

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年6月21日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/081708 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 75/04 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01) G09F 9/00 (2006.01)
C09J 4/02 (2006.01) C08L 75/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079242
- (22) 国際出願日: 2011年12月16日(16.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-280687 2010年12月16日(16.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡崎 哲也(OKAZAKI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP). 木村 陽一(KIMURA, Youichi) [JP/JP]; 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP). 劉

順林(RYUU, Shunrin) [CN/JP]; 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP). 和田 真幸(WADA, Masayuki) [JP/JP]; 〒2908567 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社内 Chiba (JP).

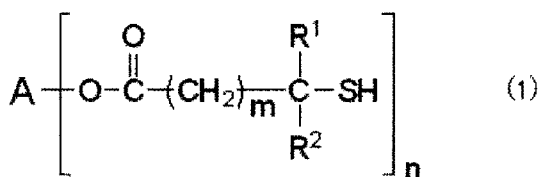
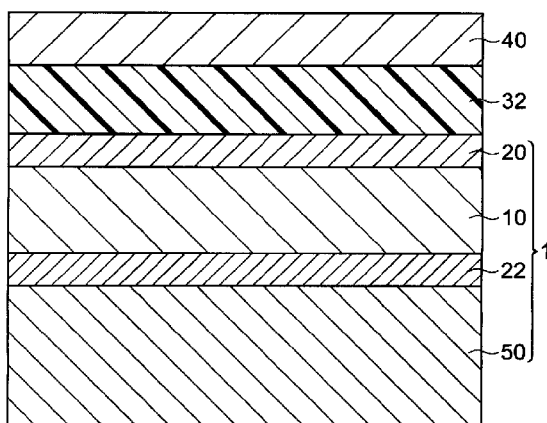
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, AND IMAGE DISPLAY DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物、画像表示用装置、その製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides: a photocurable resin composition whereby it becomes possible to allow the curing of a light-shielding part to proceed satisfactorily only by the exposure to a light-transmissive part; an image display device produced using the photocurable resin composition; and others. This photocurable resin composition comprises (A) an oligomer having two or more ethylenically unsaturated bonds in the molecule, (B) a plasticizer, (C) a photopolymerization initiator, and (D) a thiol compound represented by general formula (1). (In general formula (1), R¹ and R² independently represent a hydrogen atom or an alkyl group having 1-5 carbon atoms; m represents an integer of 0-3; n represents an integer of 1-6; and A represents an n-valent organic group.

(57) 要約: 本発明は、光透過部への露光のみでも遮光部の硬化を十分に進行させることができる光硬化性樹脂組成物と、この光硬化性樹脂組成物を用いた画像表示用装置等を提供する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、(A) 分子内に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマー、(B) 可塑剤、(C) 光重合開始剤、及び(D) 下記一般式(1)で表されるチオール化合物を含むものである。(一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を示し、mは0~3の整数を示し、nは1~6の整数を示し、Aはn価の有機基を示す。)

WO 2012/081708 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

光硬化性樹脂組成物、画像表示用装置、その製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、画像表示用装置の割れ防止、応力および衝撃の緩和に有用で透明性に優れた光硬化性樹脂組成物、この組成物を用いた画像表示用装置及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 画像表示用パネルを搭載した代表的な画像表示用装置として、液晶表示用装置が例示される。液晶表示用装置は、液晶セル、その外側両面に貼り付けられた偏光板等の光学フィルム等からなる液晶表示用パネルを有する。この液晶セルは、透明電極、画素パターン等を表面に形成した厚さ約1mm程度の2枚のガラス基板を数ミクロン程度の間隙を置いて配置し、この間隙内に液晶を充填、シールしてなるものである。

上記液晶表示用パネルは薄くて傷付きやすいため、特に、携帯電話、ゲーム機、デジカメ、車載用途等では、上記液晶表示用パネルの前面に一定の間隙を置いて透明な前面板（保護パネル）を設けた構造の液晶表示用装置が一般的に用いられている。

さらに、近年、携帯電話、ゲーム機、デジカメ、車載部品、さらには、ノートパソコン、デスクトップパソコン、パソコン用モニター等の画像表示用装置に、タッチパネルが搭載されるようになってきた。このようなタッチパネルを搭載した画像表示用装置は、前面板、タッチパネル、液晶表示用パネルの積層構造となっており、前面板とタッチパネルとの間、タッチパネルと液晶表示用パネルとの間に空気が介在する。これらの空気は、光の散乱の原因となり、それに起因してコントラストや輝度が低下する。

また、現在の大型液晶表示用装置としては、液晶表示用装置の前面偏光板の表面を反射低減のためにアンチグレア（AG）処理したものが一般的であ

る。この大型液晶表示用装置は、AG処理された表面に衝撃吸収性に関する手立てが講じられておらず、液晶表示用パネル全体及び液晶表示用装置のセットとしての構造で衝撃耐性を持たせている。

この構成の大型液晶表示用装置の課題は、AG処理により画像が滲んで見えること、表面に触ると液晶表示用パネルがたわみ画像が乱れること、AG処理のため汚れが落ちにくく強くこすると傷になりやすいことに加え、今後の液晶表示用パネルの大型化に伴い、液晶表示用パネルの衝撃耐性が低下することが考えられる。

そこで、液晶表示用パネルの前にアンチリフレクション（AR）処理を施した前面板を置いてAG処理に由来する欠点の解消を図ることが考えられる。

この場合、前面板と液晶表示用パネルとの間が空気の場合には透過率の低下、二重映りによる画質の低下などが考えられるため、空間を樹脂等で埋めることが提案されてきている（例えば、特許文献1～4参照）。

[0003] しかし、特許文献1で使用されているオイルは、漏れを防ぐためのシールが難しい、液晶パネルに使用されている材料を侵す可能性がある、前面板が割れた場合にオイルが漏れ出す、等の問題がある。

また特許文献2の不飽和ポリエステルは、黄色に着色しやすく液晶表示用装置への適用は望ましくない。

特許文献3のシリコーンは、密着力が小さく固定のために別途粘着剤が必要になるためプロセスが煩雑になり、さらに粘着剤との接着力もあまり大きくないことから衝撃が加わった際に剥離して気泡が入ってしまうという問題がある。

特許文献4のアクリルモノマの重合物は、接着力が小さく、小型の機器であれば別途粘着剤を必要としないが、大型液晶表示用装置の前面板を支えるためには別途粘着剤が必要となり、プロセスが煩雑になる。また原料がモノマーのみからなるため粘度が低く、硬化収縮が大きいいため大面積のフィルムを均一に作製することが難しいという問題も発生する。

また、ガラス製ブラウン管（CRT）は、テレビ用、ディスプレイ用としてUL規格や電波取締法などで鋼球落下による耐衝撃試験により飛散防止性や貫通しないことが決められている。そのため、この規格を満たすためCRTのガラスを厚く設計する必要がありCRTの重さを重くしていた。

そこで、ガラスを厚くすることなく飛散防止性を持たせる手段として自己修復性を有する合成樹脂保護フィルムをガラスに積層する方法が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

しかし、この方法は、飛散防止性を特徴としているが、ガラスの割れ防止機能は兼ね備えていない。

一方、フラットパネルディスプレイ（FPD）の一つであるPDPは、PDPの割れを防止するため、PDPから1～5mm程度の空間を設け、厚さ3mm程度のガラスなどの前面板を前面（視認面側）に設けている。そのため、PDPの大型化に伴い、前面板の面積も大きくなるため、PDPが重くなってしまう。

そこで、ディスプレイの割れ防止のために、特定の樹脂をディスプレイ表面に積層すること又は特定の樹脂を積層した光学フィルターをディスプレイ表面に積層することが提案されている（例えば、特許文献6～8参照）。

しかし、特許文献6及び7では、使用する樹脂材料の組成に関する考察が特になく、接着性や透明性を発現させる手段が不明瞭である。

特に、特許文献6では、樹脂の耐湿信頼性に関する十分な考察がなく、実施例に具体的に示される組成の樹脂材料ではディスプレイに適用後、短時間の耐湿試験において白濁してしまう。

また、特許文献7でも、実施例で具体的に示される樹脂の一部にアクリル酸を使用しているため、長時間の耐湿試験において、樹脂が白濁してしまい、耐湿試験時に接触している金属を腐食させてしまうという問題が発生する。

さらに、特許文献7及び8では、より優れた衝撃吸収性を得るという観点からは、検討が不十分であると考えられる。

特許文献7では、樹脂を用いた耐衝撃層の厚みが0.2～1mmとされるが、厚さを大きくしてより衝撃吸収性を向上させるという観点での開示はない。

特許文献8では、耐湿熱性に関する考察がなされているが、本特許文献8に記載の樹脂原料組成では、耐衝撃性の大幅な向上は望めない。また、実施例における樹脂層の厚みは1mmであり、より優れた衝撃吸収性を得るという観点からは、検討が不十分であると考えられる。

また、特許文献8の実施例に記載されるような、どちらかという硬化後に柔らかい樹脂は、厚く使用した場合、前面フィルターの表面硬度が低下し、耐擦傷性に問題が出てくることが考えられる。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平05-011239号公報
- 特許文献2：特開平03-204616号公報
- 特許文献3：特開平06-059253号公報
- 特許文献4：特開2004-125868号公報
- 特許文献5：特開平06-333515号公報
- 特許文献6：特開2004-058376号公報
- 特許文献7：特開2005-107199号公報
- 特許文献8：特開2004-263084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 画像表示用装置の前記したような空間(例えば、保護パネルと画像表示ユニットとの間、保護パネルとタッチパネルとの間、及びタッチパネルと画像表示ユニットとの間の空間)を埋めるための樹脂組成物として、熱硬化性樹脂組成物を用いた場合、画像表示用装置の構成部材としての耐熱温度の制約を受ける。そのため、画像表示用装置の当該空間を埋めるための樹脂組成物とし

