

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6357734号  
(P6357734)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(51) Int.Cl.	F I
<b>CO8F 290/00</b> (2006.01)	CO8F 290/00
<b>CO8F 290/06</b> (2006.01)	CO8F 290/06
<b>GO2F 1/1335</b> (2006.01)	GO2F 1/1335 500
<b>CO9D 157/00</b> (2006.01)	CO9D 157/00
<b>CO9D 7/40</b> (2018.01)	CO9D 7/40

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-132287 (P2013-132287)  
 (22) 出願日 平成25年6月25日(2013.6.25)  
 (65) 公開番号 特開2015-7166 (P2015-7166A)  
 (43) 公開日 平成27年1月15日(2015.1.15)  
 審査請求日 平成28年5月26日(2016.5.26)

(73) 特許権者 000004455  
 日立化成株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100169454  
 弁理士 平野 裕之  
 (74) 代理人 100185591  
 弁理士 中塚 岳  
 (72) 発明者 大久保 健実  
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物並びにそれを用いた光硬化性遮光塗料、光漏洩防止材、液晶表示パネル及び液晶表示装置、並びに光硬化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 数平均分子量が900～10,000の重合性不飽和基を有する樹脂と、  
 (B) 重合性不飽和基を有する単量体と、  
 (C) 光重合開始剤と、  
 (E) 平均粒子径が2 μm以上10 μm以下であり、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーンゴムパウダーの表面をシリコーンレジンで被覆した複合パウダー、アルミナ、ジルコニア、セラミック微粉、タルク、マイカ、窒化ホウ素、カオリン、及び硫酸バリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種のフィラーと、

(F) ロイコ化合物と、を含有し、

(C) 成分の含有量が、(A)成分と(B)成分の総計100質量部に対して、1～100質量部であり、

光硬化性遮光塗料又は光漏洩防止材に用いられる、光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

(B)成分の含有量が、(A)成分50質量部に対して、1～50質量部である、請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

さらに、(D)チオール化合物を上記(A)成分と(B)成分の総計100質量部に対して、5～20質量部を含有する請求項1又は2に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

(E)成分の含有量が、(A)成分と(B)成分の総計100質量部に対して、1~50質量部である、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】

請求項3又は4に記載の光硬化性樹脂組成物を含む光硬化性遮光塗料。

【請求項6】

請求項3又は4に記載の光硬化性樹脂組成物を含む光漏洩防止材。

【請求項7】

請求項5に記載の光硬化性遮光塗料をパネル外周に塗布し、遮光した液晶表示パネル。

【請求項8】

請求項7に記載された液晶表示パネルを用いた液晶表示装置。

10

【請求項9】

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5に記載の光硬化性遮光塗料及び請求項6に記載の光漏洩防止材のいずれかにLED光源に基づく365nmの波長を主に含む紫外線を照射することを特徴とする光硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化性樹脂組成物並びにそれを用いた光硬化性遮光塗料、光漏洩防止材、液晶表示パネル及び液晶表示装置、並びに光硬化方法に関する。さらに詳しくは、LED光源に基づく光照射による硬化に適した光硬化性樹脂組成物、それを用いた光硬化性遮光塗料及び光漏洩防止材に関し、これらを用いた液晶表示パネル及び液晶表示装置、並びに光硬化方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

光硬化性樹脂組成物は、種々の分野で使用されている。該組成物効果には、当然に光の照射が必要であるが、最近、省エネの一環として、その光源の省力化が要望されている。そこで、注目されているのが、LED光源であり、特に、LEDによる紫外線波長365nmの光の照射が注目されており、それに適した光硬化性樹脂組成物の提供が急務である。

【0003】

30

例えば、光硬化性樹脂組成物の応用として、特許文献1に記載されるような、耐湿性やヒートサイクル性を要求される分野での保護コーティングとしての使用があり、液晶ディスプレイ又はそのモジュールへの利用が図られている。

