R^1$  は、水素、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基、又はフェニル基、特に水素又はメチル基であり、 $R^2$  は、エチレン性不飽和基を共反応性官能基 A と結合し、3 4 個まで、特に 1 8 個まで、より具体的には 1 0 個までの炭素並びに、任意で、酸素及び窒素原子を含有し、 $R^2$  が単結合でないときには、  
【化 3】



10

から選択される、(ヘテロ)ヒドロカルビル単結合又は二価連結基であり、式中、 $R^3$  は、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基、5 ~ 1 0 個の炭素原子を有する 5 若しくは 6 員シクロアルキレン基、又は各アルキレンが 1 ~ 6 個の炭素原子を含むか、若しくは 6 ~ 1 6 個の炭素原子を有する二価芳香族基であるアルキレン - オキシアルキレンであり、A は、フリーラジカル重合性官能基の組込みのためにオリゴマーのペンダントヒドロキシル基と反応可能な共反応性官能基である。

## 【0037】

ペンダントエチレン性不飽和基を組み込む代わりに直接的な方法は、モノマーミックス中にポリエチレン性不飽和モノマー(たとえば、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、又は 1, 6 - ヘキサメチレンジオールジアクリレート)を含めることである。しかしながら、かかるポリエチレン性不飽和モノマーの使用は、広範な分岐及び/又は架橋をもたらすことが見出されており、それゆえ、ペンダントヒドロキシル基の一部を官能化する間接的な方法を優先し、除外される。好ましくは、硬化性組成物は、ポリエチレン性不飽和モノマーも他の架橋剤も含有しない。

20

## 【0038】

オリゴマーを調製し、次に、ペンダントエチレン性不飽和基で官能化する。すなわち、アクリル酸エステルモノマーと、ヒドロキシル官能性モノマーと、任意選択の他の極性モノマーとを組み合わせ、重合し、ヒドロキシル官能性オリゴマーを生成する。

30

## 【0039】

オリゴマーは、ラジカル重合手法を使用して、連鎖移動剤の存在下で開始剤及びモノマーを組み合わせることにより調製できる。この反応において、連鎖移動剤は、ある成長鎖上の活性部位を別の分子に移動させ、この分子は次に新たな鎖を開始できるので、重合度を制御できる。オリゴマーの  $M_w$  は、4 ~ 3 0 K、好ましくは 8 ~ 1 5 k である。重合度が高すぎる場合、組成物の粘度が高すぎ、容易に処理できないことが見出されている。逆に、重合度が低すぎる場合、弾性率、接着力、及び他の機械的特性が(一定の官能化度において)低下する。

## 【0040】

連鎖移動剤は、本明細書に記載のモノマーを重合させて、得られるオリゴマーの分子量を制御するときに使用できる。好適な連鎖移動剤には、ハロゲン化炭化水素(たとえば、四臭化炭素)及び硫黄化合物(たとえば、ラウリルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エタンチオール、及び 2 - メルカプトエチルエーテル、チオグリコール酸イソオクチル(isooctyl thioglycolate)、t - ドデシルメルカプタン、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール)、及びエチレングリコールビスチオグリコレートが含まれる。有用な連鎖移動剤の量は、オリゴマーの所望の分子量及び連鎖移動剤のタイプに依存する。連鎖移動剤は、典型的には、モノマーの総重量に対して、約 0 . 1 部 ~ 約 1 0 部、好ましくは 0 . 1 ~ 約 8 部、より好ましくは約 0 . 5 部 ~ 約 4 部の量で使用される。

40

## 【0041】

混合物は、有効量の 1 種以上のフリーラジカル重合開始剤を更に含む。フリーラジカル

50

重合開始剤及びその量並びに重合条件は、混合物の部分重合を実現し、重合前のモノマーの質量に対して85～99重量%までの必要なポリマーへのモノマー変換率、及び、20で1,000～500,000 mPasの部分重合した混合物の粘度を提供するよう選択される。以前及び以降で使用される「フリーラジカル重合開始剤」という用語には、熱により活性化できるか、又は化学線、特にUV放射により活性化できる開始剤が含まれる。

#### 【0042】

混合物は、1種以上の熱活性型フリーラジカル重合開始剤を含む。好適な熱活性型フリーラジカル重合開始剤には、有機過酸化物、有機ヒドロペルオキシド、及びフリーラジカルを生成するアゾ基開始剤が含まれる。有用な有機過酸化物には、過酸化ベンゾイル、ジ-t-アミル過酸化物、t-ブチルペルオキシベンゾエート、及びジ-クミル過酸化物等の化合物が含まれるが、これらに限定されない。有用な有機ヒドロペルオキシドには、t-アミルヒドロペルオキシド及びt-ブチルヒドロペルオキシド等の化合物が含まれるが、これらに限定されない。有用なアゾ基開始剤には、Vazo(商標)(DuPontにより製造されている化合物、たとえば、Vazo(商標)52(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))、Vazo(商標)64(2,2'-アゾビス(2-メチル-プロパンニトリル))、Vazo(商標)67(2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル))、及びVazo(商標)88(2,2'-アゾビス(シクロヘキサン-カルボニトリル))が含まれるが、これらに限定されない。

