

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4702594号
(P4702594)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl.

G02F 1/1339 (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01)

F 1

G02F 1/1339 505
G09F 9/00 343Z

請求項の数 11 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-369197 (P2004-369197)
 (22) 出願日 平成16年12月21日 (2004.12.21)
 (65) 公開番号 特開2006-178053 (P2006-178053A)
 (43) 公開日 平成18年7月6日 (2006.7.6)
 審査請求日 平成19年11月7日 (2007.11.7)

(73) 特許権者 000002886
 D I C 株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 新井 久由
 千葉県佐倉市大崎台3-5-1-1-301
 (72) 発明者 桜井 宏子
 千葉県千葉市稲毛区小仲台1-4-1-2-812
 (72) 発明者 北澤 清一
 千葉県市原市西広4-4-3
 審査官 森江 健蔵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶パネルシール用光硬化性組成物及び液晶パネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量が1,000~50,000の(メタ)アクリル共重合体と、(メタ)アクリレートを含有する液晶パネルシール用光硬化性組成物であつて、前記(メタ)アクリル共重合体が(メタ)アクリロイル基を側鎖に有することを特徴とする液晶パネルシール用光硬化性組成物。

【請求項 2】

前記(メタ)アクリル共重合体の(メタ)アクリロイル基含有量が、(メタ)アクリル共重合体に対して0.1~4mmol/gである、請求項1記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

10

【請求項 3】

前記(メタ)アクリル共重合体を7~60質量%含有する、請求項1又は2に記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

【請求項 4】

前記(メタ)アクリレートが、組成物全量に対して(メタ)アクリロイル基を1.5~6.5mmol/g有する、請求項1~3のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

【請求項 5】

前記(メタ)アクリル共重合体が、(メタ)アクリル共重合体100質量%に対して脂環式構造を5~50質量%有し、且つ、前記(メタ)アクリレートが、(メタ)アクリレ-

20

ト 100 質量 % に対して脂環式構造を 20 質量 % 以下有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

【請求項 6】

前記(メタ)アクリレートが、ヒドロキシリル基またはカルボキシリル基含有量が組成物全量に対して 0.3 ~ 4.5 mmol/g である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

【請求項 7】

前記(メタ)アクリレートが、磷酸基含有量が組成物全量に対して 0.003 ~ 0.35 mmol/g である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

10

【請求項 8】

マレイミド化合物を組成物全量に対して 1 ~ 30 質量 % 含有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

【請求項 9】

熱ラジカル発生剤を組成物全量に対して 0.1 ~ 10 質量 % 含有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物の硬化物から成るメインシール部を有することを特徴とする液晶パネル。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物の硬化物から成る封止部を有することを特徴とする液晶パネル。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶パネルシール用組成物に関し、更に詳しくは、光硬化性の液晶パネルシール用組成物、及び該組成物を使用したシール部又は封止部を有する液晶パネル及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

一般に液晶パネルは、薄膜トランジスタ、画素電極、配向膜等を備える背面基板と、カラーフィルター、電極、配向膜等を備える前面基板とを対向させ、両基板間に液晶を封入して構成されている。そして、2枚の基板を接着させる目的でシール剤が使用されている。

【0003】

現在シール剤には、主にエポキシ系の熱硬化型樹脂が使用されているが、これは硬化完了までに約 30 分以上を要し、予め位置合わせした 2 枚の基板に横方向のずれが生じたりすることがある。又、最近液晶パネル製造方法の主流となりつつある液晶滴下工法(ODF 法)には、加熱途中で硬化中のシール剤の成分が液晶に溶解する問題があり、得られる液晶パネルの電圧保持率が下がってしまうことがある。

40

そのため最近は、硬化が速く、液晶滴下工法にも使用できるような、光硬化型樹脂を使用したシール剤の要望が高まっている。

【0004】

光硬化型樹脂にはカチオン硬化型とラジカル硬化型がある。しかしカチオン硬化型は、光照射時にイオンを発生する光カチオン開始剤を使用するため、該イオンが液晶に簡単に溶解するおそれがあり実用的ではない。

一方、ラジカル重合型は、光硬化時の硬化収縮が大きく、接着性に劣るといった問題がある。接着性を改善するために、例えば、分子内に磷酸基を有する光重合性モノマーを併用することが試みられている。(例えば特許文献 1 参照)。しかしこれは、基板界面での接着性は若干改善されるものの、硬化収縮の問題は解決できていないので、やはり界面剥離

50

離を引き起こすことがあった。

【0005】

また、光および熱によって硬化しうる樹脂組成物に、(メタ)アクリレートモノマーおよびそれと共に重合可能なモノマーを共重合して得られる軟化点温度が50～120の熱可塑性ポリマーを含有させた液晶封止用樹脂組成物も知られている(例えば特許文献2参照)。特に、熱可塑性ポリマーとして、微架橋構造を付与した架橋型のコア層のまわりに非架橋型のシェル層を設けた、コアシェル構造を有する略球状粒子を使用すると、液晶封止用樹脂組成物中で応力緩和剤として働くことが記載されている(0026参照)。しかし、該組成物は実質的に、アクリル酸エステル系の光硬化性樹脂とエポキシ系の熱硬化性樹脂との混合型であるため、熱硬化工程を必須とする。また、光硬化部は、充分な接着強度が得られないことがあった。そのため、光照射時に充分な接着強度が得られるシール剤が求められている。
10

【特許文献1】特開2004-233858号公報

【特許文献2】特開2004-126211号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、ガラスなどの液晶セル用基板への接着性に優れ、特に界面接着力と内部凝集力のバランスに優れた、光硬化のみでもシール剤として使用できる、ラジカル重合型の液晶パネルシール用光硬化性組成物を提供することにある。
20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、ラジカル重合型シール剤の界面剥離は、ラジカル重合後、架橋密度が平均して高すぎるか、又は、架橋密度に分布がある状態(架橋密度の高い部分と低い部分とがある状態)で、硬化収縮による内部応力が発生したときに生じると推定した。

例えば、特許文献1のような(メタ)アクリレートモノマーあるいはオリゴマーからなるシール剤用光硬化性組成物は、硬化後の架橋密度は平均して高い。従って硬化収縮による内部応力に対してひずみが生じやすいと考えられる。

また、特許文献2のように内部緩和剤として熱可塑性ポリマーを使用した場合は、内部応力は緩和される。しかし、硬化後の架橋密度は、ポリマーが偏在する箇所即ち架橋密度の低い部分と、硬化性モノマーが偏在する箇所即ち架橋密度の高い部分とか混在した、架橋密度に分布がある状態になっていると考えられる。従って、内部凝集力に部分的な偏りが生じ、少量の応力に対して凝集破壊する箇所がでてくると考えられる。
30

【0008】

本発明者らは、(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリロイル基を側鎖に有する特定の分子量の(メタ)アクリル共重合体とを併用することで、上記課題を解決した。

本発明で使用する(メタ)アクリル共重合体は、光硬化性基である(メタ)アクリロイル基を(ランダムに)有するので、光照射すると(メタ)アクリレートモノマーと、あまり高すぎない架橋密度でもって架橋構造を形成する。この時、分子量を特定の範囲とすることで、内部緩和と架橋密度のバランスをとることを可能にした。
40