【0004】

また、液晶表示装置は、液晶表示パネルと該液晶表示パネルを裏面から照明するバックライトで構成されている。そして、これらを筐体内に組み込む際には、バックライトの照明光が、液晶表示パネルの画像表示領域のみから透過し、例えば、液晶表示パネルと筐体との隙間などから漏出するのを抑制することが必要である。しかも、液晶表示装置においては、液晶表示装置の画面枠に対する狭額縁の要求があるため、額縁部分における筐体と液晶表示パネルとの隙間からの光漏れが発生し易くなる。

40

【0005】

そこで、光漏れ対策としては、特許文献2のように、遮光性両面接着シートをバックライトと液晶表示パネルとの間の周辺部に配置する方法、特許文献3のように、光反射防止膜または光反射防止テープやスプレーなどで吹き付ける黒色の塗料などの光漏洩防止材(遮光材料)をバックライトを収納するためのケースと液晶表示パネルとの間に配置する方法等が提案されている。

【0006】

しかしながら、これらの方法では遮光シートの幅が狭くなると配置する作業が煩雑になり、寸法精度や作業に時間がかかるという問題が生じ、また、遮光性塗料を塗布する方法の場合、溶剤乾燥型や加熱硬化型は、塗料を完全に乾燥硬化させる為に、高温処理、ま

50

た長時間処理が必要である。一方、短時間処理、例えば数秒～数分での硬化が可能な光硬化性遮光塗料が開発されているが、遮光に必要な膜厚（例えば、数百 $\mu\text{m}$ 程度）を硬化させる光硬化性遮光材料は得られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開WO2012/090298公報

【特許文献2】特開2002-98945号公報

【特許文献3】特開2006-154870号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、第一に、LED光源による硬化、特に、LEDによる紫外線波長365nmの光の照射による硬化に適した光硬化性樹脂組成物を提供するものであり、第二に、遮光に有用な光硬化性樹脂組成物、光硬化性遮光塗料及び光漏洩防止剤を提供するものであり、さらに、これらを利用した液晶パネル及び液晶表示装置、並びに光硬化方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、次のものに関する。

20

1. (A)数平均分子量が900～10,000の重合性不飽和基を有する樹脂、(B)重合性不飽和基を有する単量体および(C)光重合開始剤を(A)と(B)の総計100質量部に対して、1～10質量部を含有してなる光硬化性樹脂組成物。

2. (B)成分が、(A)成分50質量部に対して、1～50質量部を含有する項1に記載の光硬化性樹脂組成物。

3. さらに、(D)チオール化合物を上記(A)と(B)の総計100質量部に対して5～20質量部を含有する項1又は2のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

4. さらに、(E)平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以下で遮光性を有するフィラーを、(A)成分と(B)成分の総計100質量部に対して、1～50質量部含有する項1～3のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

30

5. さらに、(F)ロイコ化合物を、(A)成分と(B)成分の総計100質量部に対して、0.1～3.0質量部含む項1～4のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

6. 項4又は5のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を含む光硬化性遮光塗料。

7. 項4又は5のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を含む光漏洩防止材。

8. 項6に記載の光硬化性遮光塗料又は項7に記載の光漏洩防止材をパネル外周に塗布し、遮光した液晶表示パネル。

9. 項8に記載された液晶表示パネルを用いた液晶表示装置。

10. 項1～5に記載の光硬化性樹脂組成物、項6記載の光硬化性遮光塗料及び項7記載の光漏洩防止材のいずれかにLED光源に基づく365nm付近の波長を主に含む紫外線を照射することを特徴とする光硬化方法。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、LED光源による硬化、特に、LEDによる紫外線波長365nmの光の照射による硬化に適しており、優れた硬化性を示す。特に、(D)成分〔チオール化合物〕を含むことにより、表面硬化性に優れ、さらに、(E)成分〔遮光のためのフィラー〕を含むことにより、LED光源により短時間処理で遮光に必要な膜厚を硬化させることが可能である。また、(F)成分〔ロイコ化合物〕を含むことにより、紫外線を照射することによって色が変化することで、硬化したことを確認できる光硬化性樹脂組成物とすることができる。このような樹脂組成物を遮光塗料又は光漏洩防止剤として液晶パネル側面部へ塗布することで光漏れを抑制した液晶表示装置を提供すること

