



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113195571 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 19

(21) 申请号 201980082654.4

(22) 申请日 2019.12.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113195571 A

(43) 申请公布日 2021.07.30

(30) 优先权数据
2018-242140 2018.12.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/047447 2019.12.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/137401 JA 2020.07.02

(73) 专利权人 迪睿合株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 岩田瑞生 远藤靖实 中村司

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int.Cl.
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 5706994 B1, 2015.04.22
WO 2015046422 A1, 2015.04.02
CN 107922556 A, 2018.04.17
CN 105308082 A, 2016.02.03
JP 2017210578 A, 2017.11.30
CN 103140560 A, 2013.06.05
CN 105579482 A, 2016.05.11

审查员 聂聪

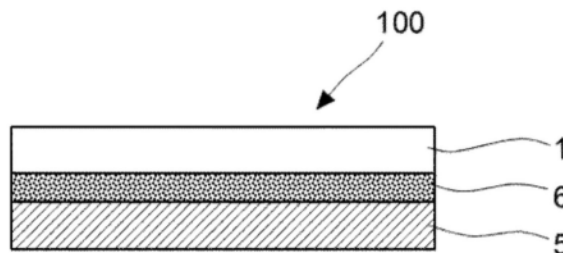
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

光固化性树脂组合物以及图像显示装置的
制造方法

(57) 摘要

在喷墨涂布法中能良好地排出的光固化性树脂组合物含有:羟值为120mgKOH/g以上且不具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯聚合物、含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体、不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体以及夺氢型光聚合引发剂,该光固化性树脂组合物具有在25℃下为10mPa·s以上且在60℃下为30mPa·s以下的粘度。



1. 一种光固化性树脂组合物,其能应用于图像显示构件与透光性罩构件隔着由该光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置,所述光固化性树脂组合物含有以下的成分A~D,

成分A是羟值为120mgKOH/g以上且不具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯聚合物,

成分B是含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体,

成分C是不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体,

成分D是夺氢型光聚合引发剂,

所述光固化性树脂组合物的粘度在25℃下为10mPa·s以上且在60℃下为30mPa·s以下。

2. 根据权利要求1所述的光固化性树脂组合物,其中,

光固化性树脂组合物中的各成分的含量为:

成分A:1~55质量%;

成分B:1~30质量%;

成分C:30~90质量%;

成分D:0.1~10质量%。

3. 根据权利要求1所述的光固化性树脂组合物,其中,

光固化性树脂组合物中的各成分的含量为:

成分A:10~45质量%;

成分B:5~25质量%;

成分C:65~75质量%;

成分D:1~5质量%。

4. 根据权利要求1所述的光固化性树脂组合物,其中,

相对于100质量份的成分A,所述光固化性树脂组合物含有1~3000质量份的成分B。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的光固化性树脂组合物,其中,

成分A的(甲基)丙烯酸酯聚合物是丙烯酸2-羟基乙酯与丙烯酸2-乙基己酯的共聚物。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的光固化性树脂组合物,其中,

成分B的含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体是选自(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯中的至少一种。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的光固化性树脂组合物,其中,

成分C的不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体是选自(甲基)丙烯酸异硬脂基酯和(甲基)丙烯酸辛酯中的至少一种。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的光固化性树脂组合物,其中,

成分D的夺氢型光聚合引发剂是苯甲酰甲酸甲酯。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的光固化性树脂组合物,其中,

在光固化性树脂组合物中进一步含有0.1~5质量%的成分E,

成分E是多官能(甲基)丙烯酸酯单体。

10. 根据权利要求9所述的光固化性树脂组合物,其中,

成分E的多官能(甲基)丙烯酸酯单体是选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙

烯酸酯中的至少一种。

11. 一种图像显示装置的制造方法,其是图像显示构件与透光性罩构件隔着由光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置的制造方法,所述制造方法具有以下的工序a~c,

工序a是使权利要求1所述的光固化性树脂组合物从喷墨涂布装置的喷嘴排出至图像显示构件或透光性罩构件中的任一方的构件表面而形成光固化性树脂组合物膜的工序,

工序b是将另一方的构件层叠于光固化性树脂组合物膜,使图像显示构件与透光性罩构件贴合的工序,

工序c是向两个面板所夹持的光固化性树脂组合物膜照射紫外线来使所述光固化性树脂组合物膜固化,由此得到利用光固化树脂层将图像显示构件与透光性罩构件层叠而成的图像显示装置的工序。

12. 一种图像显示装置的制造方法,其是图像显示构件与透光性罩构件隔着由光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置的制造方法,所述制造方法具有以下的工序aa~dd,

工序aa是使权利要求1所述的光固化性树脂组合物从喷墨涂布装置的喷嘴排出至图像显示构件或透光性罩构件中的任一方的构件表面而形成光固化性树脂组合物膜的工序,

工序bb是向光固化性树脂组合物膜照射紫外线而形成临时固化树脂层的工序,

工序cc是将另一方的构件层叠于临时固化树脂层,使图像显示构件与透光性罩构件贴合的工序,

工序dd是向两个面板所夹持的临时固化树脂层照射紫外线来使所述临时固化树脂层正式固化,由此得到利用光固化树脂层将图像显示构件与透光性罩构件层叠而成的图像显示装置的工序。

光固化性树脂组合物以及图像显示装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光固化性树脂组合物,该光固化性树脂组合物能提供显现出优异的透光性和密合性的光固化物,并且可优选用于喷墨涂布(inkjet coating)法。

背景技术

[0002] 作为透明罩材料等透光性罩构件与液晶显示面板等图像显示构件隔着光固化树脂层层叠而成的图像显示装置,液晶显示装置、有机EL显示装置等广为人知。这样的显示装置以往通过如下方式来制造:通过模头涂布法、丝网涂布法等平的图像显示构件或透光性罩构件中的任一方的表面涂布光固化性树脂组合物而形成光固化性树脂组合物膜,向该光固化性树脂组合物膜照射紫外线使其临时固化而形成临时固化树脂层,将另一方的构件层叠于临时固化树脂层,从透光性罩构件侧照射紫外线使临时固化树脂层正式固化。