また、(メタ)アクリル共重合体は(メタ)アクリレートモノマーとの混和性が良いため、硬化時の相分離は起こらずポリマーとモノマーとがそれぞれ偏在することもない。従って、架橋密度に分布が生じるのを極力抑えることができる。

このように、内部凝集力に偏りを生じる原因を極力抑えたので、全体の凝集力に優れつつ、界面剥離を生じることがない。

(メタ)アクリル共重合体は分子量の高い熱可塑性ポリマーであるので、内部緩和剤としても働き、硬化収縮による内部応力を緩和することもできる。

また、エポキシ系の熱硬化性樹脂を含まないので、光硬化のみでも十分な接着性を有するシール剤が得られる。

【0009】

10

20

30

40

50

即ち本発明は、数平均分子量が1,000～50,000の(メタ)アクリル共重合体と、(メタ)アクリレートを含有する液晶パネルシール用光硬化性組成物であって、前記(メタ)アクリル共重合体が(メタ)アクリロイル基を側鎖に有する液晶パネルシール用光硬化性組成物を提供する。

【0010】

また本発明は、上記記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物の硬化物から成るメインシール部を有する液晶パネルを提供する。

【0011】

また本発明は、上記記載の液晶パネルシール用光硬化性組成物の硬化物から成る封止部を有する液晶パネルを提供する。 10

【発明の効果】

【0012】

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物は、ガラスなどの液晶セル用基板への接着性に優れ、特に界面剥離に対して強い接着性が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

((メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル共重合体)

本発明で使用する(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル共重合体とは、モノ(メタ)アクリレートを主な重合成分とする(メタ)アクリル共重合体であって、該(メタ)アクリル共重合体が(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するものを称する。具体的には、モノ(メタ)アクリレートを主な重合成分とする(メタ)アクリル共重合体の主鎖部分に、(メタ)アクリロイル基をペンダントした、光硬化性を有する(メタ)アクリル共重合体である。 20

このような(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル共重合体を得る方法として、例えば、反応性基(A)を有する(メタ)アクリレートを必須重合成分として重合させた(メタ)アクリル共重合体(以下、(メタ)アクリル主鎖と略す)に、反応性基(A)と反応しうる反応性基(B)を有する(メタ)アクリレートを反応させる方法が挙げられる。

(メタ)アクリル共重合体の主鎖部分に(メタ)アクリロイル基をペンダントする方法としては、例えば、反応性基(A)を有する(メタ)アクリレートを必須重合成分として重合させた(メタ)アクリル共重合体(以下、(メタ)アクリル主鎖と略す)に、反応性基(A)と反応しうる反応性基(B)を有する(メタ)アクリレートを反応させる方法が挙げられる。 30

【0014】

例えば、反応性基(A)としてヒドロキシル基を用いた場合、反応性基(B)として、例えばイソシアネート基を用いれば良い。このような、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートは、例えば、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、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。また、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートは、例えば、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートなどが挙げられる。 40

【0015】

また、反応性基(A)としてカルボキシル基を用いた場合、反応性基(B)として、例えばグリシジル基を用いれば良い。このような、カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。また、グリシジル基を有する(メタ)アクリレートは、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0016】

以上に示した反応性基(A)及び反応性基(B)の組み合わせは一例に過ぎなく、例えば、

反応性基(A)がイソシアネート基で反応性基(B)がヒドロキシル基

反応性基(A)がグリシジル基で反応性基(B)がカルボキシル基
 反応性基(A)がグリシジル基で反応性基(B)がヒドロキシル基
 反応性基(A)がヒドロキシル基で反応性基(B)がカルボキシル基
 反応性基(A)がヒドロキシル基で反応性基(B)がグリシジル基
 等、公知の組み合わせを選択することができる。

【0017】

反応性基(A)を有する(メタ)アクリル主鎖の重合方法は、ラジカル重合によって行われる。ラジカル重合の形態に特に限定はなく、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等、公知の方法で重合させることができる。

【0018】

(数平均分子量)

本発明で使用する(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル共重合体の分子量は、数平均分子量(以下Mnと略す)に換算して1,000~50,000の範囲である。前記分子量が1,000より小さいと、硬化物の架橋密度が高くなりすぎてしまい、接着性に劣る傾向がある。また、前記分子量が50,000よりも大きいと、(メタ)アクリル共重合体のドメインが大きくなつて偏在化が生じ、内部凝集力に偏りが生じる傾向がある。中でも、2,000~40,000の範囲が好ましく、1,000~20,000の範囲がなお好ましく、3,000~10,000の範囲が最も好ましい。分子量は、重合の際、連鎖移動剤等を使用することで調節することができる。

【0019】

((メタ)アクリロイル基含有量)

本発明で使用する(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル共重合体は、該共重合体中の(メタ)アクリロイル基含有量が0.1~4mmol/gの範囲が好ましい。(メタ)アクリロイル基含有量が0.1mmol/g未満では、架橋密度が低くなりすぎて接着力が低下する傾向にあり、4mmol/gを越える量では、硬化収縮が大きくなりすぎるおそれがある。中でも0.2~3.5mmol/gが好ましく、0.25~3.0mmol/gが最も好ましい。

【0020】

(その他の重合成分)

(メタ)アクリル主鎖を構成する重合成分には、前述の反応性基(A)を有する(メタ)アクリレートを使用する以外は特に限定無く、公知慣用の重合性モノマーを使用することができる。中でも、重合成分として脂環式構造を有する重合性モノマーを使用すると、水蒸気バリア性にも優れたシール剤を得ることができ好ましい。

【0021】

(脂環式構造)

本発明において、脂環式構造とは、シクロアルカン又はシクロアルケン等の、炭素数が3以上、好ましくは10以下の飽和又は不飽和单環構造、および炭素数が3以上、好ましくは10以下の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素環の2つ以上好ましくは5つ以下が縮合した構造を指す。飽和又は不飽和单環構造としては例えば、シクロペタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ビシクロヘキサン環、ビシクロヘプタン環、ビシクロヘプテン環、ビシクロオクタン環、ビシクロオクテン環、ビシクロノナン環、ビシクロノネン環、ビシクロデカン環、ビシクロデセン環、ビシクロウンデカン環、ビシクロドデカン環、トリシクロノナン環、トリシクロノネン環、トリシクロデカン環、トリシクロデセン環、トリシクロウンデカン環、トリシクロドデカン環、トリシクロテトラデカン環、トリシクロペンタデカン環、トリシクロヘキサデカン環、アダマンタン環、キュバン環、メチル基等のアルキル置換基を有するトリメチルシクロヘキサン環(イソホロン環)、トリメチルビシクロヘプタン環(イソボルニル環)などが挙げられる。