て、光硬化性樹脂組成物を用いることが検討されている。

ところで、画像表示用装置においては、表示画像のコントラストを向上させること等を目的として、前記保護パネルの外周縁に沿って所定の幅で枠状の遮光部を設けることが行われている。前記遮光部は、画像表示用パネル周辺部の不要光を遮断し、光漏れによる表示品位の低下を防止する機能を有する。

しかしながら、保護パネルに遮光部を設けた場合、この遮光部の裏側の空間内に充填された光硬化性樹脂組成物に十分な光が到達せず、硬化の妨げになるという問題が発生する。

例えば、枠体に液晶表示用パネルが組み込まれた画像表示ユニット上に保護パネルを配置し、これらの中に光硬化性樹脂組成物を充填し、保護パネル側から光照射すると、光は枠体によって遮光されるため、保護パネルの枠体よりも内側部分（光透過部）を透過する。このため、枠体の裏側の光硬化性樹脂組成物は、十分に光が照射されず、硬化が十分に進行しなくなる可能性がある。

樹脂組成物の硬化が不十分であると、画像表示用装置の品質を大きく損なうことになり、信頼性の低下の大きな要因となる。

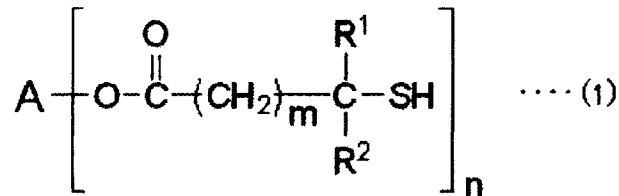
[0006] 本発明は、光透過部への露光のみでも遮光部の裏側部分のような陰影部（以下、単に「遮光部」ということがある）の硬化を十分に進行させることができる光硬化性樹脂組成物、この光硬化性樹脂組成物を用いた画像表示用装置及びその製造方法とを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、（A）分子内に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマー、（B）可塑剤、（C）光重合開始剤、及び（D）下記一般式（1）で表されるチオール化合物、を含むことを特徴とする。

[0008]

[化1]



[0009] (一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 m は0～3の整数を示し、 n は1～6の整数を示し、 A は n 個の有機基を示す。)

本発明によると、光硬化性樹脂組成物のうち光の当たらない遮光部も硬化が可能となる。

前記光硬化性樹脂組成物は、(A)成分が2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタンオリゴマーであることが好ましい。これにより、硬化性、密着性及び伸び率をより優れたものにすることができる。

前記光硬化性樹脂組成物は、(B)成分が分子内にエチレン性不飽和結合を有しないか又は1個有するウレタンオリゴマーであることが好ましい。これにより、遮光部の硬化幅性をより優れたものにすることができる。

前記光硬化性樹脂組成物は、実質的に有機溶媒を含有せず、25℃における粘度が、500～5000 mPa・sであることが好ましい。これにより、ブリードアウトを抑制でき、且つ、耐湿熱信頼性をより優れたものにすることができる。

本発明の画像表示用装置の製造方法は、画像表示部を有する画像表示ユニットと保護パネルとを対向配置し、これらの間に前記の光硬化性樹脂組成物を介在させて該光硬化性樹脂組成物を硬化させる画像表示用装置の製造方法であって、前記保護パネルが外周縁に沿って遮光部を有しており、前記画像表示ユニットと保護パネルの間の光硬化性樹脂組成物に対して、少なくとも前記保護パネル側から光照射を行うことを特徴とする。

本発明の画像表示用装置は、前記製造方法で作製されることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、遮光部の硬化を十分に進行させることができる光硬化性樹脂組成物、この光硬化性樹脂組成物を用いた画像表示用装置及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の液晶表示装置の一実施形態を模式的に示す側面断面図である。
[図2]、本発明の液晶表示装置の一実施形態である、タッチパネルを搭載した液晶表示装置を模式的に示す側面断面図である。

発明を実施するための形態

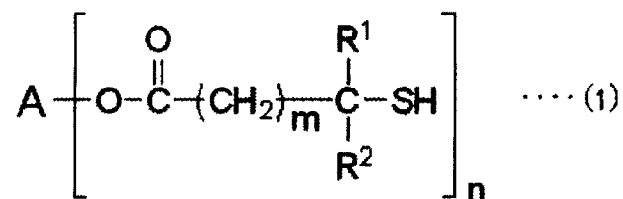
[0012] 以下、本発明の光硬化性樹脂組成物、これを用いた画像表示用装置の製造方法、並びに画像表示用装置を、実施の形態により詳細に説明する。なお、この実施の形態により本発明が限定されるものではない。

本明細書における「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及びそれに対応する「メタアクリレート」を意味する。同様に「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及びそれに対応する「メタアクリル」を意味し、「(メタ)アクリロイル」とは「アクリロイル」及びそれに対応する「メタアクリロイル」を意味する。

[0013] [光硬化性樹脂組成物]

本発明による光硬化性樹脂組成物は、(A)分子内に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマー、(B)可塑剤、(C)光重合開始剤、及び(D)下記一般式(1)で表されるチオール化合物、を含む。

[0014] [化2]



[0015] (一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～5

のアルキル基を示し、 m は0～3の整数を示し、 n は1～6の整数を示し、 A は n 個の有機基を示す。）

以下、各成分について説明する。

[0016] < (A) 成分：分子内に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマー >

(A) 分子内に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーとしては、例えば、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するポリエステルオリゴマー、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するウレタンオリゴマー、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

これらの中でも特に、種々の特性(たとえば、粘度安定性、硬化性、耐湿熱信頼性、遮光部硬化性、透過率、ヘイズ、硬化収縮性、粘着性、伸び、リワーク性等)のバランスの観点から、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するウレタンオリゴマーが好ましく、硬化収縮率の観点からは、(メタ)アクリロイル基を2個有するウレタンオリゴマーがより好ましい。

[0017] ((A)成分の製造方法1)

(A) (メタ)アクリロイル基を2個以上有するウレタンオリゴマーは、例えば、(a1)ジオール化合物と、(a2)イソシアネート基を有する化合物とを反応させて得られた化合物(以下、ウレタンオリゴマーと呼ぶ場合もある)に、(メタ)アクリロイル骨格を導入するための化合物を反応させることで得ることができる。

この(メタ)アクリロイル骨格を導入するための化合物としては、(a3)モノヒドロキシ(メタ)アクリレート、(a4)(メタ)アクリロイル基を有するモノカルボン酸、及び(a5)(メタ)アクリロイル基を有するモノイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

[0018] [(a1)ジオール化合物]

(a1)ジオール化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポ

リプロピレングリコール等のポリエーテルジオール、ポリブタジエンジオール、ポリイソプレンジオール、水添ポリブタジエンジオール、水添ポリイソプレンジオール等のポリオレフィンジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、シリコーンジオール等が挙げられる。これらの中でも特に、応力・衝撃の緩和、透明性、接着性の観点からポリエーテルジオールが好ましく、ポリプロピレングリコールがより好ましい。

[0019] [(a2) イソシアネート基を有する化合物]

上記(a2) イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表されるジイソシアネート化合物が挙げられる。

[0020] [化3]



[0021] (一般式(2)中、Xは2価の有機基を示す。)

上記一般式(2)中のXで示される2価の有機基としては、例えば、炭素数1~20のアルキレン基；未置換若しくはメチル基等の炭素数1~5の低級アルキル基で置換されているフェニレン基、ナフチレン基、キシリレン基、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイル基等のアリーレン基；水添ジフェニルメタン-4, 4'-ジイル基などが挙げられる。

アルキレン基の炭素数は、より好ましくは1~18であり、更に好ましくは6~12である。

[0022] 上記一般式(2)で表されるジイソシアネート類としては、例えば、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；3, 2'-, 3, 3'-, 4, 2'-, 4, 3'-, 5, 2'-, 5, 3'-, 6, 2'-又は6, 3'-ジメチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；3, 2'-, 3, 3'-, 4, 2'-, 4, 3'-, 5, 2'-, 5, 3'-, 6, 2'-又は6, 3'-ジエチルジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート；3, 2'-, 3, 3'-, 4, 2'-, 4, 3'-, 5, 2'-, 5, 3'-, 6, 2'-又は6, 3'-

ジメトキシジフェニルメタン-2, 4'-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；ジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート；ジフェニルメタン-3, 4'-ジイソシアネート等のジフェニルメタンジイソシアネート化合物及びこれらの水添物が挙げられる。また、一般式(2)で表されるジイソシアネート類としては、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート；ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート；ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート；トリレン-2, 4-ジイソシアネート；トリレン-2, 6-ジイソシアネート等のトリレンジイソシアネート；m-キシリレンジイソシアネート；p-キシリレンジイソシアネート；1, 5-ナフタレンジイソシアネート；4, 4'-[2, 2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネート；芳香族イソシアネート化合物が挙げられる。更に、一般式(2)で表されるジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート；2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート；4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート；トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート；水添m-キシリレンジイソシアネート；リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式イソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネート類は、一般式(2)中のXが脂肪族基を有する基である脂肪族ジイソシアネート化合物を使用することが好ましい。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを単独で又は上記イソシアネート類と組み合わせ使用することがより好ましく、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを単独で使用する方が更に好ましい。なお、イソシアネート基を有する化合物として、一般式(2)で表されるジイソシアネート類と共に、三官能以上のポリイソシアネートを用いてもよい。