[0003] 再者,近年来,随着弯曲的图像显示装置上市,进行在弯曲成水平槽状、碗(bowl)状等形状的图像显示构件或透光性罩构件涂布光固化性树脂组合物。在该情况下,在图像显示构件或透光性罩构件的中心部较厚地涂布光固化性树脂组合物,并朝向边缘部逐渐薄地涂布,因此,提出利用能容易地按每个微细区域设定墨液涂布量的喷墨涂布法来代替以往的模头涂布法、丝网涂布法,将光固化性树脂组合物涂布于图像显示构件或透光性罩构件的方案(专利文献1)。

[0004] 在专利文献1中,为了在图像显示装置的制造中应用喷墨涂布法,作为光固化性树脂组合物,使用了丙烯酸系光固化性树脂组合物,所述丙烯酸系光固化性树脂组合物是除了(甲基)丙烯酸酯单体以外还含有分子量5000以上的(甲基)丙烯酸酯低聚物,进一步含有光或热自由基聚合引发剂的光固化性树脂组合物,粘度被调整为 $150\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,具体而言被调整为 $27\sim 141\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C) (参照实施例)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2017-210578号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 然而,专利文献1中使用的光固化性树脂组合物由于在(甲基)丙烯酸酯单体中并用了具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯低聚物,因此存在容易受到氧阻碍的影响、不易表现强粘合性的问题,此外,即使在规定的粘度范围内,有时也会无法从喷墨喷嘴良好的排出。

[0010] 本发明是为了解决这样的以往的问题的发明,其目的在于提供一种光固化性树脂组合物,所述光固化性树脂组合物在制造图像显示构件与透光性罩构件隔着由光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置时,作为利用喷墨涂布法涂布的光固化性树脂组合物,不存在源自具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯低聚物的

使用的问题,在喷墨涂布法中能良好地排出。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本申请发明人等发现通过如下方式能实现上述目的,从而完成了本发明,即,作为应该在构成光固化性树脂组合物的(甲基)丙烯酸酯单体中并用的高分子物质,使用羟值为规定数值以上且不具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯聚合物,代替具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯低聚物,并且将夺氢型光聚合引发剂用作光聚合引发剂,而且将光固化性树脂组合物的粘度调整为在25℃下为10mPa·s以上且在60℃下为30mPa·s以下。

[0013] 即,本发明提供一种光固化性树脂组合物,其能应用于图像显示构件与透光性罩构件隔着由该光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置,所述光固化性树脂组合物含有以下的成分(A)~(D)。

[0014] <成分(A)>

[0015] 羟值为120mgKOH/g以上且不具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯聚合物。

[0016] <成分(B)>

[0017] 含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0018] <成分(C)>

[0019] 不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。

[0020] <成分(D)>

[0021] 夺氢型光聚合引发剂。

[0022] 光固化性树脂组合物的粘度在25℃下为10mPa·s以上且在60℃下为30mPa·s以下。

[0023] 此外,本发明提供一种图像显示装置的制造方法,其是图像显示构件与透光性罩构件隔着由光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置的制造方法,所述制造方法具有以下工序(a)~(c)。

[0024] <工序(a)>

[0025] 使上述的本发明的光固化性树脂组合物从喷墨涂布装置的喷嘴排出至图像显示构件或透光性罩构件中的任一方的构件表面而形成光固化性树脂组合物膜的工序。

[0026] <工序(b)>

[0027] 将另一方的构件层叠于光固化性树脂组合物膜,使图像显示构件与透光性罩构件贴合的工序。

[0028] <工序(c)>

[0029] 向两个面板所夹持的光固化性树脂组合物膜照射紫外线来使其固化,由此得到利用光固化树脂层将图像显示构件与透光性罩构件层叠而成的图像显示装置的工序。

[0030] 此外,本发明提供一种图像显示装置的制造方法,其是图像显示构件与透光性罩构件隔着由光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置的制造方法,所述制造方法具有以下工序(aa)~(dd)。

[0031] <工序(aa)>

[0032] 使本发明的光固化性树脂组合物从喷墨涂布装置的喷嘴排出至图像显示构件或透光性罩构件中的任一方的构件表面而形成光固化性树脂组合物膜的工序。

[0033] <工序(bb)>

- [0034] 向光固化性树脂组合物膜照射紫外线而形成临时固化树脂层的工序。
- [0035] <工序(cc)>
- [0036] 将另一方的构件层叠于临时固化树脂层,使图像显示构件与透光性罩构件贴合的工序。
- [0037] <工序(dd)>
- [0038] 向两个面板所夹持的临时固化树脂层照射紫外线来使其正式固化,由此得到利用光固化树脂层将图像显示构件与透光性罩构件层叠而成的图像显示装置的工序。
- [0039] 发明效果
- [0040] 本发明的光固化性树脂组合物能应用于图像显示构件与透光性罩构件隔着由光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置,作为应在作为主要的聚合成分的(甲基)丙烯酸酯单体中并用的成分,使用羟值为120mgKOH/g以上且不具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯聚合物,而未使用与该单体聚合的具有(甲基)丙烯酰基的低聚物,并且将夺氢型光聚合引发剂用作光聚合引发剂。这样的(甲基)丙烯酸酯聚合物无助于基于(甲基)丙烯酰基的光聚合,但通过夺氢型光聚合引发剂夺去氢而生成自由基,其结果是,在由(甲基)丙烯酸酯单体形成的聚合链上作为侧链嵌入或作为聚合物交联链嵌入,能对光固化性树脂组合物赋予良好的增塑性、成膜性、粘接性。
- [0041] 并且,本发明的光固化性树脂组合物显示出在25℃下为10mPa·s以上且在60℃下为30mPa·s以下的粘度,因此能在包括25℃、60℃这样的温度在内的广泛的喷墨涂布温度条件下显现出良好的喷墨涂布适应性。