10

#### 【0043】

上述の存在するオリゴマー混合物を、光開始剤及び追加の希釈モノマーと組み合わせ、次に更に重合する。希釈モノマーを、組成物の粘度を調整するために使用できる。50重量部まで、好ましくは20重量部まで、より好ましくは10重量部までの希釈モノマーを添加できる。

20

#### 【0044】

希釈モノマーは、上述の量の、上述のものと同じモノマーであってもよい。いくつかの実施形態において、希釈モノマー成分は、

80～100重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー、

0～20重量部のヒドロキシ官能性モノマー、

0～5重量部の極性モノマー、

0～2重量部のシリル官能性モノマーを含み、モノマーの総和は100重量部である。

いくつかの実施形態において、ヒドロキシル官能性モノマーは、硬化性組成物(オリゴマー+希釈剤)が $8.3 \times 10^{-4} \text{ mol OH/g}$ を超えるヒドロキシル含有量を有するような量で用いられる。

30

#### 【0045】

組成物は、50重量%未満の希釈モノマーと、50重量%を超える溶質オリゴマーと、100pbwのモノマー当たり、約0.001～約5.0pbw、特に約0.001～約1.0pbw、より具体的には約0.01～約0.5pbwの範囲の濃度の光開始剤とを含む。

#### 【0046】

光開始剤は、UV放射を用いた硬化のための液体組成物中で使用される。フリーラジカル硬化のための光開始剤には、有機過酸化物、アゾ化合物、キニーネ、ニトロ化合物、アシルハロゲン化物、ヒドラゾン、メルカプト化合物、ピリリウム化合物、イミダゾール、クロロトリアジン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ケトン、フェノン等が含まれる。たとえば、接着剤組成物には、BASF Corp.からLUCIRIN(商標)TPO-Lとして入手可能なエチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、又は、Ciba Specialty ChemicalsからIRGACURE(商標)184として入手可能な1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが含まれていてもよい。

40

#### 【0047】

50

光開始剤及び、任意に、1種以上の共開始剤の総量は、典型的には、硬化性組成物の質量に対して、約0.001重量%～約5重量%の範囲、特に約0.1重量%～約3重量%の範囲である。

**【0048】**

放射線硬化性前駆体（オリゴマー及び希釈剤）は、20で1,000～500,000 mPas、特に2,000～125,000 mPas、より具体的には2,000～75,000、最も具体的には2,000～50,000 mPasのブルックフィールド粘度を有する。放射線硬化性組成物を印刷により基板に適用する場合、それは、20で1,000～30,000 mPas、より具体的には2,000～25,000 mPasのブルックフィールド粘度を有する。

10

**【0049】**

更なる成分及び添加剤、たとえば、熱安定剤、酸化防止剤、静電気防止剤、増粘剤、充填剤、顔料、染料、着色剤、チキソトロップ剤、加工助剤、ナノ粒子、繊維及びそれらの任意の組合せを、接着剤の光学特性を大きく損なわない量で、硬化性組成物中に含めてもよい。かかる添加剤は、一般に、硬化性組成物の質量に対して、0.01～10重量%、より好ましくは0.05～5重量%の量である。いくつかの実施形態において、硬化性組成物及びそれに続いて得られる接着剤は、かかる添加剤を含有しない。

**【0050】**

いくつかの実施形態において、硬化性組成物は、接着剤層の屈折率又は液体接着剤の粘度を調整するために金属酸化物粒子を更に含んでもよい。実質的に透明な金属酸化物粒子を使用できる。金属酸化物粒子は、所望の効果をもたらすのに必要な量、たとえば、硬化性組成物の総重量に対して、約1～約10重量パーセント、約3.5～約7重量パーセント、約10～約85重量パーセント、又は約40～約85重量パーセントの量で使用できる。金属酸化物粒子は、望ましくない色、ヘイズ、又は透過率特性を付加しない範囲でしか添加できない。一般に、粒子は、約1nm～約100nmの平均粒径を有する。

20

**【0051】**

金属酸化物粒子を表面処理して、接着剤層及び層をコーティングする組成物中での分散性を改善できる。表面処理化学物質の例には、シラン、シロキサン、カルボン酸、ホスホン酸、ジルコン酸塩、チタン酸塩等が含まれる。かかる表面処理化学物質を適用する手法は既知である。