[0023] また、上記一般式(2)で表されるジイソシアネート類は、経日変化を避けるために必要なブロック剤で安定化したものを使用してもよい。ブロック

剤としては、ヒドロキシアクリレート、メタノールを代表とするアルコール、フェノール、オキシム等が挙げられるが、特に制限はない。

[0024] [(a 1) ジオール化合物と (a 2) イソシアネート基を有する化合物との配合割合]

上記 (a 1) ジオール化合物と、(a 2) イソシアネート基を有する化合物とを反応させる際の配合割合は、生成するウレタンオリゴマーの数平均分子量、及び生成するウレタンオリゴマーの末端を水酸基にするかイソシアネート基にするかによって適宜調整される。

[0025] ウレタンオリゴマーの末端をイソシアネート基にする場合、イソシアネート基数と水酸基数との比率（イソシアネート基数／水酸基数）が1.01以上になるように、(a 1) ジオール化合物と (a 2) イソシアネート基を有する化合物との配合割合を調整することが好ましく、数平均分子量を大きくする観点からは2未満に調整することが好ましい。このような比率にすることにより、末端がイソシアネート基であるウレタンオリゴマーができる。

このように末端がイソシアネート基であるウレタンオリゴマーの場合、(メタ)アクリロイル骨格を導入するための化合物としては、例えば、(a 3) モノヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

[0026] 一方、ウレタンオリゴマーの末端を水酸基にする場合、水酸基数とイソシアネート基数との比率（水酸基数／イソシアネート基数）が1.01以上になるように、(a 1) ジオール化合物と (a 2) イソシアネート基を有する化合物との配合割合を調整することが好ましく、数平均分子量を大きくする観点からは2未満に調整することが好ましい。

このように末端が水酸基であるウレタンオリゴマーの場合、(メタ)アクリロイル骨格を導入するための化合物として、(a 4) (メタ)アクリロイル基を有するモノカルボン酸類や (a 5) (メタ)アクリロイル基を有するモノイソシアネート化合物のような水酸基と反応可能な化合物を用い、これら化合物とウレタンオリゴマーの末端の水酸基とを反応させることで、(メタ)アクリロイル基を2つ有するウレタンオリゴマーを得ることができる。

[0027] [(a3) モノヒドロキシ(メタ)アクリレート]

上記(a3)モノヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、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、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、上記各(メタ)アクリレートのカプロラクトン又は酸化アルキレン付加物、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、2-アクリロキシエタノールが挙げられる。これらのうち、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、及び4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレートが更に好ましい。これらのモノヒドロキシ化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0028] [(a4) (メタ)アクリロイル基を有するモノカルボン酸類]

(a4) (メタ)アクリロイル基を有するモノカルボン酸類としては、(メタ)アクリル酸が挙げられる。

[(a5) (メタ)アクリロイル基を有するモノイソシアネート化合物]

(a5) (メタ)アクリロイル基を有するモノイソシアネート化合物としては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0029] ((A)成分の製造方法2)

また、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン重合体は、上記以外の方法で製造することもできる。

(メタ)アクリロイル基を有するウレタン重合体の上記以外の製造方法としては、例えば、(a1)ジオール化合物と、(a3)モノヒドロキシ(メタ)アクリレートを各々所定量混合し、所定の温度に昇温した後、(a2)イソシアネート基を有する化合物の所定量を所定の時間かけて、(a1)成

分と (a 3) 成分の混合物中に加えて反応させることでも得ることができる。

なお、(A) 分子内に 2 個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーは、上述の成分を用いて従来公知の方法、例えば、p-メトキシフェノール等の重合禁止剤及びジブチル錫ジラウレート等の触媒の存在下で上述の成分を反応させる方法で製造することができる。

[0030] ((A) 成分の物性)

本発明において、(A) 分子内に 2 個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーの重量平均分子量は、硬化性、可とう性、及び作業性の観点から、1,000~40,000 であることが好ましく、3,000~30,000 であることがより好ましく、5,000~25,000 であることが更に好ましく、5,000~20,000 であることがより更に好ましい。

[0031] なお、本明細書において (A) 成分の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値とする。また、数平均分子量、重量平均分子量及び分散度は、(A) 成分中に分子量 M_i の分子が N_i 個存在するとしたときに、以下のように定義される。

(a) 数平均分子量 (M_n)

$$M_n = \sum (N_i M_i) / \sum N_i = \sum X_i M_i$$

(X_i = 分子量 M_i の分子のモル分率 = $N_i / \sum N_i$)

(b) 重量平均分子量 (M_w)

$$M_w = \sum (N_i M_i^2) / \sum N_i M_i = \sum W_i M_i$$

(W_i = 分子量 M_i の分子の重量分率 = $N_i M_i / \sum N_i M_i$)

(c) 分子量分布 (分散度)

$$\text{分散度} = M_w / M_n$$

本発明における (A) 分子内に 2 個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーの含有量は、硬化性、密着性及び硬化収縮率の観点から、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 質量部に対して、25~90 質量部が好ま

しく、30～80質量部であることがより好ましく、40～70質量部であることが特に好ましい。

[0032] < (B) 成分：可塑剤 >

本発明における (B) 可塑剤としては、例えば、2塩基酸と多価アルコールとのポリエステル系可塑剤；分子鎖がアクリル酸アルキルエステル単量体単位及び／又はメタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる液状のアクリル樹脂系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル系可塑剤；ウレタン系可塑剤（ウレタンオリゴマー）；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン系可塑剤などが挙げられる。

なお、本発明における (B) 可塑剤とは、分子内にエチレン性不飽和結合を有しない又は1個有するオリゴマーのことをいう。

[0033] 具体的には、PPG3000（商品名：アクトコールP-23；三井武田ケミカル（株）製の分子量が約3000のポリエーテルポリオール）、エクセノール5030（旭硝子（株）製の数平均分子量が約5100のポリエーテルポリオール）、エクセノール823（旭硝子（株）製の数平均分子量が約5000のポリエーテルトリオール）、両末端がアリルエーテル基で、 $M_n = 5200$ 、 $M_w / M_n = 1.6$ のオキシプロピレン重合体、アクリル樹脂系可塑剤であるARUFON UPシリーズ（商品名、東亜合成（株）製）等が例示される。

[0034] 本発明で用いる (B) 可塑剤の重量平均分子量は、ブリードアウトを抑制できる観点から、1,000～20,000であることが好ましく、2,000～15,000であることがより好ましく、3,000～10,000であることが更に好ましく、6,000～8,000がより更に好ましい。

また、本発明で用いる (B) 可塑剤は、遮光部の硬化性をより向上できる観点から、ポリエーテルポリオールのようなポリエーテル骨格を有する可塑剤や、ポリアルキレングリコールとジイソシアネートを反応させて得られるウレタン系可塑剤が好ましいが、ウレタン系可塑剤がより好ましい。

更に、本発明の可塑剤は、実質的に分子内にエチレン性不飽和結合を有し

ないオリゴマーが好ましい。実質的とは、(B)成分全体における分子当りのエチレン性不飽和結合の数の平均値が0.1以下である。すなわち、分子内にエチレン性不飽和結合を1個有するオリゴマーと、分子内にエチレン性不飽和結合を有しないオリゴマーとの混合割合が、1/10以下であることが好ましい。分子当りのエチレン性不飽和結合の数の平均値は、¹H-NMRの積分値から算出することができる。

[0035] ウレタン系可塑剤は、例えば、(a1)ジオール化合物と、(a2)イソシアネート基を有する化合物とを反応させ、必要に応じてブタノール等のモノアルコールなどで末端を封鎖することにより得ることができる。

(a1)ジオール化合物としては、ポリプロプレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリアルキレングリコールが好ましく、ポリプロプレングリコールがより好ましい。

(a2)イソシアネート基を有する化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタ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、ナフタレンジイソシアネート等が挙げられるが、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が好ましく、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートがより好ましい。

[0036] 本発明で用いる(B)可塑剤の含有量は、硬化性、密着性及び硬化収縮性の観点から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、10~75質量部が好ましく、20~70質量部であることがより好ましく、30~60質量部であることが特に好ましい。

[0037] <(C)成分：光重合開始剤>

本発明における光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、2-エチルアントラキノン、t-ブチルアントラキノン、1,4-ジメチルア

ントラキノン、1-クロロアントラキノン、2,3-ジクロロアントラキノン、3-クロル-2-メチルアントラキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の芳香族ケトン化合物、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、 β -(アクリジン-9-イル)アクリル酸のエステル化合物、9-フェニルアクリジン、9-ピリジルアクリジン、1,7-ジアクリジノヘプタン等のアクリジン化合物、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジ(*m*-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(*p*-メトキシフェニル)5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、ベンジル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリホリノフェニル)-1-ブタン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン等が挙げられる。

[0038] また、特に、樹脂組成物を着色させないものとしては、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル

] -2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等の α -ヒドロキシアルキルフェノン系化合物、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド系化合物、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)及びこれらを組み合わせたものが好ましい。

また、特に厚いシートを作製するためには、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド系化合物を含む光重合開始剤が好ましい。