附图说明

- [0042] 图1是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(a)的说明图。
- [0043] 图2是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(a)的说明图。
- [0044] 图3是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(b)的说明图。
- [0045] 图4是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(b)的说明图。
- [0046] 图5是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(c)的说明图。
- [0047] 图6是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(aa)的说明图。
- [0048] 图7是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(aa)的说明图。
- [0049] 图8是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(bb)的说明图。
- [0050] 图9是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(bb)的说明图。
- [0051] 图10是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(cc)的说明图。
- [0052] 图11是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(dd)的说明图。
- [0053] 图12是本发明的图像显示装置的制造方法的工序(dd)的说明图。

具体实施方式

- [0054] 以下,首先对本发明的光固化性树脂组合物进行说明,之后对利用该光固化性树脂组合物来制造图像显示装置的方法进行说明。
- [0055] <光固化性树脂组合物>
- [0056] 本发明的光固化性树脂组合物能优选应用于图像显示构件与透光性罩构件隔着

由光固化性树脂组合物形成的透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置,所述该光固化性树脂组合物含有以下的成分(A)、成分(B)、成分(C)以及成分(D),粘度在25℃下为10mPa·s以上且在60℃下为30mPa·s以下。

[0057] 需要说明的是,对于本发明的光固化性树脂组合物所能优选应用的图像显示装置、以及构成该图像显示装置的图像显示构件、透光性罩构件,在本发明的图像显示装置的制造方法的说明中一并进行说明。

[0058] <成分(A)>

[0059] 为了对固化物赋予增塑性,并且确保良好的成膜性(膜性维持)和粘接性,本发明的光固化性树脂组合物含有羟值为120mgKOH/g以上,优选为170mgKOH/g以上且不具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯聚合物。具有羟值表示在分子内具有羟基,通过具有羟基,能与后述的成分(D)的夺氢型光聚合引发剂协同地键合于聚合链的侧链。需要说明的是,在本说明书,“(甲基)丙烯酸酯”是包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的术语。

[0060] 关于成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物,羟值是指将聚合物1g中的羟基乙酰化之后,中和将乙酰基水解而生成的乙酸所需要KOH的质量(mg)。因此,羟值越大,意味着羟基越多。将成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的羟值设为120mgKOH/g以上是因为,若小于120mgKOH/g,则存在光固化性树脂组合物的固化物的交联密度低、特别是在高温下的弹性模量下降显著的倾向。需要说明的是,如果仅简单增大其固化物的交联密度,则多使用后述的成分(E)的多官能(甲基)丙烯酸酯单体即可,但恐怕光固化性树脂组合物的固化物会变脆,因此,通过利用某种程度分子量的高聚合物进行交联,能对固化物赋予良好的柔韧性和内聚力。因此,若羟值过高,则存在光固化性树脂组合物的固化物的交联密度变得过高、丧失柔韧性的倾向,因此为400mgKOH/g以下,优选为350mgKOH/g以下。

[0061] 此外,使用不具有(甲基)丙烯酰基的物质作为成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的理由在于,若具有(甲基)丙烯酰基,则过度嵌入至由成分(B)和成分(C)的(甲基)丙烯酸酯单体构成的聚合链的主链的可能性会提高,因此防止该情况。

[0062] 就成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的重均分子量 M_w 而言,若过小,则未导入羟基的分子增多,存在渗出等的风险上升的倾向,因此优选为5000以上,更优选为100000以上,若过大,则存在由粘度上升引起的排出不良的倾向,因此优选为500000以下,更优选为300000以下。需要说明的是,本说明书中,聚合物的重均分子量 M_w 和数均分子量 M_n 可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定(标准聚苯乙烯分子量换算)。

[0063] 此外,就成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的分散度(M_w/M_n),若过低,则存在聚合物与未反应的单体类容易分离的倾向,因此优选为3以上,若过高,则会混入不期望的较低分子量的聚合物成分,因此优选为10以下。

[0064] 作为这样的成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物,可优选列举出含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体与不含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。优选在常温下为液态。需要说明的是,也可举例示出含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的均聚物,但存在聚合物的极性变得过高、在常温下成为高粘度液体或固体的倾向,此外与其他成分的相容性恐怕会降低。

[0065] 作为构成成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的单体单元的含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体是指,在分子中具有一个以上羟基的(甲基)丙烯酸酯,具体而言,可列举出:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯

酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-氯丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸丙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、单(甲基)丙烯酸环己基二甲醇酯等。其中,从控制极性、价格的方面考虑,可优选举例示出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯。

[0066] 作为能构成成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的不含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体,例如,优选具有烷基的碳原子数为1~18的直链或支链的单官能(甲基)丙烯酸烷基酯,例如,可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯等。

[0067] 作为成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的特别优选的例子,从获取容易性、发明效果的实现性等观点考虑,可列举出丙烯酸2-羟基乙酯与丙烯酸2-乙基己酯的共聚物。可以进一步共聚丙烯酸异冰片酯。

[0068] 就成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的光固化性树脂组合物中的含量而言,若过少,则存在变脆的倾向,因此优选为1质量%以上,更优选为10质量%以上,若过多,则存在由粘度上升引起的排出不良的倾向,因此优选为55质量%以下,更优选为45质量%以下。

[0069] <成分(B)>

[0070] 本发明的光固化性树脂组合物含有含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体作为聚合成分。使用含有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的理由在于,与成分(A)的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合物的亲和性高,此外,在高温高湿环境下的可靠性提高。在该情况下,羟基可以在单体分子内为多个,但优选在单体分子中存在一个。

[0071] 作为成分(B)的含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的具体例子,可举例示出与能构成成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体相同的单体。其中,优选选自(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯以及(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯中的至少一种。

[0072] 就成分(B)的含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的光固化性树脂组合物中的含量而言,若过少,则存在在高温高湿环境下的可靠性不足的倾向,因此优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,若过多,则存在固化前或固化后的树脂的极性平衡被破坏、变得不透明的倾向,因此优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下。

[0073] 需要说明的是,就成分(B)的含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的光固化性树脂组合物中的含量而言,对于与成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的关系,相对于成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物100质量份,优选含有1~3000质量份。如果在该范围内,则能得到能在各种环境下维持高透明性的效果。