【0022】

これらの中でも、ビシクロデカン環、アダマンタン環、トリシクロデカン環を有する(メタ)アクリレートを共重合させた(メタ)アクリル共重合体を含有する組成物からなる

10

20

30

40

50

硬化物は高い T_g を有するので、耐熱性に優れ、且つ、水蒸気バリア性にも優れるので、好ましい。

【0023】

脂環式構造を有する重合性モノマーとしては、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート(H O A H H 、共栄社化学)、シクロヘキシリックアクリレート(ビスコート # 155、大阪有機化学)、ジシクロペニタニルアクリレート(ファンクリル F A - 513 A、日立化成)、ジシクロペニテニルアクリレート(ファンクリル F A - 511 A、日立化成)、ジシクロペニテニルオキシエチルアクリレート(ファンクリル F A - 512 A、日立化成)、イソボニルアクリレート(アロニックス M - 156、東亞合成)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(ビスコート # 150、大阪有機化学)、ジシクロペニタニルメタクリレート(ファンクリル F A - 513 M、日立化成)、ジシクロペニテニルオキシエチルメタクリレート(ファンクリル F A - 512 M、日立化成)、イソボニルメタクリレート(S R - 423、化薬サートマー)、t-ブチルシクロヘキシリックメタクリレート(ブレンマー T B C H M A 、日本油脂)等の(メタ)アクリレートや、シクロヘキシリックニルエーテル(東京化成)、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル(R A P I - C U R E D V B 1 D 、 B A S F)等のビニルエーテルの他、ビニルシクロヘキサン(東京化成)、アリルシクロヘキシリップロピオネート(東京化成)、アリルシクロヘキサン(東京化成)、2-アリルシクロヘキサン(アクロス・オーガニック。インターナショナル)等が挙げられる。

【0024】

脂環式構造を有する重合性モノマーは、(メタ)アクリレート共重合体総量に対して脂環式構造が5~50質量%となるように設計することが好ましい。前記割合が5質量%未満では、本発明の組成物からなる硬化物の水蒸気バリア性を高める効果は殆ど認められず、また、50質量%を越えると、接着性が低下する傾向にある。

【0025】

重合成分として脂環式構造を有する重合性モノマーを使用するときは、(メタ)アクリレーとの相溶性を調節する目的で、ヒドロキシリル基、カルボキシリル基、あるいは磷酸基等を有する重合性モノマーと共に重合させるのが好ましい。具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリロイロキシエチルフタレート(アロニックス M 5400、東亞合成)、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシリルフタレート(H O A - M P E 、共栄社化学)、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート(H O A - H H 、共栄社化学)、2-アクリロイロキシプロピルフタレート(ビスコート # 2100、大阪有機化学)、2-ヒドロキシブチルアクリレート(ライトアクリレート H O B - A 、共栄社化学)、2-ヒドロキシリルアクリレート(B H E A 、日本触媒)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(H P A 、大阪有機化学)、ブタンジオールモノアクリレート、カプロラクトンアクリレート(S R - 495、化薬サートマー)、ジプロピレングリコールアクリレート(ニューフロンティア D P G A 、第一工業製薬)、ポリプロピレングリコールアクリレート(ブレンマー A P - 400 、 A P - 550 、 A P - 800 、日本油脂)、E O 变性コハク酸アクリレート(ライトエステル H O A M S 、共栄社化学)、-カルボキシリルアクリレート(C E A 、ダイセル U C B)、-カルボキシポリカブロラクトンモノアクリレート(アロニックス M 5300、東亞合成)、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート(ライトエステル G - 201 P 、共栄社化学)、2-ヒドロキシブチルメタクリレート(ライトエステル H O B 、共栄社化学)、2-ヒドロキシリルメタクリレート(ライトエステル H O 、共栄社化学)、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(ライトエステル C L 共栄社化学)、グリセロールメタクリレート(ブレンマー G L M - R 、日本油脂)、グリセロールポリメタクリレート(ブレンマー G D M 、日本油脂)、E O 变性リン酸メタクリレート(ライトエステル P - 1 M 、共栄社化学)、E O , P O 变性フタル酸メタクリレート(ライトエステル H O - M P P 、共栄社化学)、E O 变性フタル酸メタクリレート(ライトエステル H O - H H 、共栄社

10

20

30

40

50

化学)、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリテトレメチレングリコールメタクリレート、EO変性コハク酸メタクリレート(ライトエステルHO-MS、共栄社化学)等の(メタ)アクリレートや、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE、丸善石油化学)、ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE、丸善石油化学)、4-ビニル安息香酸などが挙げられる。

【0026】

その他の重合成分としては、例えば、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート等の(メタ)アクリレートや、スチレン、4-tert-ブトキシスチレン等のアルキルスチレン、クロロスチレン等のハロゲン化スチレン、4-エトキシスチレンや4-フェノキシスチレン等のオキシスチレンといったスチレン系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩化ビニル系モノマー、メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル系モノマー等が挙げられる。

【0027】

本発明で使用する(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル共重合体は、組成物100質量%に対して7~60質量%の範囲で使用することが好ましい。より大きい接着力を得るために、10~50質量%の範囲が特に好ましい。

【0028】

((メタ)アクリレート)

本発明で使用する(メタ)アクリレートとは、UV硬化の分野で一般的に使用されるような(メタ)アクリル基を有する公知慣用の化合物であれば特に限定はない。但し、過度の硬化収縮を避けるために、硬化収縮が大きいとされる、ジペンタエリスリトールペントおよびヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の(メタ)アクリレートは少量の使用にとどめておく方が好ましい。また、得られる硬化物のガラス転移点温度(以下Tgと略す)が高い(メタ)アクリレートを使用すると、耐熱性に優れるシール剤を得ることができより好ましい。

また、UV硬化の分野で「光重合性オリゴマー」と称される、主鎖構造にエステル結合を有し、少なくとも2つ以上の(メタ)アクリル基を有するポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン基を少なくとも一つ以上有するウレタン(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリンで変性して得られるエポキシ(メタ)アクリレート、エチルオキシド、プロピレンオキシド、環状ラクトンなどで変性された(メタ)アクリレート等も、本発明で使用する(メタ)アクリレートに含めるものとする。

【0029】

本発明で使用する(メタ)アクリレートの具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート(大阪有機化学社製の商品名「HEA」)、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート(大阪有機化学社製の商品名「HPA」)、グリセリンモノメタクリレート(日本油脂社製の商品名「ブレンマーGLM」)、アクロイルオキシエチルフタレート(共栄社油脂化学社製の商品名「HOA-MPE」)、アクロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート(共栄社油脂化学社製の商品名「HOA-HH」)、アクロイルオキシエチルフタレート(共栄社油脂化学社製の商品名「HOA-MPL」)ベンジル(メタ)アクリレート(大阪有機化学社製の商品名「ビスコート#160」)、カプロラクトンアクリレート(日本化薬社製の商品名「SR-495」)、シクロヘキシリクリレート(大阪有機化学社製の商品名「ビスコート#155」)、ジシクロペンテニルアクリレート(日立化成社製の商品名「ファンクリルFA513A」)、ジプロピレングリコールアクリレート(第一工業製薬社製の商品名「ニューフロンティアDPGA」)、イソボニルアクリレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM-156」)、ラウリルアクリレート(大阪有機化学社製の商品名「LA」)、ステアリルアクリレート(大阪有機化学社製の商品名「STA」)、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(共栄社油脂化学社製の商品名「130A」)、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM111」、「アロニックスM113」、「アロニッ