また、シートの臭気を減らすためにはオリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)が好ましい。これらの光重合開始剤は複数を組み合わせて使用してもよい。

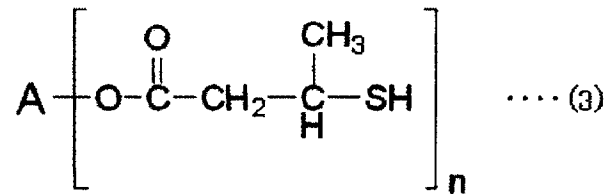
[0039] 本発明で用いる(C)光重合開始剤の含有量は、硬化性の観点から(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.5~10質量部が好ましく、0.8~7質量部であることがより好ましく、1~4質量部であることが更に好ましく、1~2質量部であることがより更に好ましい。

[0040] <(D)成分:一般式(1)で表されるチオール化合物>

本発明で用いる(D)成分としては、前記一般式(1)で表される化合物であれば特に制限されないが、樹脂組成物の安定性の観点からは、 $m=1$ であり、 R^1 がメチル基であり、 R^2 が水素原子である、下記一般式(3)で表される2級チオール化合物が好ましい。

[0041]

[化4]



[0042] (一般式(3)中、Aはn個の有機基を示し、nは1～6の整数を示す。)

このような化合物としては、例えば、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)等が挙げられる。これらの化合物は、カレンズMTシリーズ(カレンズMT BD 1、カレンズMT NR 1、カレンズMT PE 1等)として、昭和電工(株)から入手可能である。これらの化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明で用いる(D)成分である一般式(1)で表されるチオール化合物の含有量は、遮光部の硬化性及び耐湿熱信頼性の観点から(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、3～30質量部が好ましく、8～25質量部であることがより好ましく、10～20質量部であることが特に好ましい。

[0043] 本発明による光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて安定剤などを任意に添加することができる。前記安定剤は、光硬化性樹脂組成物の安定性を向上させる目的で添加するものであり、例えば、亜リン酸トリフェニルなどが挙げられる。

また、本発明においては、耐湿熱信頼性、及び硬化物中の気泡発生を抑制する観点から、有機溶媒(溶剤)は実質的に含まない方が好ましい。

「実質的に」とは、本発明の光硬化性樹脂組成物の光硬化後の特性を著しく低下させない程度で、有機溶媒が光硬化性樹脂組成物中に微量(1質量%以下)に存在してもよいことを意味するが、好ましくは含有しないことであ

る。ここで有機溶媒とは、分子内にエチレン性不飽和基を有さず、25℃において液状であり、且つ、大気圧における沸点が250℃以下の有機化合物とする。

[0044] 本発明の光硬化性樹脂組成物の粘度（25℃）は、ブリードアウト及び作業性の観点から、500～5000 mPa・sであることが好ましく、1,000～5,000 mPa・sであることがより好ましく、2,000～4,000 mPa・sであることが更に好ましい。

[0045] <画像表示用装置>

以下、本実施形態の光硬化性樹脂組成物を用いることにより製造することが可能な画像表示用装置の一例である液晶表示装置について説明する。

図1は、本発明の液晶表示装置の一実施形態を模式的に示す側面断面図である。図1に示す液晶表示装置は、バックライトシステム50、偏光板22、液晶表示セル10及び偏光板20がこの順で積層されてなる画像表示ユニット1と、液晶表示装置の視認側となる偏光板20の上面に設けられた透明樹脂層32と、その表面に設けられた透明保護基板（保護パネル）40とから構成される。透明樹脂層32は、本実施形態の光硬化性樹脂組成物の硬化体から構成される。

図2は、本発明の液晶表示装置の一実施形態である、タッチパネルを搭載した液晶表示装置を模式的に示す側面断面図である。図2に示す液晶表示装置は、バックライトシステム50、偏光板22、液晶表示セル10及び偏光板20がこの順で積層されてなる画像表示ユニット1と、液晶表示装置の視認側となる偏光板20の上面に設けられた透明樹脂層32と、透明樹脂層32の上面に設けられたタッチパネル30と、タッチパネル30の上面に設けられた透明樹脂層31と、その表面に設けられた透明保護基板40とから構成される。

なお、図2の液晶表示装置においては、画像表示ユニット1とタッチパネル30との間、及びタッチパネル30と透明保護基板40との間の両方に透明樹脂層が介在しているが、透明樹脂層はこれらの少なくとも一方に介在し

ていればよい。また、タッチパネルがオンセルとなる場合は、タッチパネルと液晶表示セルが一体化される。その具体例としては、図1の液晶表示装置の液晶表示セル10が、オンセルで置き換えられたものが挙げられる。

図1及び2に示す液晶表示装置によれば、本実施形態の光硬化性樹脂組成物の硬化体を透明樹脂層31又は32として備えるので、耐衝撃性を有し、二重写りがなく鮮明でコントラストの高い画像が得られる。

[0046] 液晶表示セル10は、当技術分野で周知の液晶材料から構成されるものを使用することができる。また、液晶材料の制御方法によって、TN (Twisted Nematic) 方式、STN (Super-twisted nematic) 方式、VA (Vertical Alignment) 方式、IPS (In-Plane-Switching) 方式等に分類されるが、本発明では、いずれの制御方法を使用した液晶表示セルであってもよい。

偏光板20及び22としては、当技術分野で一般的な偏光板を使用することができる。それら偏光板の表面は、反射防止、防汚、ハードコート等の処理がなされていてもよい。そのような表面処理は、偏光板の片面に対して、又はその両面に対して実施されていてもよい。

タッチパネル30としては、当技術分野で一般的に用いられているものを使用することができる。

透明樹脂層31又は32は、例えば0.02mm～3mmの厚さで形成することができる。特に、本実施形態の光硬化性樹脂組成物においては厚膜に対して有効であり、0.1mm以上の透明樹脂層31又は32を形成する場合に好適に用いることができる。

透明保護基板40としては、一般的な光学用透明基板を使用することができる。その具体例としては、ガラス板、石英板等の無機物の板、アクリル板、ポリカーボネート板等の樹脂板、厚手のポリエステルシート等の樹脂シートが挙げられる。高い表面硬度が必要とされる場合にはガラス、アクリル等の板が好ましく、ガラス板がより好ましい。これらの透明保護基板の表面に

は、反射防止、防汚、ハードコート等の処理がなされていてもよい。そのような表面処理は、透明保護基板の片面に対して、又は両面に対して実施されていてよい。透明保護基板は、その複数枚を組み合わせて使用することもできる。

バックライトシステム50は、代表的には反射板等の反射手段とランプ等の照明手段とから構成される。

[0047] 上述の図1の液晶表示装置は、画像表示ユニットと保護パネルとの間に上記本実施形態の光硬化性樹脂組成物を介在させる工程と、上記保護パネル面側から光照射して上記光硬化性樹脂組成物を硬化させ、透明樹脂層を形成する工程と、を備える製造方法により製造することができる。

画像表示ユニットと保護パネルとの間に、光硬化性樹脂組成物を介在させる方法としては、例えばディスペンサーを用いて、画像表示ユニット又は保護パネル上に光硬化性樹脂組成物を塗布した後に真空（減圧）又は大気圧で貼合する方法や、一定の間隔を開けて配置された画像表示ユニット及び保護パネルの間に光硬化性樹脂組成物を注型する方法が挙げられる。なお、光硬化性樹脂組成物を注型する際には、画像表示ユニット及び保護パネルの周囲にダムを形成してもよい。

上述の図2の液晶表示装置は、画像表示ユニットと前記タッチパネルとの間、及び／又は、前記タッチパネルと前記保護パネルとの間に上記本実施形態の光硬化性樹脂組成物を介在させる工程と、上記保護パネル面側から光照射して上記光硬化性樹脂組成物を硬化させ、透明樹脂層を形成する工程と、を備える製造方法により製造することができる。光硬化性樹脂組成物を介在させる方法としては、上述の図1の液晶表示装置の場合と同様の方法が挙げられる。

[0048] 上記光照射は、例えば、紫外線照射装置を用いて、露光量 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2\sim 5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で行うことができる。なお露光量とは、オーク社製 紫外線照度計UV-M02（受光器：UV-36）等で測定できる照度に照射時間（秒）を掛けた値をいう。また、紫外線照射用の光源として

は、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプ等であってよいが、高圧水銀灯、又はメタルハライドランプを使用することが好ましい。

なお、光照射の際は、保護パネル面側からの照射と、側面から照射を併用してもよい。また、光照射と同時に光硬化性樹脂組成物を含む積層体を加熱する等して、硬化を促進させることもできる。

[0049] 以上、本実施形態の光硬化性樹脂組成物を用いることにより製造することが可能な液晶表示装置について説明したが、本実施形態の光硬化性樹脂組成物を用いることにより製造することが可能な画像表示用装置はこれに限られず、プラズマディスプレイ（PDP）、陰極線管（CRT）、電界放出ディスプレイ（FED）、有機ELディスプレイ、3Dディスプレイ、電子ペーパー等に適用することも可能である。

[0050] 尚、本発明の画像表示用装置の製造方法は、画像表示部を有する画像表示ユニットと保護パネルとを対向配置し、これらの間に上記の光硬化性樹脂組成物を介在させて該光硬化性樹脂組成物を硬化させる画像表示用装置の製造方法に特に好適に適用される。本発明の画像表示用装置の製造方法は、前記保護パネルが外周縁に沿って遮光部が形成されており、前記画像表示ユニットと保護パネル間の光硬化性樹脂組成物に対して、少なくとも保護パネル面側から光照射を行う工程を有するものである。