30

**【0052】**

いくつかの実施形態において、接着剤層は、ヒュームドシリカを含む。好適なヒュームドシリカには、AEROSIL（商標）200、AEROSIL（商標）R805、及びEVONIK（商標）VP NKC 130（すべてEvonik Industriesから入手可能）、CAB-O-SIL（商標）TS 610、及びCAB-O-SIL（商標）T 5720（両方がCabot Corp.から入手可能）、並びにHDK（商標）H20RH（Wacker Chemie AGから入手可能）が含まれるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、接着剤層は、ヒュームドアルミニウムオキシド、たとえばAEROXIDE（商標）ALU 130（Evonik（Parshippany, NJ）から入手可能）を含む。いくつかの実施形態において、接着剤層は、粘土、たとえばGARAMITE（商標）1958（Southern Clay Productsから入手可能）を含む。

40

**【0053】**

いくつかの実施形態において、液体光学透明接着剤は、非反応性オリゴマーレオロジ調整剤を含む。理論に束縛されるものではないが、非反応性オリゴマーレオロジ調整剤は、水素結合又は他の自己会合メカニズムを通じて、低剪断速度での粘度を高める。好適な非反応性オリゴマーレオロジ調整剤の例には、ポリヒドロキシカルボン酸アミド（たとえば、BYK 405、Byk-Chemie GmbH（Wesel, Germany）から入手可能）、ポリヒドロキシカルボン酸エステル（たとえば、BYK R-606（商標）、Byk-Chemie GmbH（Wesel, Germany）から入手可能）

50

、修飾尿素（たとえば、King Industries (Norwalk, CT) 製 DISPARLON 6100 (商標)、DISPARLON 6200 (商標)若しくは DISPARLON 6500 (商標)又はByk-Chemie GmbH (Wesel, Germany) 製BYK 410 (商標)、金属スルホネート（たとえば、(King Industries (Norwalk, CT) 製K-STAY (商標) 501 又はLubrizol Advanced Materials (Cleveland, OH) 製IRCOGEL 903 (商標)、アクリレート化オリゴアミン（たとえば、Rahn USA Corp (Aurora, IL) 製GENOMER 5275 (商標)）、ポリアクリル酸（たとえば、Lubrizol Advanced Materials (Cleveland, OH) 製CARBOPOL 1620 (商標)、修飾ウレタン（たとえば、King Industries (Norwalk, CT) 製K-STAY 740 (商標)、微粉化アミドワックス（たとえば、Arkema製CRAYVALLAC SLT (商標)、微粉化アミド修飾ヒマシ油ワックス（たとえば、Arkema製CRAYVALLAC MT (商標)、微粉化ヒマシ油由来ワックス（たとえば、Arkema製CRAYVALLAC ANTISETTLE CVP (商標)）、(メタ)アクリレートモノマー中に分散された事前活性化アミドワックス（たとえば、CRAYVALLAC E00054) 又はポリアミドが含まれるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、非反応性オリゴマーレオロジ変性剤は、相分離を制限し、ヘイズを最小限にするため、光学透明接着剤と混和性かつ相溶性であるよう選択される。

10

20

**【0054】**

いくつかの実施形態において、接着剤層は、チキソトロピー性液体光学透明接着剤から形成できる。本明細書において使用される組成物は、所定の期間剪断応力に供し、続いて剪断応力を減少させるか又は除去して粘度が回復又は部分的に回復したときに、組成物の剪断力が弱くなる場合、すなわち、粘度が低下する場合、チキソトロピー性であると考えられる。かかる接着剤は、ゼロ又はゼロ近くの応力条件下で、ほとんど又はまったく流動を示さない。チキソトロピー特性の利点は、低剪断速度条件下での粘度の急速な減少ゆえに、ニードルディスペンシング等のプロセスにより、容易に分配できる点である。単に高い粘度にわたるチキソトロピー性挙動の主な利点は、高い粘度の接着剤は適用中に分配及び流動が難しい点である。接着剤組成物は、組成物に粒子を添加することによりチキソトロピー性にできる。いくつかの実施形態において、液体接着剤にチキソトロピー性を付与するため、ヒュームドシリカが、約2～約10重量%、又は約3.5～約7重量%の量で添加される。

30

**【0055】**

硬化性組成物は、任意に、得られる接着剤の柔軟性及び可撓性を高める可塑剤を含む。可塑剤はよく知られており、典型的には、(メタ)アクリレート基の重合に関与しない。可塑剤は、2種以上の可塑剤材料を含んでもよい。接着剤は、1超～約20重量パーセント、又は3超～約15重量パーセントの可塑剤を含んでもよい。使用される特定の可塑剤は、使用される量とともに、様々な要因に依存しうる。