[0074] <成分(C)>

[0075] 本发明的光固化性树脂组合物含有不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体作为聚合成分。使用不含有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的理由在于,将由成分(A)和成分(B)构成的光固化性树脂组合物的固化物的粘接性、粘度分别设定在良好的范围。

[0076] 作为成分(C)的不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的具体例子,可举例示出

与能构成成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的不含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体相同的单体。其中,优选选自(甲基)丙烯酸异硬脂基酯和(甲基)丙烯酸辛酯中的至少一种。

[0077] 就成分(C)的不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的光固化性树脂组合物中的含量而言,若过少,则存在变成高粘度的倾向,因此优选为30质量%以上,更优选为65质量%以上,若过多,则存在变脆的倾向,因此优选为90质量%以下,更优选为75质量%以下。

[0078] 需要说明的是,就成分(C)的不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的光固化性树脂组合物中的含量而言,对于与成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物的关系,相对于成分(A)的(甲基)丙烯酸酯聚合物100质量份,优选含有54~9000质量份。如果在该范围内,则能得到下述效果:能在各种环境下维持高透明性并且能作为粘接剂发挥高性能。

[0079] <成分(D)>

[0080] 本发明的光固化性树脂组合物含有夺氢型光聚合引发剂作为光聚合引发剂,而未含有苯偶姻衍生物这样的分子内裂解型光聚合引发剂。这是为了使成分(A)的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合物键合于聚合链的侧链。

[0081] 作为成分(D)的夺氢型光聚合引发剂,可以使用公知的夺氢型光聚合引发剂,例如,二苯甲酮(Benzophenone)等二芳基酮类、苯甲酰甲酸甲酯(Methyl benzoylformate)等苯甲酰甲酸酯(Phenylglyoxylate)类。作为优选的例子,从无黄变且高夺氢能力的方面考虑,可列举出苯甲酰甲酸甲酯。

[0082] 就成分(D)的夺氢型光聚合引发剂的光固化性树脂组合物中的含量而言,若过少,则存在交联不足的倾向,因此优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,若过多,则存在成为环境可靠性恶化的原因的倾向,因此优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0083] <成分E>

[0084] 为了提高反应速度、维持高温弹性模量,本发明的光固化性树脂组合物可以含有多官能(甲基)丙烯酸酯单体。作为多官能(甲基)丙烯酸酯单体的具体例子,可列举出:1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯等二官能以上的(甲基)丙烯酸酯类等。这些只要不损害发明效果,可以具有羟基等其他的官能基团。其中,作为多官能(甲基)丙烯酸酯单体的优选具体例子,可列举出选自三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯以及羟基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯中的至少一种。

[0085] 就成分(E)的多官能(甲基)丙烯酸酯单体的光固化性树脂组合物中的含量而言,若过少,则存在成为低交联密度的倾向,因此优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,若过多,则存在变脆的倾向,因此优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。

[0086] <其他成分>

[0087] 在本发明的光固化性树脂组合物中,除了上述的成分(A)~(D)、进一步根据需要而加入的(E)以外,可以在不损害本发明效果的范围配合各种添加剂。例如,作为用于降低固化收缩率的液态增塑成分,可以配合聚丁二烯系增塑剂、聚异戊二烯系增塑剂、邻苯二甲酸酯系增塑剂、己二酸酯系增塑剂等。此外,作为用于提高粘合性的增粘剂(粘合剂(tackifier)),可以配合萜烯系树脂、松香树脂、石油树脂等。此外,作为用于调整固化物的分子量的调整的链转移剂,可以配合2-巯基乙醇、月桂基硫醇、缩水甘油基硫醇、巯基乙酸、硫代乙醇酸2-乙基己酯、2,3-二甲基巯基-1-丙醇、 α -甲基苯乙烯二聚体等。进一

步,根据需要,可以含有硅烷偶联剂等粘接改善剂、抗氧化剂等通常的添加剂。

[0088] <光固化性树脂组合物的粘度特性>

[0089] 本发明的光固化性树脂组合物含有以上说明的成分,为了在通常的喷墨排出条件下实现良好的喷墨适应性,将粘度调整为:在25℃下为10mPa·s以上,优选为15mPa·s以上,且在60℃下为30mPa·s以下,优选为20mPa·s以下。在此,若在25℃下小于10mPa·s,则容易产生来自喷墨喷嘴的滴液,若在60℃下超过30mPa·s,则容易产生不排出。需要说明的是,光固化性树脂组合物的粘度可以通过通常的粘弹性测定装置进行测定。作为具体例子,可以使用流变仪(Haake RheoSress600,Thermo Fisher Scientific社;测定条件:锥形转子、 $\phi = 35\text{mm}$ 、转子角度 2° 、剪切速度120 1/s)进行测定。

[0090] 本发明的光固化树脂组成物的粘度的调整可以通过调整各构成成分的种类、含量等来进行。

[0091] <光固化性树脂组合物的制备>

[0092] 本发明的光固化性树脂组合物可以按照常规方法将成分(A)~(D)以及根据需要配合的其他成分均匀地混合来制备。

[0093] <图像显示装置的制造方法>

[0094] 接着,以下,参照附图对具有工序(a)~(c)的本发明的图像显示装置的制造方法的每一个工序进行详细说明。需要说明的是,在附图中,相同的附图标记表示同一或类似的构成要素。

[0095] <工序(a)(涂布工序)>

[0096] 首先,如图1所示,准备透光性罩构件1,如图2所示,从喷墨喷嘴3向透光性罩构件1的表面1a涂布光固化性树脂组合物2,形成光固化性树脂组合物膜4。该情况下的涂布厚度可以根据透光性罩构件1、图像显示构件的表面状态、所需要的光固化树脂层的膜物性等来适当设定。