保護パネルに遮光部を設けた場合、画像表示ユニットと保護パネルの間に充填された光硬化性樹脂組成物に十分な光が到達せず、硬化の妨げになり、遮光部周辺の光硬化性樹脂組成物の硬化が十分に進行しなくなり、画像表示用装置の品質を大きく損ない信頼性の低下を招いてしまう。

このため、本発明では、保護パネル面側から光照射を行い、（A）～（D）成分を含む光硬化性樹脂組成物と組み合わせて硬化を行う。保護パネル面側から光照射を行うには、紫外線照射装置を用いて、画像表示ユニットと保護パネルの間に充填された光硬化性樹脂組成物に対し、光硬化性樹脂組成物層にほぼ垂直となるように保護パネル面側から紫外線を照射する。また、こ

れと同時に光硬化性樹脂組成物層にほぼ平行方向から光照射を行っても良い。例えば光ファイバー等に連結した紫外線照射装置を用いて、画像表示ユニットと保護パネルの間に充填された光硬化性樹脂組成物に対し、光硬化性樹脂組成物層にほぼ平行となるように外方側面側から紫外線を照射する。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、保護パネル面側から光照射を行ったときに、遮光部近傍を硬化する組成物となっている。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが本発明は以下の実施例に制限するものではない。

まず、本発明を適用した画像表示用装置に使用し得る光硬化性樹脂組成物の作製例について以下に説明する。

尚、以下の合成例において、重量平均分子量の測定は、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を使用して行い、ポリスチレンを標準物質として決定した。以下にGPC条件を示す。

（GPC条件）

測定機器：HLC-8320GPC [東ソー（株）]

分析カラム：TSK gel Super Multipore HZ-H（3本連結） [東ソー（株）]

ガードカラム：TSK guard column SuperMP(HZ)-H [東ソー（株）]

溶離液：THF

測定温度：25℃

[0052] 合成例1（ポリウレタンアクリレートオリゴマーの合成）

冷却管、温度計、攪拌装置、滴下漏斗及び空気注入管のついた反応容器にポリプロピレングリコール（分子量2,000）155質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート17.9質量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.5質量部及び触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05質量

部をとり、空気を流しながら70℃に昇温後、70～75℃で攪拌しつつトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート32.4質量部を2時間かけて均一となるよう滴下し、反応を行った。

滴下終了後、5時間反応させたところで、IR測定の結果、イソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、ポリプロピレングリコールとトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを繰り返し単位として有し、両末端にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタンアクリレートオリゴマー（重量平均分子量7,000）を得た。

[0053] 合成例2（ポリウレタンアクリレートオリゴマーの合成）

冷却管、温度計、攪拌装置、滴下漏斗及び空気注入管のついた反応容器にポリプロピレングリコール（分子量2,000）180質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート2.33質量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.5質量部及び触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05質量部をとり、空気を流しながら70℃に昇温後、70～75℃で攪拌しつつトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート22.2質量部を2時間かけて均一となるよう滴下し、反応を行った。

滴下終了後、5時間反応させたところで、IR測定の結果、イソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、ポリプロピレングリコールとトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを繰り返し単位として有し、両末端にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタンアクリレートオリゴマー（重量平均分子量20,000）を得た。

[0054] 合成例3（ポリウレタンアクリレートオリゴマーの合成）

冷却管、温度計、攪拌装置、滴下漏斗及び空気注入管のついた反応容器にポリプロピレングリコール（分子量2,000）157質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート9.1質量部、1-ブタノール5.81質量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.5質量部及び触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05質量部をとり、空気を流しながら70℃に昇温後、70～75℃で攪拌しつつトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート33

質量部を2時間かけて均一滴下し、反応を行った。

滴下終了後、5時間反応させたところで、IR測定の結果、イソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、ポリプロピレングリコールとトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートを繰り返し単位として有し、片方の末端にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタンアクリレートオリゴマー（重量平均分子量7,000）を得た。

[0055] 合成例4（ウレタンオリゴマーの合成）

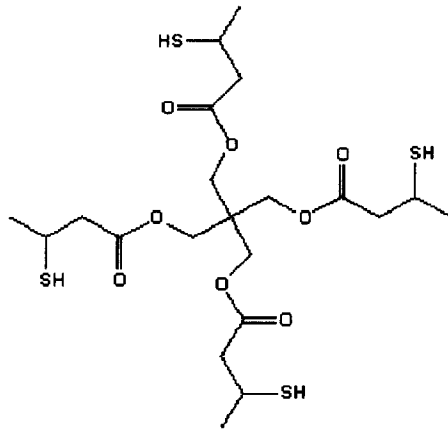
冷却管、温度計、攪拌装置、滴下漏斗及び空気注入管のついた反応容器にポリプロピレングリコール（分子量2,000）160質量部、1-ブタノール11.8質量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.5質量部及び触媒としてジブチル錫ジラウレート0.05質量部をとり、空気を流しながら70℃に昇温後、70～75℃で攪拌しつつトリメチルヘキサメチレンジイソシアナート33.48質量部を2時間かけて均一となるよう滴下し、反応を行った。

滴下終了後、5時間反応させたところで、IR測定の結果、イソシアネートが消失したことを確認して反応を終了し、ポリプロピレングリコールとトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートを繰り返し単位として有するポリウレタン（重量平均分子量7,000）を得た。

[0056] 実施例1

(A)成分を主要成分として含有する合成例1で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー50質量部、(B)成分の可塑剤として合成例4で得たポリウレタン50質量部、(C)成分としてジフェニルー(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド(光重合開始剤)(LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO)1.2質量部、(D)成分として下記構造であるペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(2級チオール)(昭和電工(株)製、商品名カレンズMT PE1)17.9質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

[0057] [化5]



[0058] 実施例 2

合成例 1 で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 29.8 質量部、可塑剤として合成例 4 で得たポリウレタン 70.2 質量部、ジフェニルー (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキシド (光重合開始剤) (LAMBSON 社製、商品名 SPEEDCURE TPO) 1.2 質量部、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (2 級チオール) (昭和電工 (株) 製、商品名 カレンズ MT PE1) 17.9 質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表 1 に示した。

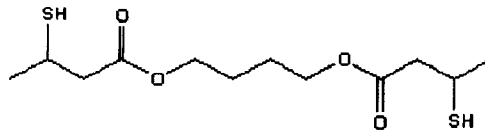
[0059] 実施例 3

合成例 1 で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 89.3 質量部、可塑剤として合成例 4 で得たポリウレタン 10.7 質量部、ジフェニルー (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキシド (光重合開始剤) (LAMBSON 社製、商品名 SPEEDCURE TPO) 1.2 質量部、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (2 級チオール) (昭和電工 (株) 製、商品名 カレンズ MT PE1) 17.9 質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表 1 に示した。

[0060] 実施例 4

合成例 1 で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 50 質量部、可塑剤として合成例 4 で得たポリウレタン 50 質量部、ジフェニルー（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAMBSON 社製、商品名 SPEEDCURE TPO）1.2 質量部、下記構造である 1，4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン（2 級チオール）（昭和電工（株）製、商品名 カレンズ MT BD1）17.9 質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表 1 に示した。

[0061] [化6]

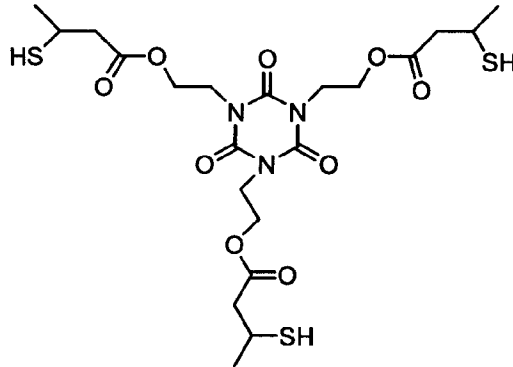


[0062] 実施例 5

合成例 1 で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 50 質量部、可塑剤として合成例 4 で得たポリウレタン 50 質量部、ジフェニルー（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAMBSON 社製、商品名 SPEEDCURE TPO）1.2 質量部、下記構造である 1，3，5-トリス（3-メルカプトブチリルオキシエチル）-1，3，5-トリアジン-2，4，6（1H，3H，5H）-トリオン（2 級チオール）（昭和電工（株）製、商品名 カレンズ MT NR1）17.9 質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表 1 に示した。

[0063]

[化7]



[0064] 実施例 6

合成例 1 で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 50 質量部、可塑剤として合成例 4 で得たポリウレタン 50 質量部、ジフェニルー（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAM B S O N 社製、商品名 S P E E D C U R E T P O）1.2 質量部、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（2級チオール）（昭和電工（株）製、商品名カレンズ M T P E 1）17.9 質量部、亜燐酸トリフェニル 0.6 質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表 1 に示した。

[0065] 実施例 7

合成例 1 で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 50 質量部、可塑剤として合成例 4 で得たポリウレタン 50 質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルーケトン（光重合開始剤）（B A S F 社製、商品名イルガキュア 184）1.2 質量部、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（2級チオール）（昭和電工（株）製、商品名カレンズ M T P E 1）17.9 質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表 1 に示した。

[0066] 実施例 8

合成例 1 で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー 50 質量部、可塑剤として合成例 4 で得たポリウレタン 50 質量部、2-（ジメチルアミノ）-