**【0056】**

硬化性組成物は、粘着付与剤を含んでもよい。粘着付与剤はよく知られており、接着剤の粘着性又は他の特性を増加させるために使用される。多くの異なるタイプの粘着付与剤があるが、ほぼどの粘着付与剤も、ウッドロジン、ガムロジン、トール油ロジンに由来するロジン樹脂、石油系原料から製造される炭化水素樹脂、又は木材若しくは特定の果実のテルペン原料に由来するテルペン樹脂に分類できる。接着剤層は、たとえば、0.01～約20重量パーセント、0.01～約15重量パーセント、又は0.01～約10重量パーセントの粘着付与剤を含んでもよい。接着剤層は、粘着付与剤を有さなくてもよい。

40

**【0057】**

硬化性組成物の光重合から得られる接着剤は、望ましくは、光学的に透明である。本明

50

細書において使用される「光学的に透明」という用語は、350～800nmの波長範囲において、約90パーセントを超える視感透過率、約2パーセント未満のヘイズ、及び約1パーセント未満の不透明度を有する材料を指す。視感透過率及びヘイズの両方を、たとえば、ASTM-D 1003-95を使用して決定できる。典型的には、光学透明接着剤は、目視で気泡を含まなくてもよい。

**【0058】**

接着剤層は、望ましくは、その層が使用される物品の耐用年数にわたって、光学的透明度、結合強度、及び層間剥離耐性を維持する。接着剤がこれらの所望の特性を有する可能性が高いかどうかは、促進老化試験を使用して決定できる。接着剤層は、この試験のための2つの基板間に配置できる。次に、得られた積層体を、一定期間、任意に高湿条件と組み合わせて、高温に曝露する。たとえば、接着剤層は多くの場合、湿度制御なしに（すなわち、オープン内の相対湿度が、通常は約10パーセント未満又は約20パーセント未満である）、85度でおよそ500時間老化させた後、その光学的透明度を維持できる。あるいは、接着剤は多くの場合、65度で約72時間、約90パーセントの相対湿度で老化させた後、その光学的透明度を維持できる。最も重要なことに、曇点耐性接着剤は多くの場合、65度で約72時間、約90パーセントの相対湿度で老化させ、周囲条件に急速に（すなわち、数分以内に）冷却した後、その光学的透明度を維持できる。老化後、平均透過率が350ナノメートル（nm）～800nmである接着剤は、約85パーセントを超えることができ、ヘイズは約2パーセント未満でありうる。接着剤組成物が本明細書を通じて液体光学透明接着剤（LOCA）と記載されているとはいえ、光吸収層を通過して硬化可能な任意の接着剤組成物を、本発明の意図された範囲から逸脱することなしに使用できる。

10

20

**【0059】**

硬化性組成物の光重合から得られる接着剤層は、望ましくは、約5000～約1,000,000、特に約5000～約100,000、より具体的には約5000～約100,000パスカルの剪断弾性率を有する。

**【0060】**

接着剤層は任意の厚さでありうるが、厚さが増加するにつれて、硬化させる能力はより困難になる。一実施形態において、接着剤層は、約250μmまで、特に約450μmまでの厚さを有する。

30

**【0061】**

本発明の方法を使用することは、接着剤組成物がUV放射によりインクステップを通過して硬化されることを可能にする。本方法により、積層前に事前硬化させたり、二次硬化を実施したり、ディスプレイ構成の側面から照射したりする必要がなくなる。本発明の方法を使用して接着剤組成物を硬化させることにより、接着性能が増加し、ディスプレイの欠陥が減少し、コストが削減される。

（実施例）

**【0062】**

本発明は、以下の実施例においてより具体的に説明されるが、これら実施例は例示のみを意図する。なぜなら、本発明の範囲内の数多くの修正及び変形が、当業者にとって明らかだと考えられるからである。特に指定しない限り、以下の実施例で報告される、すべての部、パーセンテージ、及び比は、重量に基づく。