10

20

30

40

50

クスM117」)、ECH変性フェノキシアクリレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM5700」)、EO変性琥珀酸アクリレート(共栄社油脂化学社製の商品名「HOA-MS」)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(大阪有機化学社製の商品名「ビスコート#150」)、トリプロモフェニルアクリレート(第一工業製薬社製の商品名「ニューフロンティアBR-30」)、オクタフルオロベンチルアクリレート(大阪有機化学社製の商品名「ビスコート8F」)、イミドアクリレート(東亜合成社製の商品名「TO1428」、「TO1429」)等の、(メタ)アクリル基を1つ有する(メタ)アクリレート、

【0030】

ビス(アクリロイルエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM215」)、(PO変性ネオペンチルグリコールジアクリレート(三洋化成社製の商品名「NA305」)、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(大阪有機化学社製の商品名「ビスコート#230」)、ECH変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(ナガセ化成社製の商品名「DA-212」)、トリプロピレングリコールジアクリレート(大阪有機化学社製の商品名「ビスコート#310HP」)EO変性ビスフェノールAジアクリレート(日本油脂社製の商品名「ADPE-150」)、PO変性ビスフェノールAジアクリレート(日本油脂社製の商品名「ADBP-200」)、ECH変性ビスフェノールA型アクリレート(大日本インキ化学社製の商品名「DICLEUE8200」)、ECH変性フタル酸ジアクリレート(ナガセ化成社製の商品名「DA-721」)、ECH変性ヘキサヒドロフタル酸ジアクリレート(ナガセ化成社製の商品名「DA-722」)、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(ダイセルUCB社製の商品名「IRR214」)、ECH変性グリセロールトリアクリレート(ナガセ化成社製の商品名「DA-314」)、PO変性グリセロールトリアクリレート(ダイセルUCB社製の商品名「OTA480」)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM305」)、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM310」)、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM315」)、ジメチロールプロパンテトラアクリレート(東亜合成社製の商品名「アロニックスM408」)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製の商品名「カヤラッドDPHA」)、カブロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製の商品名「カヤラッドDPCA-30」、「カヤラッドDPCA-120」)等の、2つ以上の(メタ)アクリル基を有する(メタ)アクリレート

【0031】

フェノールノボラック型エポキシと(メタ)アクリル酸を反応させて得られるフェノールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート(大日本インキ化学工業社製の商品名「DICLEUE-8710」)、1,1-ジ(メタ)アクリロイルオキシメチルイソホロンジカルバミン酸ジエステル(共栄社油脂化学工業社製の商品名「UA101I」)、2-(1,1,1-トリ(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソホロンジカルバミン酸ジエステル(共栄社油脂化学工業社製の商品名「UA306I」)、1,6-ヘキサンジオール変性-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソホロンジカルバミン酸ジエステル(東亜合成社製の商品名「M1600」)、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと部分ポリエステルポリオールとイソホロンジイソシアネートとを作用させて得られる部分ポリエステル変性ウレタン(メタ)アクリレート(ダイセルUCB社製の商品名「EB4866」、「EB280/15IB」)等の、光重合性オリゴマー等が挙げられる。

【0032】

(メタ)アクリレートとして、環構造を有する(メタ)アクリレートを使用すると、得られるシール剤に水蒸気バリア性を付与することができより好ましい。また、環構造を有する(メタ)アクリレートはTgの高いものが多いので、耐熱性も付与することができる。環構造としては脂環式構造が好ましい。

10

20

30

40

50

脂環式構造を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリル共重合体の重合成分として例示した、脂環式構造を有する重合性モノマーや、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート(HOAH共栄社)、シクロヘキシリュウアクリレート(ビスコート#155大阪有機化学)、ジシクロペニタニルアクリレート(ファンクリルFA-513A日立化成)、ジシクロペニルテニルアクリレート(ファンクリルFA-511A日立化成)、ジシクロペニルオキシエチルアクリレート(ファンクリルFA-512A日立化成)、イソボニルアクリレート(アロニックスM-156)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(ビスコート#150大阪有機化学)、ジシクロペニルメタクリレート(ファンクリルFA-513M日立化成)、ジシクロペニルオキシエチルメタクリレート(ファンクリルFA-512M)、イソボニルメタクリレート(SR-423化薬サートマー)、t-ブチルシクロヘキシリュウメタクリレート(ブレンマーTBCHMA日本油脂)等、単官能(メタ)アクリレートの他、ジメチロールジシクロペニンジアクリレート(IRR214ダイセルUCB)、ECH変性ヘキサヒドロフタル酸ジアクリレート(デナコールアクリレートDA-722ナガセ化成)、トリシクロデカンジメタノールアクリレート(カヤラッドR-684日本化薬)等の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。10

中でも、脂環式構造及び一分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。これらの脂環式構造の割合は、(メタ)アクリレート層質量に対して20質量%以下であることが好ましい。脂環式構造の割合が高すぎると、基板に対する接着性が下がるおそれがある。20

【0033】

また、(メタ)アクリレートとして、ヒドロキシリル基、カルボキシリル基、及び/又は磷酸基を有すると、得られるシール剤はより高い接着性を有する。

(ヒドロキシリル基含有(メタ)アクリレート)

ヒドロキシリル基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシブチルアクリレート(ライトアクリレートHOB-A、共栄社化学)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(BHEA、日本触媒)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA、大阪有機化学)、ブタンジオールモノアクリレート、カブロラクトンアクリレート(SR-495、化薬サートマー)、ジプロピレングリコールアクリレート(ニューフロンティアDPGA、第一工業製薬)、ポリプロピレングリコールアクリレート(ブレンマーAP-400、AP-550、AP-800、日本油脂)、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート(ライトエステルG-201P、共栄社化学)、2-ヒドロキシブチルメタクリレート(ライトエステルHOB、共栄社化学)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(ライトエステルHOP、共栄社化学)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(ライトエステルHO、共栄社化学)、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(ライトエステルCL共栄社化学)、グリセロールメタクリレート(ブレンマーGLM-R、日本油脂)、グリセロールポリメタクリレート(ブレンマーGDM、日本油脂)、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート、ポリテトメチレングリコールメタクリレート等の(メタ)アクリレートや、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE、丸善石油化学)、ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE、丸善石油化学)などが挙げられる。3040

【0034】

(カルボキシリル基含有(メタ)アクリレート)

カルボキシリル基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリロイロキシエチルフタレート(アロニックスM5400、東亞合成)、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート(HOA-MPE、共栄社化学)、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート(HOA-HH、共栄社化学)、2-アクリロイロキシプロピルフタレート(ビスコート#2100、大阪有機化学)EO変性コハク酸アクリレート(ライトエステルHOAMS、共栄社化学)、-カルボキシエチルアクリレート(CEA、ダイセルUCB)、-カルボキシポリカブ50