1 - (4 - モルホリノフェニル) - 2 - ベンジル - 1 - ブタノン (光重合開始剤) (BASF社製、商品名イルガキュア369) 1.2質量部、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトブチレート) (2級チオール) (昭和電工(株)製、商品名カレンズMT PE1) 17.9質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

[0067] 実施例9

合成例2で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー50質量部、可塑剤として合成例4で得たポリウレタン50質量部、ジフェニルー(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキシド(光重合開始剤) (LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO) 1.2質量部、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトブチレート) (2級チオール) (昭和電工(株)製、商品名カレンズMT PE1) 17.9質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

[0068] 実施例10

合成例1で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー50質量部、可塑剤として無官能アクリルポリマー(東亜合成(株)製、商品名ARUFON UP-1000、重量平均分子量: 3, 000) 50質量部、ジフェニルー(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキシド(LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO) (光重合開始剤) 1.2質量部、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトブチレート) (2級チオール) (昭和電工(株)製、商品名カレンズMT PE1) 17.9質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

[0069] 実施例11

合成例1で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー50質量部、可塑剤としてポリエーテルトリオール(旭硝子(株)製、商品名エクセノール 8

23、数平均分子量；5,000）50質量部、ジフェニルー（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO）1.2質量部、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（2級チオール）（昭和電工（株）製、商品名カレンズMT PE1）17.9質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

[0070] 実施例12

合成例1で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー50質量部、合成例3で得たポリウレタン50質量部、ジフェニルー（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO）1.2質量部、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（2級チオール）（昭和電工（株）製、商品名カレンズMT PE1）17.9質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表3に示した。

[0071] 比較例1

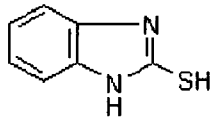
合成例1で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー50質量部、合成例4で得たポリウレタン50質量部、ジフェニルー（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO）1.2質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表1に示した。

[0072] 比較例2

合成例1で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー50質量部、合成例4で得たポリウレタン50質量部、ジフェニルー（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO）1.2質量部、下記構造である2-

メルカプトベンズイミダゾール（１級チオール）（川口化学工業（株）製、商品名アンテージMB）１７．９質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表１に示した。

[0073] [化8]



[0074] 比較例３

合成例３で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー５０質量部、合成例４で得たポリウレタン５０質量部、ジフェニルー（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（光重合開始剤）（LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO）１．２質量部、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（２級チオール）（昭和電工（株）製、商品名カレンズMT PE１）１７．９質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表１に示した。

[0075] 比較例４

合成例１で得たポリウレタンアクリレートオリゴマー１００質量部、ジフェニルー（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシド（LAMBSON社製、商品名SPEEDCURE TPO）（光重合開始剤）１．２質量部、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（２級チオール）（昭和電工（株）製、商品名カレンズMT PE１）１７．９質量部を秤量し、攪拌混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の評価結果を表１に示した。

[0076] 各実施例及び各比較例で得られた各樹脂組成物及びそれを硬化した透明シートについての試験方法を以下に示す。

（粘度）

各実施例及び各比較例で得られた各樹脂組成物の粘度をE型粘度計（東機

産業（株）製RE-80L）により、3° cone rotorを用いて0.5 rpmで25℃における粘度を測定した。

（粘度安定性）

E型粘度計（東機産業（株）製RE-80L）を用いて樹脂組成物の25℃における粘度を測定した。粘度測定に供する樹脂組成物は遮光型ポリプロピレン製容器に入れて密封した後、密封で25℃に保持した状態で30日間保管した。そして、所定期間経過後にE型粘度計で25℃の粘度を測定し、測定した値を基に密封前の粘度を100とした場合の25℃/30日経過後の粘度の変化率を算出した。このとき変化率が10%以下の場合には粘度安定性が高く良好である「G（Good）」とし、変化率が10%を超える場合を粘度安定性が低く悪い「P（Poor）」として評価した。

[0077] （硬化性）

ガラス基板（100×100mm）に樹脂組成物を滴下し、膜厚175μmとなるように175μmのスペーサを介してPETフィルム（東洋紡績（株）A4100、100mm×100mm×100μm）を貼り合わせ、PETフィルム側から紫外線照射装置を用いて紫外線を2,000mJ/cm²照射し、透明シートを作製した。このとき紫外線照射側のPETフィルム外周に幅30mm遮光部を形成した。得られた硬化物の硬化性は、得られた3層積層体（ガラス基板/透明シート/PETフィルム）のPETフィルム側からの触指により評価し、膜としての保持性に優れるものを「硬化」として、膜が形成できなかったものを「未硬化」として評価した。また遮光部については硬化性が「硬化」である幅をノギスにより評価した。硬化幅が大きい程、優れた特性である。

[0078] （耐湿熱信頼性）

作製した樹脂組成物を2インチ角のガラス基板に滴下し、膜厚175μmとなるように175μmのスペーサを介してもう一枚の2インチ角のガラス基板を貼合し、一方のガラス基板側から紫外線照射装置を用いて紫外線を2,000mJ/cm²照射して試験片を得た。このとき紫外線照射側のガラ

ス基板外周に幅10mmの遮光部を形成した。この3層積層体（ガラス基板／透明シート／ガラス基板）を85℃、85%RHの試験槽に50時間投入し、剥がれ、液ダレ、又は50μm以上の気泡発生の有無を目視評価した。

[0079]（光学特性）

PETフィルム（東洋紡績（株）A4100、86mm×56mm×100μm）に樹脂組成物を滴下し、膜厚175μmとなるように175μmのスペーサを介してもう一枚の同様のPETフィルムを貼り合わせ、紫外線照射装置を用いて一方のPETフィルム側から紫外線を2,000mJ/cm²

照射して樹脂組成物が硬化した透明シートを作製した。PET2層体を透過率のベースラインとして、得られた3層積層体（PETフィルム／透明シート／PETフィルム）から透明シートを剥がし取り、この透明シートの透過率を、分光光度計（（株）島津製作所製UV-2400PC）を用いて測定した。また、この透明シートのヘイズを、ヘイズメータ（スガ試験機（株）HGM-2）を用いて測定した。透過率は400nmのときの透過率を評価し、透過率が98%以上の場合は透過率が高く良好である「G」とし、透過率が98%を下回る場合は透過率が低く劣る「P」とした。ヘイズは1%未満の場合は濁度が低く良好である「G」とし、ヘイズが1%以上の場合は濁度高く劣る「P」として評価した。

[0080]（硬化収縮率）

PETフィルム（東洋紡績（株）A4100、86mm×56mm×100μm）に樹脂組成物を滴下し、膜厚175μmとなるように175μmのスペーサを介してもう一枚の同様のPETフィルムを貼り合わせ、紫外線照射装置を用いて一方のPETフィルム側から紫外線を2,000mJ/cm²

照射して樹脂組成物が硬化した透明シートを作製した。得られた3層積層体（PETフィルム／透明シート／PETフィルム）から透明シートを剥がし取り、この透明シートと、硬化前の樹脂組成物の比重を、電子比重計（アルファミラージュ（株）SD-200L）を用いて測定し、下式より硬化収縮率を算出した。

硬化収縮率 (%) = { (硬化後の樹脂組成物の比重 - 硬化前の樹脂組成物の比重) / 硬化前の樹脂組成物の比重} × 100

[0081] (粘着力)

ガラス基板に樹脂組成物を滴下し、膜厚 175 μm となるように 175 μm のスペーサを介して PET フィルム (東洋紡績 (株) A4100、110 mm × 200 mm × 100 μm) を貼り合わせ、紫外線照射装置を用いて一方の PET フィルム側から紫外線を 2,000 mJ / cm² 照射して樹脂組成物が硬化した透明シートを作製した。得られた 3 層積層体 (ガラス基板 / 透明シート / PET フィルム) を 25 mm 幅にカットした。粘着力をオートグラフ ((株) 島津製作所、AGS-1000G) を用いて、剥離角度: 180°、剥離速度: 300 mm / 分、温度: 25°C で測定した。このとき粘着力が 0.8 N / 25 mm 以上である場合を粘着力が高く極めて良好である「E (Excellent)」とし、粘着力が 0.8 N / 25 mm 未満、0.5 N / 25 mm 以上である場合を粘着力が良好である「G (Good)」とし、粘着力が 0.5 N / 25 mm を下回る場合を粘着力が低く劣る「P (Poor)」として評価した。

[0082] (伸び率)

PET フィルム (東洋紡績 (株) A4100、80 mm × 40 mm × 100 μm) に樹脂組成物を滴下し、膜厚 540 μm となるように 540 μm のスペーサを介してもう一枚の同様の PET フィルムを貼り合わせ、紫外線照射装置を用いて一方の PET フィルム側から紫外線を 2,000 mJ / cm² 照射して樹脂組成物が硬化した透明シートを作製した。得られた 3 層積層体 (PET フィルム / 透明シート / PET フィルム) から透明シートを剥がし取り、透明シートを 10 mm 幅にカットした。伸び率をオートグラフ ((株) 島津製作所 AGS-1000G) を用いて、速度: 500 mm / 分、温度: 25°C で測定した。このとき伸び率が 300% 以上である場合を伸び率が高く良好である「G」とし、伸び率が 300% を下回る場合を伸び率が低く劣る「P」として評価した。

(リワーク性)