40

**【0063】**

使用される液体光学透明接着剤

P-LOCA 1088は、3Mから市販されている液体光学透明接着剤である。

**【0064】**

LOCA組成物1は、3Mから開発中の液体光学透明接着剤である。

**【0065】**

LOCA組成物2は、3Mから開発中の液体光学透明接着剤である。

**【0066】**

50

【表 1】

使用された市販材料		
符号	名称	供給者
VAZO 52	2, 2' -アゾビス (2, 4ジメチルペンタンニトリル)	Dupont, Wilmington, DE
VAZO 67	2, 2' -アゾビス (2-メチルブタンニトリル)	Dupont, Wilmington, DE
VAZO 88	2, 2' -アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)	Dupont, Wilmington, DE
MEHQ	4-メトキシフェノール	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO
2-EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	BASF
TDA	トリデシルアクリレート	Sartomer
2-HPA	2-ヒドロキシプロピルアクリレート	Dow Chemical Co.
IOTG	チオグリコール酸イソオクチル	Evans Chemetics Co.
IEM	イソシアナトエチルメタクリレート	昭和電工株式会社
Silane A-174	3- (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート	Momentive Performance Suppliers
EGBTG	エチレングリコールビスチオグリコレート	Evans Chemetics Co.
BHT	ブチル化ヒドロキシトルエン	Oxiris Chemicals SA
A0503	ジ (トリデシル) 3, 3' -チオジプロピネート	Evans Chemetics Co.
2-EHMA	2-エチルヘキシルメタクリレート	Lucite International Inc
2-HPMA	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	The Dow Chemical Co
Irgacure TP0-L2, 4, 6	トリメチルペンゾイルフェニルホスフィネート	BASF

10

20

30

40

## 【0067】

## LOCA 組成物 1 - 調製

重合の第 1 の工程において、ステンレス鋼反応容器に、76 百分率 (parts per hundred, pph) のトリデシルアクリレート (tridecyl acrylate, TDA)、26 pph の 2-ヒドロキシプロピルアクリレート (2-hydroxypropyl acrylate, 2-HPA)、1.8 pph のチオグリコール酸イソオクチル (isooctyl thioglycolate, IOTG)、0.02 pph の MEHQ 及び 0.0007 pph の Vazo 52 を充填した。反応器を封止し、酸素でパージし、次に、およそ 5 psig (34.5 kPa) の窒素圧で保持した。反応混合物を 60 の誘導温度まで加熱し、重合反応が断熱的に進行し、およそ 116

50

でピークに達した。反応が完了したとき、混合物を60℃まで冷却した。重量分析による測定では、反応混合物は41.9%固形分まで重合した。

【0068】

重合の第2の工程において、0.76pphのIOTG、0.02pphのVazo 52、0.01pphのVazo 67、及び0.005pphのVazo 88を反応混合物に添加した。反応器を封止し、酸素でパージし、5psig(34.5kPa)の窒素圧で保持した。反応混合物を60℃まで加熱し、反応が断熱的に進行し、およそ132℃でピークに達した。次に、反応混合物を115℃まで冷却し、0.005pphのVazo 52を添加し、混合物を115℃で3時間保持した。

【0069】

次に、混合物を90℃まで冷却し、3pphのイソシアナトエチルメタクリレート(isocyanatoethyl methacrylate、IEM)を添加した。混合物を90℃で2時間保持しながら、体積で90/10の窒素/酸素の混合物の緩徐な流れを混合物全体に泡立てた。

【0070】

次に、18.05重量%のアルキルシロキサン処理ヒュームドシリカと、18.05重量%のTDAと、63.5重量%のヘプタンとの混合物27.86pphを添加した。0.11pphのSilane A-174及び0.05pphのブチル化ヒドロキシトルエンもまた添加し、その後生成物を排出した。

【0071】

残留ヘプタンをバッチから放散し、TPO-Lを0.1pphで混合物に添加した。

【0072】

LOCA組成物2 - 調製

重合の第1の工程において、ステンレス鋼反応容器に、33百分率(pph)の2-エチルヘキシルアクリレート(2-ethylhexyl acrylate、2-EHA)、17pphの2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(2-hydroxypropyl methacrylate、2-HPMA)、43pphの2-エチルヘキシルメタクリレート(2-ethylhexyl methacrylate、2-EHMA)、7pphの2-ヒドロキシプロピルアクリレート(2-hydroxypropyl acrylate、2-HPA)、及び4.4pphのエチレングリコールビスチオグリコレート(ethylene glycol bistioglycolate、EGBTG)を充填した。反応器を封止し、酸素でパージし、次に、およそ5psig(34.5kPa)の窒素圧で保持した。反応混合物を60℃の誘導温度まで加熱し、重合反応が断熱的に進行し、およそ119℃でピークに達した。反応が完了したとき、混合物を60℃まで冷却した。

【0073】

重合の第2の工程において、1.47pphのEGBTG、0.02pphのVazo 52、0.04pphのVazo 67、及び0.05pphのVazo 88を反応混合物に添加した。反応器を封止し、酸素でパージし、5psig(34.5kPa)の窒素圧で保持した。反応混合物を60℃まで加熱し、反応が断熱的に進行し、およそ115℃でピークに達した。次に、反応混合物を115℃で3時間保持した。

【0074】

次に、反応混合物を70℃まで冷却し、3.44pphのイソシアナトエチルメタクリレート(IEM)を添加した。混合物を70℃で8時間保持しながら、体積で90/10の窒素/酸素の混合物の緩徐な流れを混合物全体に泡立てた。