50

ができる。また、本発明の光硬化方法によれば、LED光源を用いて、効果的に光硬化させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

(A)成分である数平均分子量が900～10,000の重合性不飽和基を有する樹脂の具体例としては、例えば、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンオリゴマーが例示可能である。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

【0012】

ウレタンオリゴマーとしては、例えば、位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO又はPO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、カルボキシル基含有ウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

【0013】

本発明に用いられる(B)成分である重合性不飽和基を有する単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、2-ヒドロオキシエチルメタクリレート、2-ヒドロオキシプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メタクリル酸とカージュラE-10(シェル化学社製、高級脂肪酸のグリシジルエステルの商品名)の反応物などの1官能性のメタクリル酸エステル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレートなどの2官能性のメタクリル酸エステル、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの3官能性のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-ヒドロオキシエチルアクリレート、2-ヒドロオキシプロピルアクリレート、アクリル酸とカージュラE-10の反応物などの1官能性のアクリル酸エステル、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートなどの2官能性のアクリル酸エステル、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの3官能性のアクリル酸エステル、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどの4官能性のアクリル酸エステル、ペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの6官能性のアクリル酸エステルなどが用いられ、これらの2種以上を組み合わせ使用できる。

【0014】

これら(B)重合性不飽和基を有する単量体の配合割合は、硬化速度と塗料の粘度、および塗膜の可とう性の点から前記の(A)成分50質量部に対して、1～50質量部の範囲が好ましく、20～50質量部の範囲がより好ましい。

【0015】

また、(B)重合性不飽和基を有する単量体の中で、重合性二重結合を3個以上有する単量体(B-1)と重合性二重結合が2個以下である単量体(B-2)を併用することが好ましい。その配合割合は、(B-1)成分/(B-2)成分が重量比で10/90～75/25の範囲であることが好ましい。この比が小さすぎると硬化物の強度が小さくなる傾向があり、この比が大きすぎると硬化物がもろくなる傾向がある。

【0016】

(C)成分である光重合開始剤は、増感剤と呼ばれるものも包含される。かかる光重合開始剤の具体例としては、アクリジン又は分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有

10

20

30

40

50

するアクリジン系化合物、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) 等の N, N' - テトラアルキル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1, 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノ - プロパノン - 1 等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、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 (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等の 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体、N - フェニルグリシン、N - フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、オニウム塩などが挙げられる。これらは 1 種類を単独で又は 2 種類以上を組み合わせて使用できる。これら (C) 光重合開始剤の配合割合は、硬化速度と造膜性、および塗膜の可とう性の点から前記の (A) 成分と (B) 成分の総量 100 質量部に対して 0.1 ~ 15 質量部が好ましく、0.1 ~ 10 質量部の範囲がより好ましい。この配合割合が 0.1 質量部未満であると、光硬化が不十分となる傾向にあり、15 質量部を超えると、得られる硬化物の特性 (深部硬化性、可とう性及び密着性等) が全般的に低下する傾向にある。

#### 【0017】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物には、好ましくは、(D) 成分としてチオール化合物が配合される。これを配合することにより、特に、光硬化性樹脂組成物の硬化に際し、硬化物の表面硬化性が優れる。(D) 成分 [チオール化合物] の具体例としては、チオール基を 2 個以上有する化合物であれば種々の化合物が使用できる。具体的には、単純なチオールの他に、チオグリコール酸誘導体及びメルカプトプロピオン酸誘導体等が挙げられる。単純なチオールとしては、o - , m - 又は p - キシレンジチオール等が挙げられる。チオグリコール酸誘導体としては、エチレングリコールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート等が挙げられる。メルカプトプロピオン酸誘導体としては、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート及びトリヒドロキシエチルトリイソシアヌール酸トリスチオプロピオネート等が挙げられる。