ガラス基板に樹脂組成物を滴下し、 $175\ \mu\text{m}$ のスペーサを介して2枚のPETフィルム（東洋紡績（株）A4100、 $100\ \mu\text{m}$ ）を貼り合わせ、紫外線照射装置を用いて一方のPETフィルム側から紫外線を $2,000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射して樹脂組成物が硬化した透明シートを作製した。得られた3層積層体（ガラス基板／透明シート／PETフィルム）からPETフィルムを剥がし取り、次いで透明シートを $23\ ^\circ\text{C}$ 、 $65\ \% \text{R. H.}$ の条件で手によりガラスから剥離して透明シートが容易に剥離可能であるか否かを判断した。このとき透明シートが容易に剥離可能で、ガラスに残留物が無い場合は「E」とし、透明シートが剥離可能で、ガラスに残留物が無い場合は「G」とし、残留物がガラスに残る場合は「P」として評価した。

各実施例及び比較例の試験結果をまとめて表1～4に示した。

[0083]

[表1]

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
(A) 成分	合成例 1 (Mw:7,000、2官能)	50.0	29.8	89.3	50.0	
	合成例 2 (Mw:20,000、2官能)	—	—	—	—	
(B) 成分	合成例 3 (Mw:7,000、1官能)	—	—	—	—	
	合成例 4 (Mw:7,000、0官能)	50.0	70.2	10.7	50.0	
	ARUFON UP-1000	—	—	—	—	
	エクセノール 823	—	—	—	—	
(C) 成分	TPO	1.2	1.2	1.2	1.2	
	I-184	—	—	—	—	
	I-369	—	—	—	—	
代 替 (D) 成分	アンテージMB	—	—	—	—	
(D) 成分	カレンズMT PE1	17.9	17.9	17.9	—	
	カレンズMT BD1	—	—	—	17.9	
	カレンズMT NR1	—	—	—	—	
その他	亜磷酸トリフェニル	—	—	—	—	
特性	粘度安定性 (25℃での初期粘度[mPa・s])	G (4000)	G (3200)	G (4300)	G (3800)	
	硬化性	露光部	硬化	硬化	硬化	硬化
		遮光部	硬化	硬化	硬化	硬化
	耐湿熱信頼性	露光部	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
		遮光部	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
	遮光部硬化幅 (mm)	1.8	1.2	2.2	1.5	
	400nm透過率	G	G	G	G	
	ヘイズ	G	G	G	G	
	硬化収縮率 (%)	0.3	0.1	0.5	0.4	
	密着性 (粘着力)	E	E	E	E	
伸び率	G	G	G	G		
リワーク性	E	E	E	E		

[0084]

[表2]

項目		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	
(A) 成分	合成例 1 (Mw:7,000、2官能)	50.0	50.0	50.0	50.0	
	合成例 2 (Mw:20,000、2官能)	—	—	—	—	
(B) 成分	合成例 3 (Mw:7,000、1官能)	—	—	—	—	
	合成例 4 (Mw:7,000、0官能)	50.0	50.0	50.0	50.0	
	ARUFON UP-1000	—	—	—	—	
	エクセノール 823	—	—	—	—	
(C) 成分	TPO	1.2	1.2	—	—	
	I-184	—	—	1.2	—	
	I-369	—	—	—	1.2	
代替 (D) 成分	アンテージMB	—	—	—	—	
(D) 成分	カレンズMT PE1	—	17.9	17.9	17.9	
	カレンズMT BD1	—	—	—	—	
	カレンズMT NR1	17.9	—	—	—	
その他	亜磷酸トリフェニル	—	0.6	—	—	
特性	粘度安定性 (25℃での初期粘度 [mPa・s])		G (3800)	G (3900)	G (4000)	G (4000)
	硬化性	露光部	硬化	硬化	硬化	硬化
		遮光部	硬化	硬化	硬化	硬化
	耐湿熱信頼性	露光部	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
		遮光部	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
	遮光部硬化幅 (mm)		1.6	1.8	1.0	1.6
	400nm透過率		G	G	G	G
	ヘイズ		G	G	G	G
	硬化収縮率 (%)		0.3	0.3	0.3	0.3
	密着性 (粘着力)		E	E	E	E
伸び率		G	G	G	G	
リワーク性		E	E	E	E	

[0085]

[表3]

項目		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	
(A) 成分	合成例 1 (Mw:7,000、2官能)	—	50.0	50.0	50.0	
	合成例 2 (Mw:20,000、2官能)	50.0	—	—	—	
(B) 成分	合成例 3 (Mw:7,000、1官能)	—	—	—	50.0	
	合成例 4 (Mw:7,000、0官能)	50.0	—	—	—	
	ARUFON UP-1000	—	50.0	—	—	
	エクセノール 823	—	—	50.0	—	
(C) 成分	TPO	1.2	1.2	1.2	1.2	
	I-184	—	—	—	—	
	I-369	—	—	—	—	
代替 (D) 成分	アンテージMB	—	—	—	—	
(D) 成分	カレンズMT PE1	17.9	17.9	17.9	17.9	
	カレンズMT BD1	—	—	—	—	
	カレンズMT NR1	—	—	—	—	
その他	亜リン酸トリフェニル	—	—	—	—	
特性	粘度安定性 (25℃での初期粘度 [mPa·s])		G (4800)	G (3000)	G (2500)	G (4000)
	硬化性	露光部	硬化	硬化	硬化	硬化
		遮光部	硬化	硬化	硬化	硬化
	耐湿熱信頼性	露光部	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
		遮光部	変化無し	変化無し	変化無し	変化無し
	遮光部硬化幅 (mm)		1.8	9	1.8	1.8
	400nm透過率		G	G	G	G
	ヘイズ		G	G	G	G
	硬化収縮率 (%)		0.2	0.3	0.3	0.5
	密着性 (粘着力)		E	E	G	E
伸び率		G	G	G	G	
リワーク性		E	E	E	E	

[0086]

[表4]

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
(A) 成分	合成例 1 (Mw:7,000、2官能)	50.0	50.0	—	100.0	
	合成例 2 (Mw:20,000、2官能)	—	—	—	—	
(B) 成分	合成例 3 (Mw:7,000、1官能)	—	—	50.0	—	
	合成例 4 (Mw:7,000、0官能)	50.0	50.0	50.0	—	
	ARUFON UP-1000	—	—	—	—	
	エクセノール823	—	—	—	—	
(C) 成分	TPO	1.2	1.2	1.2	1.2	
	I-184	—	—	—	—	
	I-369	—	—	—	—	
代替 (D) 成分	アンテージMB	—	17.9	—	—	
(D) 成分	カレンズMT PE1	—	—	17.9	17.9	
	カレンズMT BD1	—	—	—	—	
	カレンズMT NR1	—	—	—	—	
その他	亜リン酸トリフェニル	—	—	—	—	
特性	粘度安定性 (25℃での初期粘度 [mPa・s])	G (4500)	P (5300)	G (3100)	G (4000)	
	硬化性	露光部	硬化	硬化	未硬化	硬化
		遮光部	未硬化	未硬化	未硬化	硬化
	耐湿熱信頼性	露光部	変化無し	変化無し	液ダレ	変化無し
		遮光部	液ダレ	液ダレ	液ダレ	気泡発生
	遮光部硬化幅 (mm)	0	0	0	1.8	
	400nm透過率	G	G	評価不可	G	
	ヘイズ	G	G	評価不可	G	
	硬化収縮率 (%)	0.6	0.6	評価不可	1.0	
	密着性 (粘着力)	P	P	評価不可	P	
伸び率	P	P	評価不可	G		
リワーク性	P	P	G	G		

[0087] 表1から、一般式(1)で表されるチオール化合物を配合しない比較例1は、遮光部の硬化性がなく、硬化が進行しないことから液ダレしてしまう。また、一般式(1)で表されるチオール化合物でないチオール化合物を用いた比較例2も、チオール化合物を配合しない比較例1と同様、遮光部が硬化せず液ダレを生じ、粘度安定性にも劣った。また、(A)成分の分子内に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーを用いない、末端が1個

のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマーを用いた比較例3は、露光部、遮光部共に硬化せず液ダレが生じた。そして、(B)成分の可塑剤を用いない比較例4は、硬化の際、遮光部に気泡が発生し、また、硬化収縮率が大きく、密着性に乏しいものであった。

これらの比較例に対し、本発明による樹脂組成物(実施例1~12)を用いた場合、遮光部を有する基板間に充填した場合においても硬化が十分に進行することが分かる。また、このとき得られた硬化物の粘度安定性、耐湿熱信頼性試験、光学特性、硬化収縮率、密着性、伸び率及びリワーク性においても優れることを確認した。

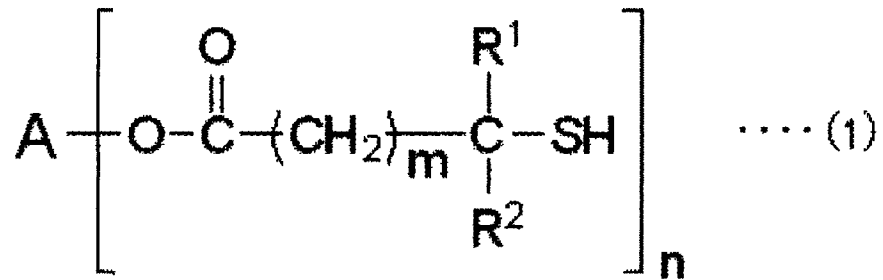
符号の説明

- [0088] 1 画像表示ユニット
- 10 液晶表示セル
 - 20 偏光板
 - 22 偏光板
 - 30 タッチパネル
 - 31 透明樹脂層
 - 32 透明樹脂層
 - 40 透明保護基板
 - 50 バックライトシステム