ロラクトンモノアクリレート（アロニックスM5300、東亞合成）、EO、PO変性フタル酸メタクリレート（ライトエステルHO-MPP、共栄社化学）、EO変性フタル酸メタクリレート（ライトエステルHO-HH、共栄社化学）、EO変性コハク酸メタクリレート（ライトエステルHO-MS、共栄社化学）等の（メタ）アクリレートや、4-ビニル安息香酸などが挙げられる。

【0035】

（磷酸基含有（メタ）アクリレート）

磷酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、ビス-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、エポキシ変性磷酸アクリレート等、を挙げることが出来る。そのような磷酸基及び一分子中に少なくとも1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する光重合性化合物の市販品としては、例えば共栄社油脂化学工業社製の商品名「P-2M」、「P-1M」、第一工業製薬社製「S-23A」などが挙げられる。10

【0036】

ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート、又はカルボキシル基を有する（メタ）アクリレートは、ヒドロキシル基またはカルボキシル基含有量が組成物全量に対して0.3~4.5mmol/gの範囲で使用することが好ましい。該基含有量が0.3mmol/g未満では接着性の効果が得られにくいことがあり、4.5mmol/gを超えると電圧保持率の低下を起こすおそれがある。中でも、0.3~2mmol/gの範囲が好ましい。また、前記磷酸基を有する（メタ）アクリレートを併用する場合は0.3~1mmol/gの範囲であることが好ましい。20

【0037】

また、前記磷酸基を有する（メタ）アクリレートは、磷酸基含有量が組成物全量に対して0.003~0.35mmol/gの範囲で使用することが好ましい。磷酸基含有量が0.003mmol/g未満では接着性の効果が得られにくいことがあり、0.35mmol/gを超えると電圧保持率の低下を起こすおそれがある。中でも、0.003~0.20mmol/gが好ましい。

【0038】

本発明で使用する（メタ）アクリレートの総量は、組成物全量に対して（メタ）アクリロイル基を1.5~6.5mmolの範囲で使用することが好ましい。中でも1.6~5.5mmolが好ましく、1.8~4mmolがより好ましい。30

【0039】

（光重合開始剤）

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物は、必要に応じて慣用の光重合開始剤や光増感剤を使用することができる。光重合開始剤の代表的なものとしては、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系化合物；2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド系化合物；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2,4-ジメチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系化合物；ボリエーテル系マレイミドカルボン酸エステル化合物などが挙げられ、これらは併用して使用することもできる。中でも、チオキサントン系・アセトフェノン系の光重合開始剤が好ましい。光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等のアミン類が挙げられる。40

【0040】

光重合開始剤は、硬化性成分全量に対して、0.1~15質量%、好ましくは0.1~8質量%使用する。0.1質量%未満では、光重合開始剤の効果が得られにくく、8質量%を超えると、接着性が低下したり、電圧保持率の著しい低下をもたらす傾向がある。

【0041】

また、光重合開始能及び重合性能を有するマレイミド化合物を使用すると、電圧保持率50

の低下の原因となるような、光重合開始剤の光分解物あるいは未反応の光重合開始剤がシール部分に残存する事がないのでなお好ましい。この場合、該マレイミド化合物と、光重合開始剤を、電圧保持率などの低下をもたらさない範囲で併用することも勿論できる。

【0042】

(マレイミド化合物)

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物に使用するマレイミド化合物は、汎用のマレイミド化合物であれば特に限定はないが、中でも、縮合型脂環式構造を有するものはガラス転移温度(以下、 T_g と略す)が高く、水蒸気バリア性に優れるのでより望ましい。

このようなマレイミド化合物としては、例えば、特開2004-70297号公報に例示されているような縮合型脂環式構造を有するマレイミド化合物を使用することができる。

ここでの縮合型脂環式構造は、炭素数が3以上、好ましくは10以下の飽和脂肪族炭化水素環の2つ以上、好ましくは5つ以下が縮合した構造を指す。縮合型脂環式構造としては、例えば、ビシクロヘキサン環、ビシクロヘプタン環、ビシクロオクタン環、ビシクロノナン環、ビシクロデカン環、ビシクロウンデカン環、ビシクロドデカン環、トリシクロデカン環、トリシクロウンデカン環、トリシクロドデカン環、トリシクロテトラデカン環、トリシクロペンタデカン環、トリシクロヘキサデカン環、アダマンタン環、キュバン環などが挙げられる。これらの縮合型脂環式構造は、カルボキシリ基、スルホン酸基等の酸基を有しないもの、アミノ基、第4級アミノ基などの塩基性基を有しないものが好ましい。

【0043】

これらの中でも、ビシクロデカン環、アダマンタン環、トリシクロデカン環を有するマレイミド化合物を含有する組成物からなる硬化物は、高い T_g を有するので、耐熱性に優れ、且つ、水蒸気バリア性にも優れるので、好ましい。

【0044】

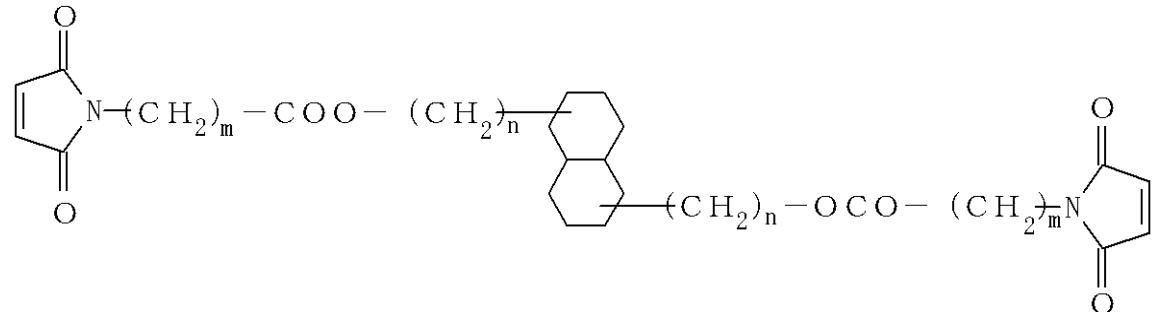
本発明で用いることのできる前記縮合型脂環式構造を有するマレイミド化合物における縮合型脂環式構造の割合は、20～70質量%の範囲が好ましい。前記割合を20質量%以上とすることによって、本発明の組成物からなる硬化物は、透湿度を低減、即ち水蒸気バリア性を高める。一方、前記割合が70質量%を越えると接着性を低下させる傾向にある。

【0045】

本発明で用いることのできる前記縮合型脂環式構造を有するマレイミドの具体例として、下記一般式(1)～(3)で表わされる化合物が挙げられる。

【0046】

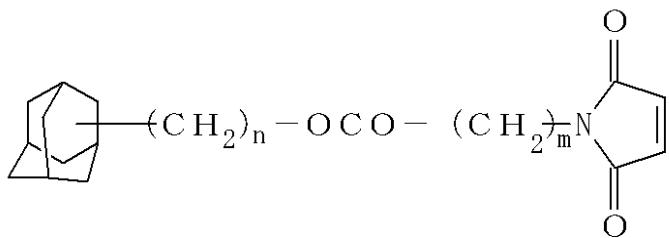
【化1】



(1)