(D) 成分としては、チオール基を 2 個以上有する化合物が、硬化性に優れるため好ましい。

#### 【0018】

(D) 成分の配合量は、上記 (A) 成分と (B) 成分の総計 100 質量部に対して 5 ~ 20 質量部とすることが好ましく、5 ~ 15 質量部とすることが特に好ましい。(D) 成分が少なすぎると表面硬化性の改善効果が小さくなり、多すぎると硬化物がもろくなる傾向がある。

#### 【0019】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物に遮光性を付与するために、(E) 成分として遮光性を有するフィラーを配合することが好ましい。このフィラーの具体例としては、シリコーンレジンパウダー、シリコーンゴムパウダー、シリコーンゴムパウダーの表面をシリコーンレジンで被覆した複合パウダー、アルミナ、ジルコニア、セラミック微粉、タルク、マイカ、窒化ホウ素、カオリン、又は硫酸バリウム等を使用することができる。

#### 【0020】

遮光性の観点から、本発明に使用される (E) 成分としては平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  以下のものが好ましく、さらに平均粒子径が 5  $\mu\text{m}$  以下のものがより好ましい。平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  を超えると、遮光性が劣るようになる。なお、本明細書で記載する「平均粒子径」は、光散乱法による測定によって得られる値とする

(E)成分の配合割合は(A)成分と(B)成分の総量100質量部に対して1~50質量部、好ましくは1~20質量部配合することが好ましい。該配合割合が1質量部未満では遮光の効果が小さくなる傾向があり、50質量部を越えても取り立てて遮光性に更なる効果が見られず、また粘度が上昇し取り扱いが難しくなる傾向がある。

【0021】

硬化したこと又は硬化のための光が照射されたことを確認するために用いられる(F)成分であるロイコ化合物としては、例えばトリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、ロイコマラカイトグリーン、ロイコアニリン、ロイコメチルバイオレット等が挙げられる。かかる(F)ロイコ化合物の配合割合は(A)成分と(B)成分の総量100質量部に対して0.1~3.0質量部、好ましくは0.1~2.0質量部配合することが好ましい。該配合割合が0.1質量部未満では光硬化後の着色が薄くなり遮光の効果が小さく、3.0質量部を越えても取り立てて効果が見られない。

10

【0022】

本発明の光硬化性遮光塗料又は光漏洩防止剤は、前記の(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の各成分を配合することによって得られ、好ましくはさらに(F)成分が配合される。

【0023】

また、本発明に係る光硬化性樹脂組成物、光硬化性遮光塗料又は光漏洩防止剤には、必要に応じてカップリング剤、重合禁止剤、および着色剤などを添加することができる。

20

【0024】

カップリング剤としては、チタネート系カップリング剤およびシラン系カップリング剤があり、チタネート系カップリング剤は、少なくとも炭素数1~60のアルキレート基を有するチタネート系カップリング剤、アルキルホスファイト基を有するチタネート系カップリング剤、アルキルホスフェート基を有するチタネート系カップリング剤もしくはアルキルパイロホスフェート基を有するチタネート系カップリング剤等が挙げられる。具体的にはイソプロピルトリオステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネートなどが挙げられる。

30

【0025】

またシラン系カップリング剤は、アミノ系シランカップリング剤、ウレイド系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤、メタクリル系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤及びイソシアネート系シランカップリング剤等が挙げられる。具体的には、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-イソシアネートプロピルトリメトキシシランなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせで使用できる。

40

【0026】

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフ

50

エノール、ピロガロール等のキノン類、その他一般に使用されているものが用いられる。

【0027】

消泡剤としては例えば、シリコーン系オイル、フッ素系オイル、ポリカルボン酸系ポリマーなど一般に使用されているものが挙げられる。

【0028】

着色剤として、黒色染料〔例えば、OPLAS Black 833（オリエント化学工業株式会社製）〕を配合すると、光硬化性樹脂組成物に光を照射しても硬化が不十分になる可能性があるため、注意を要する。