請求の範囲

- [請求項1] (A) 分子内に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するオリゴマー、
 一、
 (B) 可塑剤、
 (C) 光重合開始剤、及び
 (D) 下記一般式(1)で表されるチオール化合物、
 を含む光硬化性樹脂組成物。

[化1]

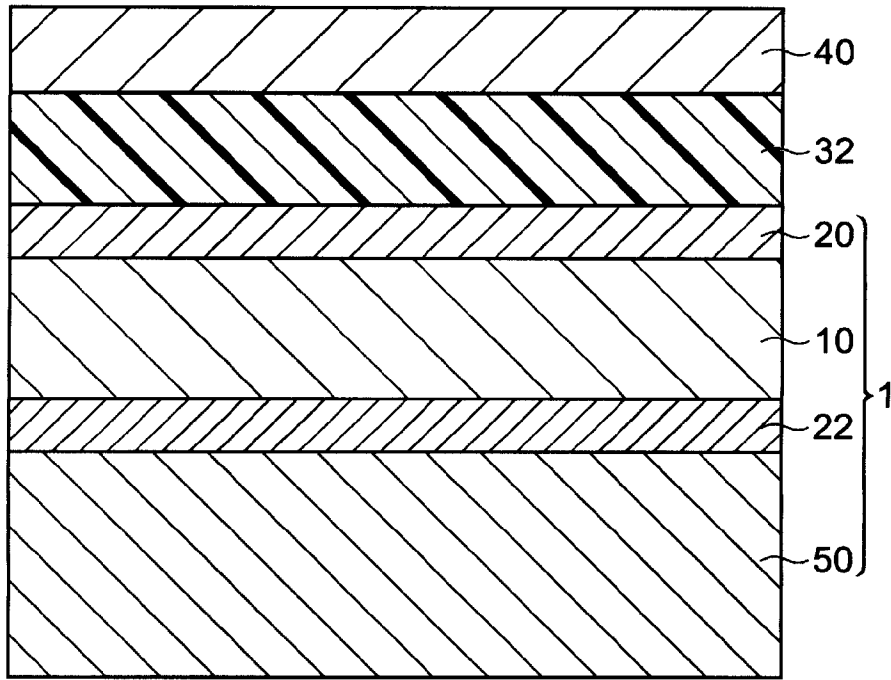


(一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、mは0～3の整数を示し、nは1～6の整数を示し、Aはn価の有機基を示す。)

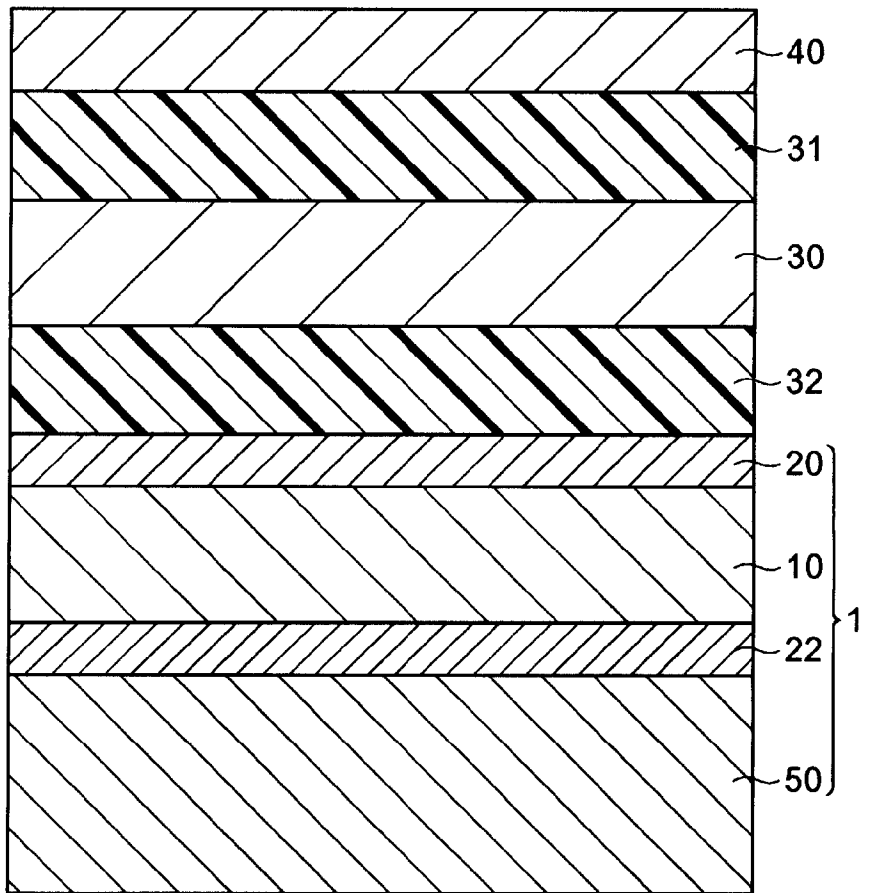
- [請求項2] (A) 成分が、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタンオリゴマーである請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] (B) 成分が、分子内にエチレン性不飽和結合を有しないか又は1個有するウレタンオリゴマーである請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 実質的に有機溶媒を含有せず、25℃における粘度が、500～5000 mPa・sである請求項1～3のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] (B) 成分の含有量が、(A)成分と(B)成分の総量100質量部に対して、10～75質量部である請求項1～4のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

- [請求項6] (D)成分の含有量が、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、3～30質量部である請求項1～5のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 画像表示部を有する画像表示ユニットと保護パネルとを対向配置し、これらの間に請求項1～6のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を介在させて該光硬化性樹脂組成物を硬化させる画像表示用装置の製造方法であって、前記保護パネルが外周縁に沿って遮光部を有しており、前記画像表示ユニットと保護パネルの間の光硬化性樹脂組成物に対して、少なくとも前記保護パネル側から光照射を行う画像表示用装置の製造方法。
- [請求項8] 請求項7に記載される製造方法により製造される画像表示用装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G75/04(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, C08L75/08(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G75/04, C09J4/00, C09J4/02, C09J11/06, G09F9/00, C08L75/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-65124 A (Fujikura Kasei Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0014], [0016], [0018], [0022], [0036], [0038], [0060] (Family: none)	1, 2, 4-6
X	JP 55-27311 A (W.R. Grace & Co.), 27 February 1980 (27.02.1980), claims; page 2, upper right column, line 6 to lower left column, line 3; page 4, lower left column, line 6 to page 5, upper right column, line 1; page 5, lower left column, lines 1 to 2; page 6, lower left column, line 7 to lower right column, line 1; examples & US 4120721 A & AU 3874578 A	1, 2, 4-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
24 January, 2012 (24.01.12)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-25417 A (Loctite (Ireland) Ltd.), 01 February 1994 (01.02.1994), claims; paragraphs [0001], [0002], [0025], [0031], [0032], [0034], [0040] & EP 484054 A1	1, 4
A	JP 3-45627 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 27 February 1991 (27.02.1991), claims; page 2, upper left column, line 4 to lower right column, line 12; examples (Family: none)	1-8
A	JP 55-58226 A (Lankro Chemicals Ltd.), 30 April 1980 (30.04.1980), claims; examples & US 4283480 A & GB 2030584 A & EP 9967 A2 & CA 1136796 A	1-8
A	JP 2004-502827 A (PRC-DeSoto International, Inc.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims; paragraphs [0007], [0008], [0037] & AU 7021001 A & AU 7684101 A & BR 111927 A & BR 112023 A & CA 2413110 A & CA 2414638 A & CN 1441834 A & CN 1443230 A & EP 1297094 A2 & EP 1297095 A2 & WO 2002/002710 A2 & WO 2002/002711 A2	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G75/04(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i,
 G09F9/00(2006.01)i, C08L75/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G75/04, C09J4/00, C09J4/02, C09J11/06, G09F9/00, C08L75/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-65124 A (藤倉化成株式会社) 2010.03.25, 【特許請求の範囲】、【0014】、【0016】、【0018】、【0022】、【0036】、【0038】、【0060】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6
X	JP 55-27311 A (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー) 1980.02.27, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第6行~左下欄第3行、第4頁左下欄第6行~第5頁右上欄第1行、第5頁左下欄第1行~第2行、第6頁左下欄第7行~右下欄第1行、実施例 & US 4120721 A & AU 3874578 A	1, 2, 4-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
24.01.2012

国際調査報告の発送日
31.01.2012

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 玲奈 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J	3639
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-25417 A (ロクタイト. (アイルランド). リミテッド) 1994. 02. 01, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0002】、【0025】、【0031】、【0032】、【0034】、【0040】 & EP 484054 A1	1, 4
A	JP 3-45627 A (三洋化成工業株式会社) 1991. 02. 27, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第4行-右下欄第12行、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 55-58226 A (ランクロ・ケミカルズ・リミテッド) 1980. 04. 30, 特許請求の範囲、実施例 & US 4283480 A & GB 2030584 A & EP 9967 A2 & CA 1136796 A	1-8
A	JP 2004-502827 A (ピーアールシーディゾート インターナショナル インコーポレイテッド) 2004. 01. 29, 【特許請求の範囲】、【0007】、【0008】、【0037】 & AU 7021001 A & AU 7684101 A & BR 111927 A & BR 112023 A & CA 2413110 A & CA 2414638 A & CN 1441834 A & CN 1443230 A & EP 1297094 A2 & EP 1297095 A2 & WO 2002/002710 A2 & WO 2002/002711 A2	1-8