【0047】

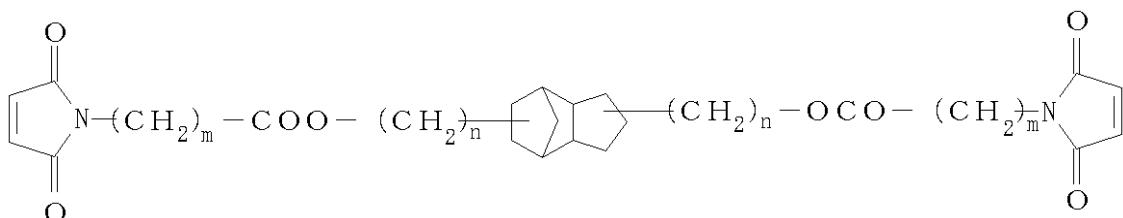
【化2】



10

【0048】

【化3】



20

【0049】

上記一般式(1)～(3)におけるmはそれぞれ独立して1～5の整数を、nはそれぞれ独立して0～4の整数を表わす。

【0050】

本発明で使用するマレイミド化合物は、全組成物量に対して1～30質量%の範囲で使用することが好ましく、中でも、1～25質量%が特に好ましい。該化合物が1%未満では、実用的な光量で硬化させることが難しく、30%を越える量では、シール剤の接着性が劣る傾向にある。

【0051】

(熱ラジカル発生剤)

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物は、光照射によって充分な接着強度を有するが、ブラックマトリックス下などの非露光部を加熱によって硬化させるために、熱ラジカル発生剤を併用することができる。熱ラジカル発生剤として、有機過酸化物の使用が好ましく、例えば、オクタノイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、m-トルイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド；ジ-n-プロピルペルオキシジカルボナート、ジイソプロピルペルオキシジカルボナート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカルボナート、ジ-(2-エトキシエチル)ペルオキシジカルボナートのようなペルオキシジカルボナート；tert-ブチルペルオキシソブチラート、tert-ブチルペルオキシビラート、tert-ブチルペルオキシオクタノアート、オクチルペルオキシオクタノアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、tert-ブチルペルオキシネオデカノアート、オクチルペルオキシネオデカノアート、tert-ブチルペルオキシラウラート、tert-ブチルペルオキシベンゾアートのようなペルオキシエステル；ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチル)ヘキシン-3のようなジアルキルペルオキシド；2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレラートのようなペルオキシケタール；メチルエ

30

40

50

チルケトンペルオキシドのようなケトンペルオキシド；p-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシドなど、各種の過酸化物が挙げられる。このような有機過酸化物は、1種を用いても2種以上を併用してもよく、また溶媒で希釈したり、粉体に吸着させて用いてもよい。

【0052】

熱ラジカル発生剤は、組成物全量に対して0.1～10質量%使用することが好ましい。前記割合が0.1質量%未満では、加熱時の硬化が不充分となる傾向があり、10質量%を超えると、電圧保持率を低下させる傾向にある。

【0053】

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物は、光照射時と、加熱時において、いずれもラジカル重合反応によって硬化することから、光硬化部と熱硬化部の接着性などをほぼ同一にすることができ、光熱併用型シール剤としても好適に用いることができる。光熱併用型シール剤は、光が届かないような細部まで完全に硬化させることができる。この時の熱は、液晶パネルのアニール工程時にかかる熱を利用することができる。既に光硬化させているので、熱によるずれやモノマー成分が液晶に溶解することはなく、電圧保持率の低下の心配はない。

【0054】

(添加剤)

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物には、その他、接着性や、電圧保持率を低下させない範囲で、アルミナ、シリカゲル、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムなど、公知慣用の添加剤を適宜添加することもできる。

【0055】

(液晶パネルの製造方法)

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物は、液晶パネルを作成するときのメインシール剤として、また、液晶パネルに液晶材料を注入した後、注入口を封止する封止剤として使用することができる。

【0056】

液晶パネルは、例えば、薄膜トランジスタ、画素電極、配向膜、カラーフィルター、電極等を備えた前面又は背面基板の、どちらか一方の基板面に本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物を塗布した後、もう一方の基板を貼りあわせ、該基板の基板面側、または該基板の側面から光を照射して、あるいは基板を加熱して、本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物を硬化させる。次に、得られた液晶セルに液晶を注入後、封止剤で注入口を封止することによって、液晶パネルを作成することができる。

【0057】

また、液晶パネルは、前記どちらか一方の基板面の外縁部に、額縁状に本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物を塗布し、この中に液晶を滴下した後、真空下で、もう一方の基板を貼り合わせてから光および熱硬化させる、いわゆる液晶滴下工法(ODF法)によっても作成することができる。

【0058】

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物を基板面に塗布するには、ディスペンサーを使用するか、あるいはスクリーン印刷法を用いればよい。その場合、線幅0.08～0.1mm、線高さ5～50μmに塗布するのが、一般的である。

【0059】

本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物を硬化させる為に使用する光は、紫外線又は可視光線が好ましく、中でも、300～400nmの波長の光が好ましい。光源としては、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を使用することができる。該光源の照度は、400W/m²以上であると、硬化が速く好ましい。照射する光量は、積算光量に換算して5000J/m²以上であれば良好に硬化させることができる。また、本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物は、空気雰囲気下においても良好な光硬化性を示すが、窒素などの不活性ガス雰囲気下で光硬化させると、少ない積算光量で硬化させることができ

10

20

30

40

50

できるので、より好ましい。

【0060】

また、熱ラジカル発生剤を含有した本発明の液晶パネルシール用光硬化性組成物を熱硬化させる為には、80～130の加熱を20分～2時間おこなうことが好ましい。特に、液晶滴下工法においては、光照射後に硬化不十分な箇所をさらに硬化させるために用いることができる。この加熱は、液晶パネルのアニール工程時の熱を同時に適用すると、生産プロセスが短縮でき、好ましい。

【実施例】

【0061】

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明する。実施例、比較例中の「部」は特に断りがない限り、「質量部」を示す。なお、評価は、水蒸気バリア性、接着性、電圧保持率について行った。評価方法は次のとおり行った。10

【0062】

<水蒸気バリア性試験>

水蒸気バリア性の評価は、JIS Z-0208に準じて行った。40、相対湿度90%の条件で、24時間でシール剤を透過した水分量($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$)を測定した。シール剤は、後述する液晶パネルシール用光硬化性組成物をアプリケータで厚さ約200 μm に基板上に塗布し、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を使用して $250\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線を200秒間照射したものを使用した。

【0063】

<接着性試験>

平均粒径が約9 μm の積水化学社製の球状スペーサ - 「ミクロパール SP-209」と、後述する液晶パネルシール用光硬化性組成物0.01～0.02gを、厚さ2.7mm、大きさ $76 \times 26\text{mm}$ の松浪ガラス工業社製のガラス板の中心に塗布し、上からもう1枚のガラス板を十字になるように重ねた。空気雰囲気下、ガラス板の上から、高圧水銀灯を使用して $50\text{mW}/\text{m}^2$ の紫外線を40秒照射し、液晶アニール温度である、120に60分加熱した後、接着面積が $0.2 \sim 0.4\text{cm}^2$ である評価サンプルを得た。貼り合わせた該評価サンプルのガラス板を、上下から10mm/分の速度で接着面に対して垂直に引っ張り、ガラス基板間の接着部が破壊されるのに要する力(N)を評価し、単位面積当りの力(N/cm²)の大小によって評価した。20