[0097] 需要说明的是,该光固化性树脂组合物2的涂布可以进行多次以便能得到需要的厚度。

[0098] 作为透光性罩构件1,只要是能视觉确认形成于图像显示构件的图像那样的透光性即可,可列举出:玻璃、丙烯酸系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等板状材料、片状材料。对于这些材料,可以实施单面或两面硬涂处理、防反射处理等。透光性罩构件1的厚度、弹性等物性可以根据使用目的来适当决定。

[0099] 此外,透光性罩构件1也包含经由公知的粘接剂、本发明的光固化性树脂组合物的临时固化树脂层、固化树脂层使上述的板状材料、片状材料与触摸板(touch pad)等这样的位置输入元件一体化而成的构件。

[0100] 在本工序中使用的光固化性树脂组合物2的性状在喷墨条件下为液态。由于使用液态的光固化性树脂组合物,因此即使在透光性罩构件1的表面形状、图像显示构件的表面形状存在变形,也能消除该变形。

[0101] <工序(b)(贴合工序)>

[0102] 接着,如图3所示,从透光性罩构件1的光固化性树脂组合物膜4侧贴合图像显示构件5。可以通过使用公知的压接装置在10℃~80℃下加压来进行贴合。

[0103] 作为图像显示构件5,可列举出:液晶显示面板、有机EL显示面板、等离子体显示面

板、触摸面板等。在此，触摸面板是指经由公知的粘接剂、本发明的光固化性树脂组合物的临时固化树脂层、固化树脂层使液晶显示面板这样的显示元件与触摸板这样的位置输入元件一体化而成的构件。需要说明的是，在已经将触摸板与透光性罩构件1一体化的情况下，也可以不采用触摸面板作为图像显示构件5。

[0104] <工序(c) (固化工序)>

[0105] 接着，如图4所示，从透光性罩构件1侧向在工序(b)中形成的光固化性树脂组合物膜照射紫外线UV使其固化，如图5所示，形成透光性的光固化树脂层6。由此得到了图像显示装置100。需要说明的是，使光固化性树脂组合物膜4固化的原因在于，使光固化性树脂组合物2从液态形成为不流动的状态，进而对光固化树脂层6赋予粘着性，此外，即使上下翻转也不会流出而提高操作性。这样的固化的水平是如透光性的光固化树脂层6的固化率(凝胶分率)优选为40%以上，更优选为60%以上这样的水平。在此，固化率(凝胶分率)是指，被定义为紫外线照射后的(甲基)丙烯酰基的存在量相对于紫外线照射前的光固化性树脂组合物2中的(甲基)丙烯酰基的存在量的比例(消耗量比例)的数值，该数值越大，表示固化越加剧。

[0106] 需要说明的是，通过将紫外线照射前的树脂组成物层的FT-IR测定图中的距离基准线的 $1640\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰高度(X)和紫外线照射后的树脂组成物层的FT-IR测定图中的距离基准线的 $1640\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰高度(Y)代入以下的数式，来计算出固化率(凝胶分率)。

[0107] 固化率(%) = $\{(X-Y)/X\} \times 100$

[0108] 关于紫外线的照射，只要能以固化率(凝胶分率)优选成为40%以上的方式固化，则光源的种类、输出、累积光量等就没有特别限制，可以采用公知的利用紫外线照射进行的(甲基)丙烯酸酯的光自由基聚合工艺条件。

[0109] 需要说明的是，透光性的光固化树脂层6的透光性的水平只要是能视觉确认形成于图像显示构件5的图像这样的透光性即可。

[0110] 此外，也可以是，不一次使光固化性树脂组合物正式固化，而如以下的工序(aa)~(dd)那样，在使其临时固化后进行贴合，进而使其正式固化。

[0111] <工序(aa) (涂布工序)>

[0112] 首先，如图6所示，准备透光性罩构件10，如图7所示，从喷墨喷嘴30向透光性罩构件10的表面10a涂布光固化性树脂组合物20，形成光固化性树脂组合物膜40。该情况下的涂布厚度可以根据透光性罩构件10、图像显示构件的表面状态、所需要的光固化树脂层的膜物性等来适当设定。

[0113] 需要说明的是，该光固化性树脂组合物20的涂布可以进行多次以便得到需要的厚度。

[0114] <工序(bb) (临时固化工序)>

[0115] 接着，如图8所示，通过向在工序(aa)中形成的光固化性树脂组合物膜40照射紫外线UV而使其临时固化，如图9所示，形成临时固化树脂层45。在此，使其临时固化的原因在于，使光固化性树脂组合物20从液态形成为显著不流动的状态，即使上下翻转也不会流出而提高操作性。对于这样的临时固化的水平，临时固化树脂层45的固化率(凝胶分率)优选为40%以上，更优选为60%以上。上限可以为100%，但优选为小于100%。更优选为小于95%。

[0116] <工序(cc) (贴合工序)>

[0117] 接着,如图10所示,将透光性罩构件10从该临时固化树脂层45侧贴合于图像显示构件50。可以通过使用公知的压接装置在10℃~80℃下加压来进行贴合。

[0118] <工序(dd) (正式固化工序)>

[0119] 接着,如图11所示,从透光性罩构件10侧向图像显示构件50与透光性罩构件10之间所夹持的临时固化树脂层45照射紫外线UV使其正式固化。由此,将图像显示构件50与透光性罩构件10隔着透光性的光固化树脂层60层叠而得到图像显示装置100(图12)。需要说明的是,在临时固化树脂层的固化率为100%的情况下,可以省略本工序(dd),但为了可靠地使其正式固化,优选始终实施。

[0120] 此外,在本工序中正式固化的原因在于,使临时固化树脂层45充分地固化而将图像显示构件50与透光性罩构件10粘接并层叠。这样的正式固化的水平设定为不低于临时固化树脂层45的固化率。通常,将透光性的光固化树脂层60的固化率(凝胶分率)优选设定为95%以上,更优选设定为98%以上。

[0121] 需要说明的是,透光性的光固化树脂层60的透光性的水平只要为能视觉确认形成于图像显示构件50的图像的透光性即可。需要说明的是,在以上的工序(aa)~(dd)中将光固化树脂组成物涂布于透光性罩构件,但也可以涂布于图像显示构件,之后层叠透光性罩构件。