【0075】

次に、混合物を60℃まで冷却し、0.136pphのSilane A-174、0.05pphのブチル化ヒドロキシトルエン、1.196pphのAO503、0.379pphのTPO-L、及び8.907pphの2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(2-HPMA)を添加し、その後生成物を排出した。

【0076】

インクカバーレンズ線量透過サンプル調製

黒色インクステップの効果をモデリングするために、マスキングツール200を創出し

10

20

30

40

50

た。黒色マスキングテープ202を1枚のガラス204に適用した。このデザインを図2に示す。ガラス204の主面の半分を、黒色マスキングテープ202で被覆した。他方の半分上に、黒色マスキングテープ202を、5mm幅のへり206を形成するよう適用し、ガラスの開放領域208は露出したままにした。

【0077】

図3に図示するとおり、手の平大の液体光学透明接着剤300（厚さ300 $\mu\text{m}$ ）を、2つの剥離ライナ302（それぞれ厚さ50 $\mu\text{m}$ ）の間に塗り広げた。マスキングツール200を、剥離ライナ302のうちの1つの上に直接接触させて配置し、ガラスの曝露領域208の位置及び測定基準を剥離ライナ上に記録した。

【0078】

次に、図3に図示する構成体に、1パス当たり500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の線量に設定したOpas R90コンベヤ機器（Opas UV（Taichung City, Taiwan））を使用して照射した。3000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 又は6000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ のいずれかの総線量を構成体に適用した。

【0079】

硬化時に、マスキングツール200を除去し、図4の領域を、外観及び変換率についてFT-IRを介して確認した。図4において、領域1を400と標識し、領域2を402と標識し、領域3を404と標識し、領域4を406と標識した。

【0080】

インクカバーレンズ線量透過サンプル結果

表1は、ライナ除去後の硬化の定性的外観を提示し、表2は、アクリレート二重結合の変換率のFT-IR定量（1640 $\text{cm}^{-1}$ での正規化ピーク面積）を提示する。比較として、領域2（図4の402）を、マスクの端部から0.5mmで硬化させたが、P-LOCA 1088については他の方法では硬化させなかった。

【0081】

10

20

【表 2】

表 1 3000mJ/cm<sup>2</sup>又は6000mJ/cm<sup>2</sup>の線量への曝露後の硬化の外観、厚さ300μmのフィルム

領域 (図4に示す)	P-LOCA 2820		LOCA組成物2	
	3000mJ/cm <sup>2</sup>	6000mJ/cm <sup>2</sup>	3000mJ/cm <sup>2</sup>	6000mJ/cm <sup>2</sup>
1 (5mm)	固体フィルム	固体フィルム	固体フィルム	固体フィルム
2 (5mm)	若干湿った固体フィルム	若干湿った固体フィルム	固体フィルム	固体フィルム
3 (10mm)	ある程度湿った 固体フィルム	ある程度湿った 固体フィルム	ある程度湿った 固体フィルム	ある程度湿った 固体フィルム
4 (15mm)	湿ったフィルム	湿ったフィルム	湿ったフィルム	湿ったフィルム

10

20

30

40

【表 3】

表 2 硬化の FT-IR 定量

領域 (図4に示す)	LOCA組成物2	
	3000mJ/cm <sup>2</sup>	6000mJ/cm <sup>2</sup>
1 (5mm)	96.6%	99.4%
2 (5mm)	95.4%	99.4%
3 (10mm)	84.5%	97.8%
4 (15mm)	2.6%	14.2%

10

表 3 は、様々な厚さの LOCA 組成物 2 及び P - LOCA 1088 のライナ除去後の硬化の定性的外観を提示する。

【0082】

【表 4】

表3 3000mJ/cm<sup>2</sup>への曝露後の硬化の外観

面積 (図4に示す)	LOCA組成物2			
	450 μm	100 μm	200 μm	450 μm
1 (5mm)	若干湿った固体フィルム	若干湿った固体フィルム	若干湿った固体フィルム	若干湿った固体フィルム
2 (5mm)	若干湿った固体フィルム	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム
3 (10mm)	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム
4 (15mm)	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム	ほぼ湿ったフィルム

10

20

30

40

【0083】

光レオメトリー (Photorheometry) 実験

UV - LED 硬化アクセサリを備える DHR - 2 レオメータ (TA Instruments (Newcastle, DE)) を、光レオメトリー実験のために使用した。底板は、20mmの平らな水晶板であり、底部から365nm UV LED 曝露の透過を可

50

能にした。天板は、20 mmの平らなステンレス鋼板であった。約0.5 gの接着剤を、30 ccシリンジから水晶板上に分注した。次に、2つの板の間の空隙を150 μmまで狭め、過量の接着剤を端部から除去した。実験開始前に、UVシールドを適所に配置した。