また、剥離形態が界面剥離によるものか、凝集破壊によるものかを、接着試験後のガラス基板の剥離跡を目視することにより評価した。30

【0064】

<電圧保持率試験・耐熱性試験用の液晶パネルの作成>

1. 液晶パネル作製1(光硬化)

EHC社製のITO付きガラス基板「RZ-B107N1N」1枚に、積水化学工業社製のスペーサ - 「ミクロパールSP209」の5%エタノール分散液を噴霧した。次にもう1枚のITO付きガラス基板に、後述する液晶パネルシール用光硬化性組成物を、それぞれディスペンサーを用いて、基板の外縁部に2箇所の液晶注入口が設けられるように約1mm幅で塗布した後、2枚のガラス基板を対向させて貼り合わせ、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を使用して $400\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線を100秒間、該シール剤部分に照射し、2穴セルを作製した。2穴セルに真空下で下記に示した組成から成るTFT(薄膜トランジスタ)駆動用液晶組成物を注入し、前記液晶組成物が紫外線に直接さらされないようにマスクした後、液晶パネル封止剤(スリーボンド社製の商品名「3026B」)で2穴を封止し、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を使用して $400\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線を100秒間再照射して、液晶パネルを作製した。40

【0065】

2. 液晶パネル作製2(光熱併用硬化)

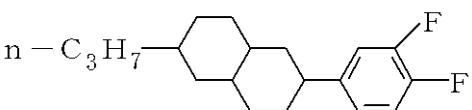
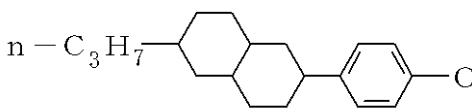
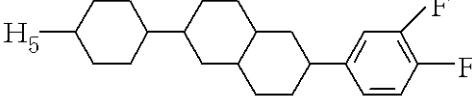
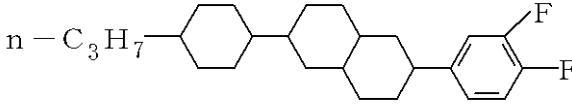
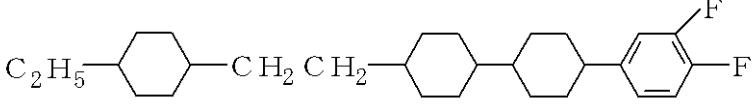
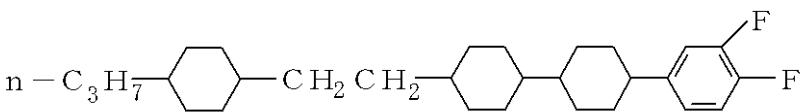
EHC社製のITO付きガラス基板「RZ-B107N1N」1枚に、積水化学工業社製のスペーサ - 「ミクロパールSP209」の5%エタノール分散液を噴霧した。次にも50

う1枚のITO付きガラス基板に、後述する液晶パネルシール用光硬化性組成物を、それぞれディスペンサーを用いて、基板の外縁部に2箇所の液晶注入口が設けられるように約1mm幅で塗布した後、2枚のガラス基板を対向させて貼り合わせ、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を使用して400W/m²の紫外線を100秒間、該シール剤部分に照射後、120の恒温乾燥機中に30分間静置し、2穴セルを作製した。2穴セルに真空下で下記に示した組成から成るTFT(薄膜トランジスタ)駆動用液晶組成物を注入し、前記液晶組成物が紫外線に直接さらされない様にマスクした後、液晶パネル封止剤(スリーボンド社製の商品名「3026B」)で2穴を封止し、窒素雰囲気下、高圧水銀灯を使用して400W/m²の紫外線を100秒間再照射して、液晶パネルを作製した。

【0066】

10

【化4】

	20 質量%	
	25 質量%	
	20 質量%	20
	20 質量%	
	7 質量%	
	8 質量%	30

TFT駆動用液晶組成物の組成

【0067】

上記TFT駆動用液晶組成物の物性

誘電率の異方性() : 5.30

比抵抗値 : 5.2 × 10⁻⁴ cm

【0068】

<電圧保持率試験>

40

前記方法で作成した液晶パネルを、80の恒温槽の中に1時間放置する前と放置した後の電圧保持率を測定した。

【0069】

電圧保持率は、80で液晶パネルに交流5Vの初期電圧を64マイクロ秒印加し、200ミリ秒のフレームタイム前後の電圧比に100を乗じた値を算出した。

【0070】

[合成例1]

(メタアクリロイル基を有するアクリル共重合体の合成1)

攪拌機及び温度計を備えた4つ口フラスコに、スチレン75部と2-ヒドロキシプロピルメタクリレート25部、溶剤としてトルエン100部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下で

50

80まで昇温し、重合開始剤としてパープチルZ（日本油脂社製）を4部加え、100で4時間、後110で8時間攪拌し、ラジカル重合を行った。次いで、反応溶液を40にし、メタアクリロイルオキシエチルイソシアネート（カレンズM O I、昭和電工製）を27部およびジブチルスズジラウレート触媒量添加して1時間攪拌後、60に昇温し、6時間攪拌した。反応物をエバポレータでトルエンを留去して、（共）重合体1を得た。数平均分子量は8340、分散度は2.35であった（GPC測定によるポリスチレン換算）。

また、該共重合体単位質量あたりの（メタ）アクリロイル基含有量は1.60mmol/gであった。

【0071】

10

[合成例2]

（メタアクリロイル基を有するアクリル共重合体の合成2）

攪拌機及び温度計を備えた4つ口フラスコに、ジシクロペニタニルアクリレート（ファンクリルFA-513A（日立化成社製））75部と2-ヒドロキシプロピルメタクリレート25部、溶剤としてトルエン1000部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下で75まで昇温し、重合開始剤としてパーへキシルPV（日本油脂社製）を15部加え、75で2時間、後110で4時間攪拌し、ラジカル重合を行った。次いで、反応溶液を70にし、メタアクリロイルオキシエチルイソシアネート（カレンズM O I、昭和電工製）を27部およびジブチルスズジラウレート触媒量添加して6時間攪拌した。反応物を、攪拌したヘキサンに滴下し、粉体状の（共）重合体2を得た。数平均分子量は3434、分散度は1.83であった（GPC測定によるポリスチレン換算）。

20

また、該共重合体単位質量あたりの（メタ）アクリロイル基含有量は0.93mmol/g、脂環構造部分の割合は40.6質量%であった。

【0072】

[合成例3]