[0122] 实施例

[0123] 以下,通过实施例对本发明进行具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,在实施例、比较例中使用的成分如下所述。

[0124] (甲基)丙烯酸酯聚合物

[0125] HITALOID(注册商标)7927(日立化成(株));MW190000,170mgKOH/g。

[0126] ARUFON(注册商标)UH-2041(东亚合成(株));MW 2500,120mgKOH/g。

[0127] ARUFON(注册商标)UH-2000(东亚合成(株));MW 11000,20mgKOH/g。

[0128] ARUFON(注册商标)UP-1110(东亚合成(株));MW 2500,0mgKOH/g。

[0129] 含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体

[0130] 4-HBA(丙烯酸4-羟基丁酯)

[0131] 不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体

[0132] ISTA(丙烯酸异硬脂基酯)

[0133] NOA(丙烯酸正辛酯)

[0134] 多官能(甲基)丙烯酸酯单体

[0135] TMPTA(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)

[0136] 夺氢型光聚合引发剂

[0137] Omnirad(注册商标)MBF(IGM Resins B.V.),苯甲酰甲酸甲酯。

[0138] 裂解型光聚合引发剂

[0139] Speedcure(注册商标)84LC(Lambson Japan(株))

[0140] 实施例1~4和比较例1~5

[0141] 通过将表1所示的配合成分均匀地混合,从而制备出光固化性树脂组合物。对所得到的光固化性树脂组合物如以下那样测定光固化前的“粘度[mPa·s]”,对喷墨涂布性能进

行了判定。此外,测定光固化后的“剪切弹性模量[Pa]”、“粘接强度(割裂强度(splitting strength))[N/cm²]”、“透光率[%]”,对透明粘接剂性能进行了判定。

[0142] <光固化前>

[0143] 使用流变仪(Haake RheoSress600,Thermo Fisher Scientific社;测定条件:锥形转子、 $\phi = 35\text{mm}$ 、转子角度 2° 、剪切速度 120 1/s)测定出光固化性树脂组合物的 25°C 和 60°C 下的粘度。将测定结果示于表1。

[0144] (喷墨涂布性能的判定)

[0145] 在光固化性树脂组合物的 25°C 下的粘度为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 60°C 下的粘度为 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的情况下,将该光固化性树脂组合物的喷墨涂布性能判定为良好,在光固化性树脂组合物的 25°C 下的粘度小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的情况或 60°C 下的粘度超过 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的情况下,将该光固化性树脂组合物的喷墨涂布性能判定为不良。

[0146] <光固化后>

[0147] 如以下说明的那样测定出光固化性树脂组合物的光固化后的“剪切弹性模量[Pa]”、“粘接强度(割裂强度)[N/cm²]”、“透光率[%]”。

[0148] (剪切弹性模量[Pa])

[0149] 对光固化性树脂组合物使用紫外线照射装置(LC-8,Hamamatsu Photonics(株)制),以累计光量成为 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 强度的紫外线,由此使光固化性树脂组合物固化。使用流变仪(Haake MarkII,Thermo Fisher Scientific社;测定条件:锥形转子、 $\phi = 8\text{mm}$ 、频率 1Hz)测定出所得到的固化物的 25°C 和 85°C 下的剪切弹性模量。将测定结果示于表1。

[0150] (粘接强度(割裂强度)[N/cm²])

[0151] 准备两片载玻片(松波硝子工业(株)制)($40(\text{W})\times 70(\text{L})\times 0.4(\text{t})\text{mm}$,型号S1112),在一方的载玻片的中央以直径 5mm 、平均 $150\mu\text{m}$ 的厚度涂布光固化性树脂组合物,形成光固化性树脂组合物膜之后,将另一方的载玻片以使其正交的方式载置,使用紫外线照射装置(LC-8,Hamamatsu Photonics(株)制)向两片载玻片所夹持的光固化性树脂组合物膜以累计光量成为 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 强度的紫外线,由此使光固化性树脂组合物膜固化,形成了透光性的光固化树脂层。由此,得到了粘接强度试验用样品。使用拉伸试验机(Autograph AGX-X,(株)岛津制作所制;试验速度 $5\text{mm}/\text{min}$ 、试验温度 85°C)测定出该样品的粘接强度。

[0152] (透光率[%])

[0153] 准备两片载玻片(松波硝子工业(株)制)($40(\text{W})\times 70(\text{L})\times 0.4(\text{t})\text{mm}$,型号S1112),在一方的载玻片的中央以直径 5mm 、平均 $150\mu\text{m}$ 的厚度涂布光固化性树脂组合物,形成光固化性树脂组合物膜之后,载置另一方的载玻片,使用紫外线照射装置(LC-8,Hamamatsu Photonics(株)制)向两片载玻片所夹持的光固化性树脂组合物膜以累计光量成为 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 强度的紫外线,由此使光固化性树脂组合物膜固化,形成了透光性的光固化树脂层。由此,得到了透光率试验用样品。使用分光光度计(MPS-2450,(株)岛津制作所制)测定出该样品的 550nm 透光率。

[0154] (透明粘接剂性能判定)

[0155] 在光固化性树脂组合物的光固化后的粘接强度为 $70\text{N}/\text{cm}^2$ 以上的情况下,将透明

粘接剂性能判定为良好,在光固化性树脂组合物的光固化后的粘接强度小于70N/cm²的情况下,将透明粘接剂性能判定为不良。

[0156] <可否用作能够喷墨涂布的光学用粘接剂>

[0157] 在光固化性树脂组合物的“喷墨涂布性能判定”和“透明粘接剂性能判定”中的任一方为“不良”判定的情况下,判定为喷墨应用性不良,在两者为“良好”判定的情况下,判定为喷墨应用性良好。

[0158] [表1]

[0159]