【0084】

実験は、曝露前の30秒のベースライン、UV線量パルス及び曝露後150秒のデータ収集を含んでいた。実験を、2%のひずみ及び25 Hzの振動で実施した。垂直力はゼロに設定した。UV LED線量は、50 mW/cm<sup>2</sup>であった。100 mJ/cm<sup>2</sup>、200 mJ/cm<sup>2</sup>、400 mJ/cm<sup>2</sup>及び800 mJ/cm<sup>2</sup>の総硬化を適用した。

【0085】

図5 A、図5 B、図5 C及び図5 Dはそれぞれ、100 mJ/cm<sup>2</sup>、200 mJ/cm<sup>2</sup>、400 mJ/cm<sup>2</sup>及び800 mJ/cm<sup>2</sup>の硬化について、硬化工程中の線量の関数としての弾性率の増加を示す。

【0086】

線量の適用後、弾性率測定を150秒間継続した。図6は、図5の線量が適用された後の弾性率のグラフである。図6に見られるとおり、弾性率は、硬化後の暗闇の中でも増加し続けた。

【0087】

好ましい実施形態を参照して本発明を説明してきたが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく形態及び詳細において変更がなされうることが、当業者に認められるであろう。

10

20

【図1A】

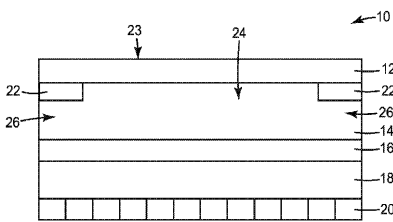


FIG. 1A

【図2】

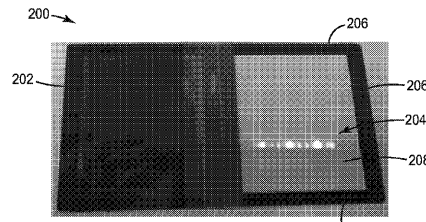


FIG. 2

【図1B】

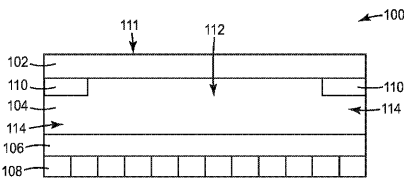


FIG. 1B

【図3】

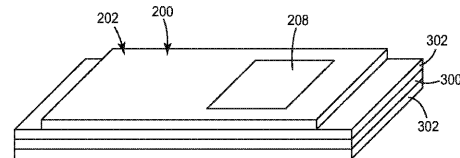


FIG. 3

【図4】

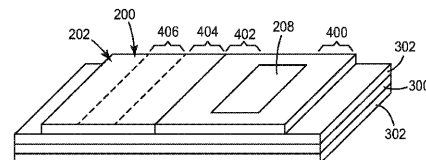


FIG. 4

【 図 5 A 】

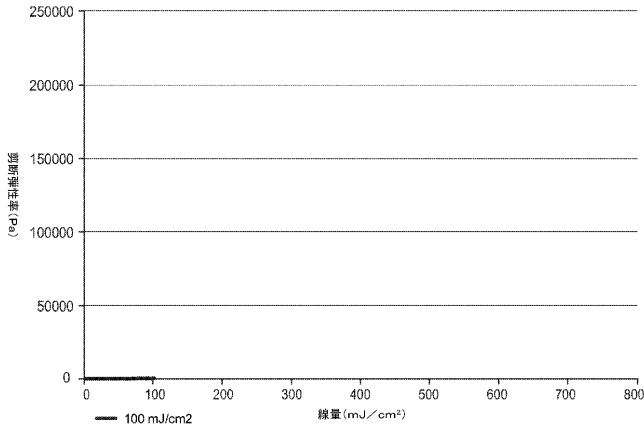


FIG. 5A

【 図 5 B 】

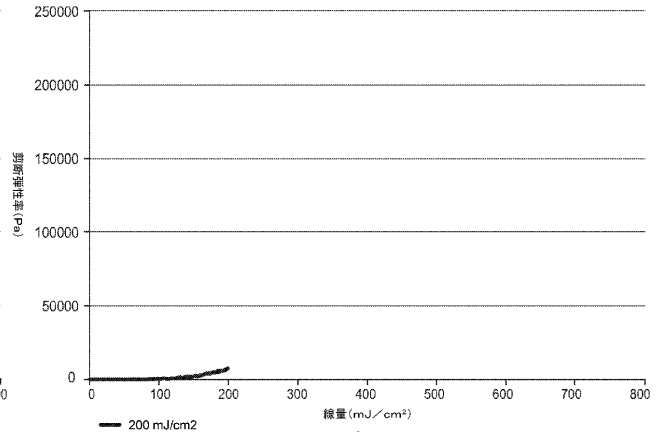


FIG. 5B

【 図 5 C 】

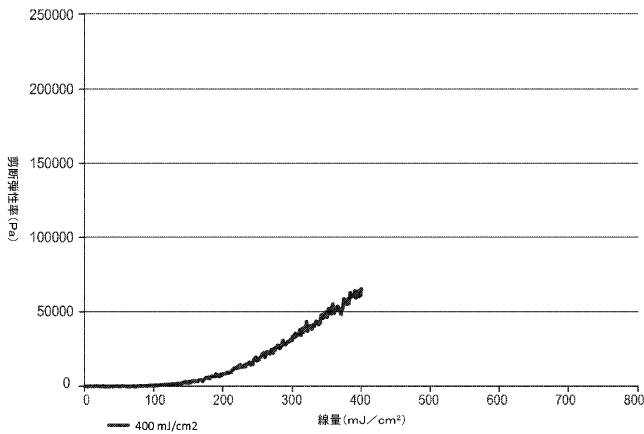


FIG. 5C

【 図 5 D 】

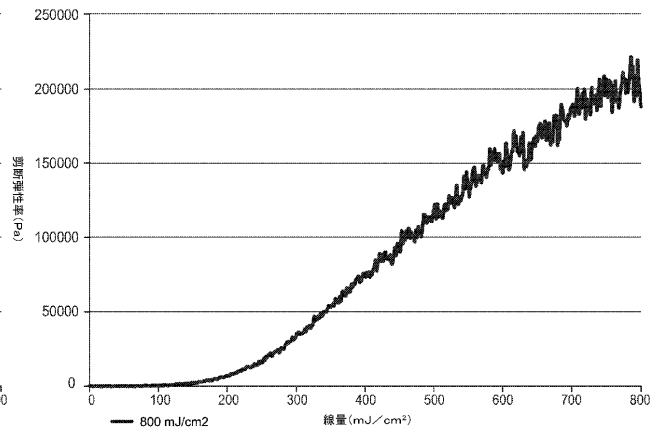


FIG. 5D

【 図 6 】

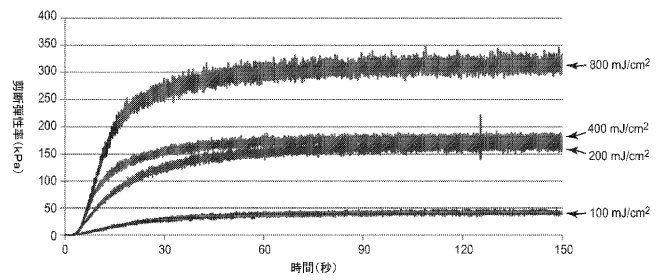


FIG. 6

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/047851
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G18/62 C08F8/30 C09J4/00 C09J133/08 C09J7/02 C09J133/06 C09J133/14 C09J143/04 ADD. C08F220/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08F C09J  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2015/077114 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 28 May 2015 (2015-05-28) abstract; claims 1-42 -----	1-20