【0029】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物、光硬化性遮光塗料又は光漏洩防止剤は、液晶表示パネル側面部にディスペンサー装置等で塗布され、それぞれの目的に応じて利用される。この際、樹脂組成物の硬化のためには、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を光源としたランプ方式およびLED方式のUV照射装置を用い、必要量の紫外線を照射し硬化させることができる。

10

【0030】

本発明に係る光硬化性樹脂組成物、光硬化性遮光塗料又は光漏洩防止剤は、LED光源により光照射することが好ましく適しており、特に、主に365nmの波長の光を照射することが好ましく適している。主に365nmの波長の光とは、365nmの単波長の光だけでなく、365nmを中心とする光であり、例えば、350nm～380nmの波長の光が、全体の光量の90%以上を占める光である。

20

【0031】

照射する光量は、配合（特に、光重合開始剤の種類及び量、充填材や染料の有無、使用する場合の充填材や染料の種類及び量など）を考慮して、十分に硬化する程度で決定されるが、例えば、光硬化性樹脂組成物、光硬化性遮光塗料又は光漏洩防止剤の厚さ300μm当たり、50～3000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲から適宜決定され、充填材や染料を含む場合は、光量を多い目にすることが好ましく、例えば、300mJ/cm<sup>2</sup>以上とされ、また、エネルギーコストや適度な硬化度を考慮すると1500mJ/cm<sup>2</sup>以下とされることが好ましい。

【0032】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。以下に示す実施例は、本発明を好適に説明する例示であって、なんら本発明を限定するものではない。

30

【実施例1】

【0033】

(A-1)成分としてTA37-248A（日立化成ポリマー株式会社製、ウレタンアクリレート樹脂、数平均分子量約1,800）35質量部、(A-2)成分としてUN-3320HA（根上工業株式会社製、ウレタンアクリレート樹脂、数平均分子量約1,000）25質量部（B-1）成分としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10質量部、(B-2)成分としてイソボルニルアクリレート30質量部、(C-1)成分として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン4質量部、(C-2)成分としてビス(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1.0質量部、(D)成分として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)10質量部、(E)成分としてKMP-605（信越化学工業株式会社製、シリコーン複合パウダー、平均粒子径2μm）8質量部、さらに(F)成分としてロイコクリスタルバイオレット1.0質量部、を混合し、60で加熱攪拌して光硬化性樹脂組成物（遮光塗料もしくは光漏洩防止材）を得た。

40

【実施例2】

【0034】

実施例1のTA37-248A 35質量部をTE-2000（日本曹達株式会社製、アクリル変性ポリブタジエン樹脂、数平均分子量：約1,000）35質量部に変えたこと以外は実施例1と同様にした。

50

## 【実施例 3】

## 【0035】

実施例 1 の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)10質量部を1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン10質量部に変えたこと以外は実施例 1 と同様にした。

## 【実施例 4】

## 【0036】

実施例 1 の KMP-605 20質量部を KMP-600(信越化学工業株式会社製、シリコン複合パウダー、平均粒子径5 $\mu$ m)8質量部に変えたこと以外は実施例 1 と同様にした。

10

## 【実施例 5】

## 【0037】

実施例 1 のロイコクリスタルバイオレット1.0質量部を3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン1.0質量部変えたこと以外は実施例 1 と同様にした。

## 【実施例 6】

## 【0038】

実施例 1 のロイコクリスタルバイオレット1.0質量部を加えないこと以外は実施例 1 と同様にした。

## 【実施例 7】

20

## 【0039】

実施例 1 の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)10質量部を加えないこと以外は実施例 1 と同様にした。

## 【実施例 8】

## 【0040】

実施例 1 の KMP-605 8質量部を加えないこと以外は実施例 1 と同様にした。

## 【実施例 9】

## 【0041】

実施例 1 の KMP-605 8質量部、ロイコクリスタルバイオレット1.0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)10質量部、を加えないこと以外は実施例 1 と同様にした。

30

## 【実施例 10】

## 【0042】

実施例 1 のロイコクリスタルバイオレット1.0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)10質量部、を加えないこと以外は実施例 1 と同様にした。