光固化性树脂组合物成分	实施例					比较例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
含羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合物	5	10		20		10			10	
含羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合物			10	25					45	
含羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合物						10				
不含羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合物	17	17	17	17		17	17	10	17	17
含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体	70	52	52			52	52	52	17	75
不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体		15	15	32		15	15	15	20	
不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体	3	1	1	1		1	1	1	3	3
多官能(甲基)丙烯酸酯单体	5	5	5	5		5	5	5	5	5
夺氢型光聚合引发剂										
裂解型光聚合引发剂	19.5	21.9	10.5	87.0		25.5	12.3	10.1	122	12.2
粘度[mPa·s]				29.6					33.3	
喷墨涂布性能判定	良好	良好	良好	良好		良好	良好	良好	不良	良好
剪切弹性模量[Pa]	6.6E+05	1.7E+05	1.6E+05	1.1E+05		7.9E+04	1.0E+05	1.0E+05	1.1E+05	9.1E+05
粘接强度[N/cm ²]	2.1E+05	1.3E+05	9.7E+04	1.3E+05		6.4E+04	5.8E+04	5.8E+04	1.4E+05	1.9E+05
透光率[%]	108	82	72	90		45	64	61	83	56
透明粘接剂性能判定	良好	良好	良好	良好		不良	不良	不良	良好	不良
可否用作能够喷墨涂布的光学粘接剂的判定	良好	良好	良好	良好		不良	不良	不良	不良	不良

[0160] (评价结果的讨论)

[0161] 实施例1~4的光固化性树脂组合物含有羟值为120mgKOH/g以上且不具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯聚合物、含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体、不含羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体以及夺氢型光聚合引发剂,其粘度在25℃下为10mPa·s以上且在60℃下为30mPa·s以下,因此固化前物性和及固化后物性均为不存在实用上问题的水平。未对实施例1~3的光固化性树脂组合物测定60℃下的粘度的理由在于,由于在25℃下为30mPa·s以下,因此60℃下的粘度为比此更低的粘度是明确的。需要说明的是,可知:若含羟基的(甲基)丙烯酸酯聚合物的配合变成相对较多,则固化前的25℃下的粘度变得相对较高。

[0162] 另一方面,在比较例1的情况下,由于使用了裂解型光聚合引发剂而未使用夺氢型光聚合引发剂,因此固化后的粘接强度不充分。在比较例2的情况下,由于使用了羟值为20mgKOH/g的(甲基)丙烯酸酯聚合物,因此固化后的粘接强度不充分。此外,在比较例3的情况下,由于使用了不含有羟基的物质作为(甲基)丙烯酸酯聚合物,因此固化后的粘接强度不充分。在比较例4的情况下,由于(甲基)丙烯酸酯聚合物的含量过多,因此固化前的粘度过高,喷墨涂布性能存在问题。在比较例5的情况下,由于未使用(甲基)丙烯酸酯聚合物,因此固化后的粘接强度不充分。

[0163] 产业上的可利用性

[0164] 本发明的光固化性树脂组合物可以利用喷墨涂布法进行涂布,因此在制造图像显示构件与透光性罩构件隔着透光性的光固化树脂层层叠而成的图像显示装置时,对于光固化树脂层的形成是有用的。

[0165] 附图标记说明

[0166] 1、10:透光性罩构件;1a、10a:透光性罩构件的表面;2、20:光固化性树脂组合物;3、30:喷墨喷嘴;4、40:光固化性树脂组合物膜;45:临时固化树脂层;5、50:图像显示构件;6、60:光固化树脂层;100:图像显示装置。