X,P	WO 2015/077161 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 28 May 2015 (2015-05-28) abstract; claims 1-39 -----	1-20
X	WO 2014/093014 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 19 June 2014 (2014-06-19) abstract; claims 1-32 pages 16,17 -----	1-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 October 2015		03/11/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Bergmans, Koen

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/US2015/047851

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/049087 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 4 April 2013 (2013-04-04) abstract; claims 1-22 -----	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/047851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015077114	A1	28-05-2015	NONE
-----			
WO 2015077161	A1	28-05-2015	NONE
-----			
WO 2014093014	A1	19-06-2014	CN 104837938 A 12-08-2015
		EP 2928974 A1	14-10-2015
		KR 20150095746 A	21-08-2015
		US 2015284601 A1	08-10-2015
		WO 2014093014 A1	19-06-2014
-----			
WO 2013049087	A1	04-04-2013	TW 201317316 A 01-05-2013
		US 2013084459 A1	04-04-2013
		WO 2013049087 A1	04-04-2013
-----			

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100202418

弁理士 河原 肇

(74) 代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74) 代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72) 発明者 クリストファー ジェイ・キャンベル

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72) 発明者 ブライアン ディー・ペニンントン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72) 発明者 ツァイ ハン - チー

台湾, 10682, タイペイ, ドゥンホワ サウス ロード ナンバー 95, セクション 2, 6エフ

(72) 発明者 チャーン ツォーン - イーン

台湾, 10682, タイペイ, ドゥンホワ サウス ロード ナンバー 95, セクション 2, 6エフ

Fターム(参考) 4J040 DF021 DF061 JA01 JB08 KA13 KA24 LA01 LA02 LA06 MA05  
NA17 PA32 PA44