## 【実施例 11】

## 【0043】

実施例 1 の KMP-605 8質量部をトスパール1110(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、シリコンパウダー、平均粒子径11 $\mu$ m)8質量部に変えたこと以外は実施例 1 と同様にした。

40

## 【0044】

以上で得た光硬化性樹脂組成物について、深部硬化性、表面硬化性、色変化、および透過率について下記のようにして評価した。結果を、配合とともに表 1 に示す。

## 【0045】

〔深部硬化性〕

実施例 1 ~ 11 で得られた光硬化性樹脂組成物を深さが5mmの鋳型へ流し込み、これに紫外線照射装置(日本電池株式会社製、UV-0308)でバンドパスフィルターを使用し365nm付近以外の光を取り除いて波長365nmをピークとした光を、照射出力100mW/cm<sup>2</sup>で総照射量が500mJ/cm<sup>2</sup>になるように照射して、硬化物の厚

50



みをマイクロメータ（（株）ミットヨ製、MDC-MJ）で測定した。

【0046】

〔表面硬化性〕

実施例1～11で得られた光硬化性樹脂組成物をガラス板に300μm厚みになるように塗布し、得られた塗膜に紫外線照射装置（日本電池株式会社製、UV-0308）でバンドパスフィルターを使用し365nm付近以外の光を取り除いて波長365nmをピークとした光を、照射出力100mW/cm<sup>2</sup>で総照射量が500mJ/cm<sup>2</sup>になるように照射して試験片を作製し、塗膜表面のべたつきについて指触評価した。べたつきがないものを「○」、べたつきがあり塗料が指につくものを「×」として評価した。

【0047】

〔透過率〕

表面硬化性の評価と同様に、実施例1～11で得られた光硬化性樹脂組成物をガラス板に300μm厚みになるように塗布し、得られた塗膜に紫外線照射装置（日本電池株式会社製、UV-0308）でバンドパスフィルターを使用し365nm付近以外の光を取り除いて波長365nmをピークとした光を、照射出力100mW/cm<sup>2</sup>で総照射量が500mJ/cm<sup>2</sup>になるように照射して試験片を作製し、分光光度計（（株）日立ハイテクノロジー製、商品名「U-3310」）を用いて、400～700nmにおける平均光透過率を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

【表 1】

表 1 実施例の配合と特性

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
(A)	ウレタンアクリレート樹脂 (IA37-248A)	35	-	35	35	35	35	35	35	35	35
	ウレタンアクリレート樹脂 (UN-3320HA)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	アクリル変性ポリブタジエン	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	イソボルニルアクリレート	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(C)	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	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	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトエチレート)	10	10	-	10	10	-	10	-	-	10
(D)	1,3,5-トリス(3-メルカプトプロピルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
	シリコン複合パウダー平均粒径2μm (KMP005)	8	8	8	-	8	8	-	-	8	-
(E)	シリコン複合パウダー平均粒径5μm (KMP000)	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-
	シリコンパウダー平均粒径11μm (TXA <sup>®</sup> -II 1110)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
(F)	ロイコリスタルバイオレット	1	1	1	1	-	1	1	-	-	1
	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アミノニロフルオラン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(F1)	OPLAS Black 033	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	深部硬化性(μm)	500	510	500	500	510	700	500	580	500	590
	表面硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	平均透過性(遮蔽性)	0.4	0.5	0.5	0.5	0.8	0.4	0.4	41	0.8	2.2
特性											

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 徹也  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成株式会社内

審査官 中村 英司

(56)参考文献 国際公開第2012/090298(WO, A1)  
特開平05-202153(JP, A)  
国際公開第2010/071171(WO, A1)  
特開2007-055993(JP, A)  
特開2009-292950(JP, A)  
特開2006-099027(JP, A)  
特開2006-098899(JP, A)  
特開2000-169722(JP, A)  
特開2013-101330(JP, A)  
特開2001-337454(JP, A)  
特開2007-056218(JP, A)  
特開2011-208088(JP, A)  
特開2012-149228(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 290/00  
C08F 299/00