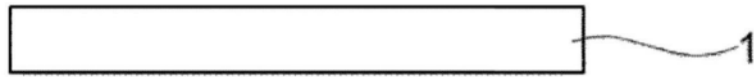


图1

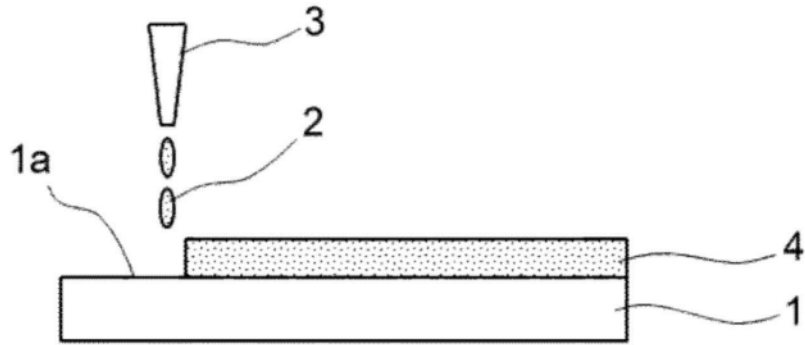


图2

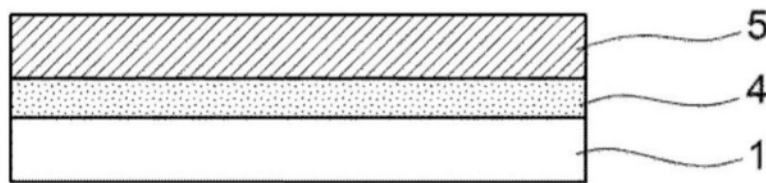


图3

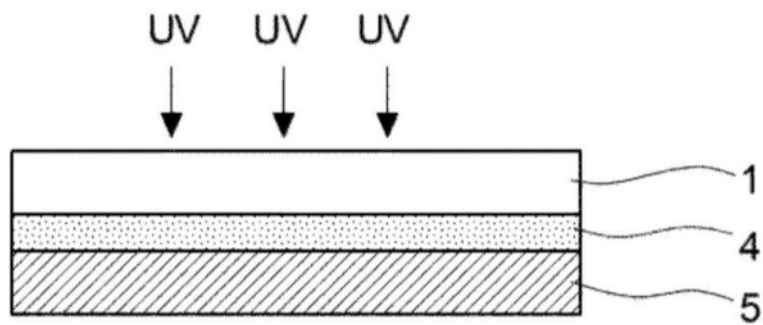


图4

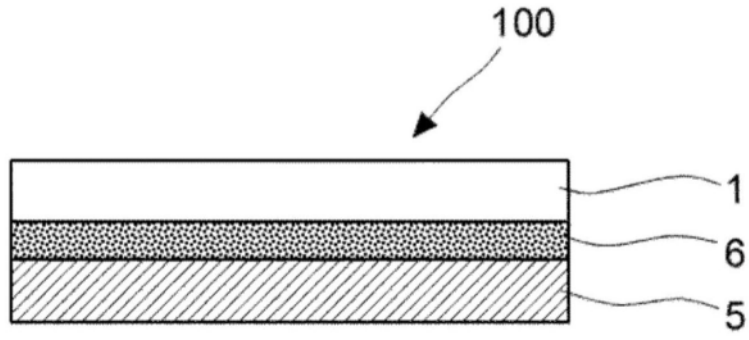


图5

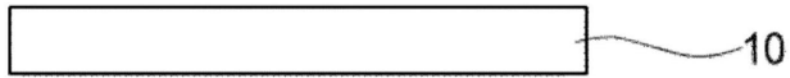


图6

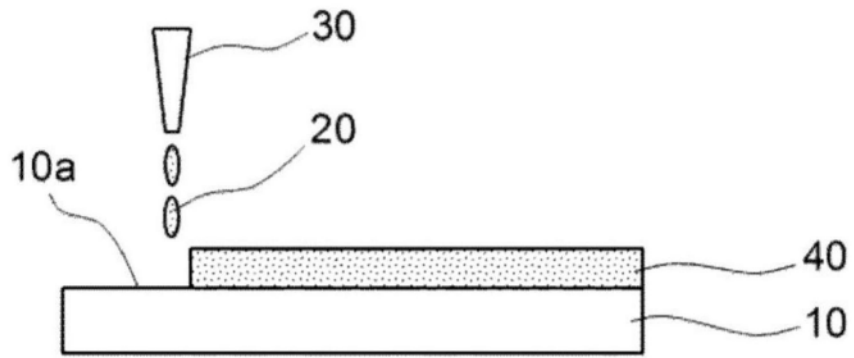


图7

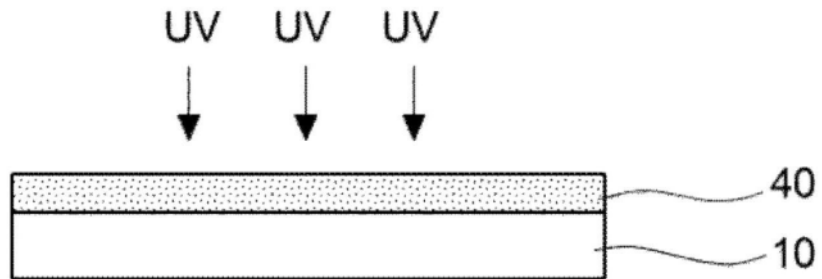


图8

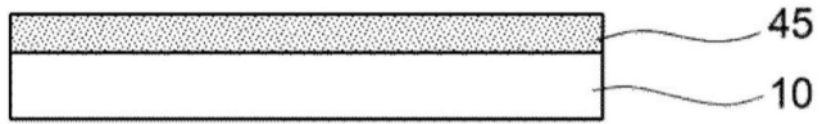


图9

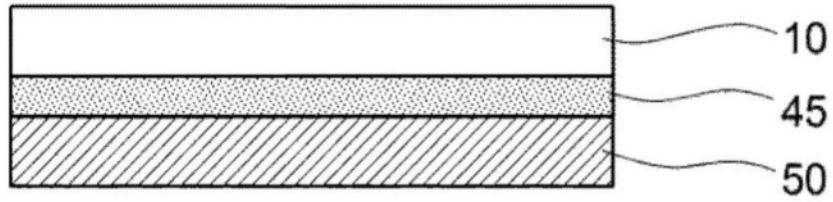


图10

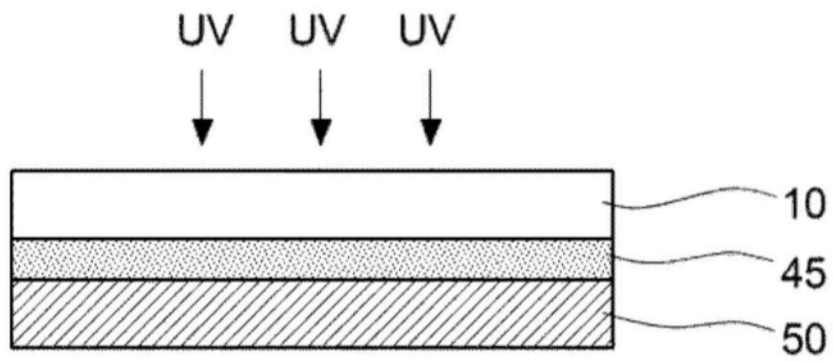


图11

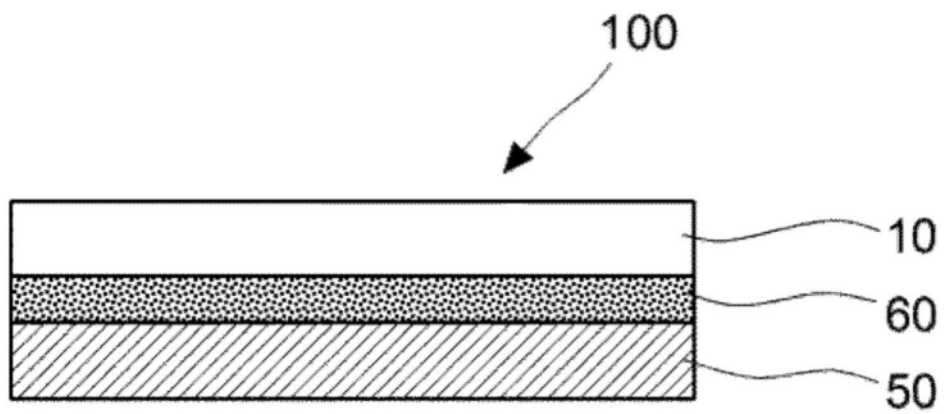


图12