（メタアクリロイル基を有するアクリル共重合体の合成3）

攪拌機及び温度計を備えた4つ口フラスコに、ジシクロペニタニルアクリレート（ファンクリルFA-513A（日立化成社製））75部と2-ヒドロキシプロピルメタクリレート25部、溶剤としてトルエン1000部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下で75まで昇温し、重合開始剤としてパーへキシルPV（日本油脂社製）を2部加え、75で2時間、後110で4時間攪拌し、ラジカル重合を行った。次いで、反応溶液を70にし、メタアクリロイルオキシエチルイソシアネート（カレンズM O I、昭和電工製）を13部およびジブチルスズジラウレート触媒量添加して6時間攪拌した。反応物を、攪拌したヘキサンに滴下し、粉体状の（共）重合体3を得た。数平均分子量は10100、分散度は2.10であった（GPC測定によるポリスチレン換算）。

30

また、該共重合体単位質量あたりの（メタ）アクリロイル基含有量は0.27mmol/g、脂環構造部分の割合は44.2質量%であった。

【0073】

[合成例4]

（メタアクリロイル基を有するアクリル共重合体の合成4）

40

攪拌機及び温度計を備えた4つ口フラスコに、ジシクロペニタニルアクリレート（ファンクリルFA-513A（日立化成社製））25部と2-ヒドロキシプロピルメタクリレート75部、溶剤としてトルエン1000部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下で75まで昇温し、重合開始剤としてパーへキシルPV（日本油脂社製）を1.5部加え、75で2時間、後110で4時間攪拌し、ラジカル重合を行った。次いで、反応溶液を70にし、メタアクリロイルオキシエチルイソシアネート（カレンズM O I、昭和電工製）を81部およびジブチルスズジラウレート触媒量添加して6時間攪拌した。反応物を、攪拌したヘキサンに滴下し、粉体状の（共）重合体4を得た。数平均分子量は12050、分散度は2.36であった（GPC測定によるポリスチレン換算）。

また、該共重合体単位質量あたりの（メタ）アクリロイル基含有量は2.79mmol/

50

g、脂環構造部分の割合は 8 . 6 4 質量 % であった。

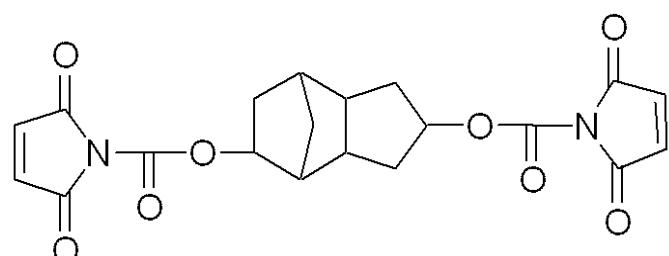
【0074】

[合成例 5] (トリシクロデカン構造を有するジマレイミドの合成)

攪拌機及び温度計を備えた 4 つ口フラスコに、マレイミド酢酸ブチルエステル（以下、M I A B と略す。）60 部と、丸善石油化学社製のビス・ヒドロキシ・トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2 , 6] デカン 27 部と、ヒドロキノン 0 . 12 部、ジオクチルチニオキシド 0 . 5 部を仕込み、減圧下 127 まで昇温し、生成するブタノールを留去しながらエステル交換反応を行った。反応物を同量のトルエンに希釈し、該トルエン溶液と同量の 7 . 5 質量 % 硫酸水溶液を用いて洗浄を 3 回繰り返した。硫酸マグネシウムで一晩乾燥後、エバポレータでトルエンを留去して、下記式 (4) で表わされるマレイミド化合物（分子式 = C₂₂H₂₂N₂O₈、分子量 = 442 . 42）を得た。この化合物の縮合型脂環式構造部分の分子式は C₁₀H₁₄（分子量 = 134 . 22）であるので、この化合物中の縮合型脂環式構造部分の割合は、30 . 3 質量 % であった。
10

【0075】

【化5】



10

20

(4)

【0076】

[比較合成例]

攪拌機及び温度計を備えた 4 つ口フラスコに、メチルメタクリレート 7 部と 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 3 部、溶剤としてトルエン 100 部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下で 95 まで昇温し、V - 59（和光純薬）1 部を加え、95 で 2 時間、後 110 で 4 時間攪拌し、ラジカル重合を行った。反応物をワコーゲル C - 200 のカラムに通し、モレキュラーシーブで一晩乾燥後、エバポレータでトルエンを留去して、(共)重合体 5 を得た。数平均分子量は 1779、分散度は 1 . 73 であった (GPC 測定によるポリスチレン換算)。
30

【0077】

[実施例 1]

合成例 1 で得た (共) 重合体 1 を 30 部、
ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート (FA - 512A 日立化成) 20 部、
ジシクロペンテニルアクリレート (FA - 511A 日立化成) 10 部、
EO 变性ビスフェノール F ジアクリレート 20 部、
2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 8 部、
2 - アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート (HOAHH 共栄社) 7 部、
ベンジルジメチルケタール (イルガキュア 651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ)
3 部、
t - プチルパーオキシベンゾエート (パープチル Z、日本油脂) 2 部および
フィラーとしてシリカ 5 部を
80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

(シール剤全量に対する共重合体の含有率： 28 . 6 質量 %、(メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量： 2 . 80 mmol / g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量： 0 . 53 mmol / g、(メタ)アクリレートが有するカルボキシル基の含有量： 0 . 25 mmol / g、(メタ)アクリレートが有する脂環構造の含有率： 29 . 6 質量 % 表 3 に該値をまとめて記載した)
40
50

前記液晶パネル作製 2 の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 8 】

[実施例 2]

合成例 1 で得た（共）重合体 1 を 15 部、

ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート（F A - 512A 日立化成）30 部、

E O 变性ビスフェノール F ジアクリレート（アロニックス M - 208 東亞合成）30 部、

E O 变性リン酸ジメタクリレート（P - 2M、日本化薬）5 部、

2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 5 部、

2 - アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート（H O A H H 共栄社）5 部、

ベンジルジメチルケタール（イルガキュア 651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）

6 部、

t - プチルパーオキシベンゾエート（パープチル Z、日本油脂）2 部および

フィラーとしてシリカ 5 部を

80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

（シール剤全量に対する共重合体の含有率：14.6 質量%、（メタ）アクリレートが有する（メタ）アクリロイル基の含有量：3.19 mmol / g、（メタ）アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.34 mmol / g、（メタ）アクリレートが有するカルボキシル基の含有量：0.18 mmol / g、（メタ）アクリレートが有するリン酸基の含有量は 0.15 mmol / g、（メタ）アクリレートが有する脂環構造の含有率：

23.3 質量% 表 3 に該値をまとめて記載した）

前記液晶パネル作製 2 の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 9 】

[実施例 3]

合成例 2 で得た（共）重合体 2 を 30 部、

E O 变性ビスフェノール F ジアクリレート（アロニックス M - 208 東亞合成）35 部、

E O 变性リン酸ジメタクリレート（P - 2M、日本化薬）5 部、

2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 5 部、

合成例 5 で得たマレイミド化合物を 15 部、

ジメチロールジシクロペンタンジアクリレート（I R R 214 ダイセル U C B ）5 部

t - プチルパーオキシベンゾエート（パープチル Z、日本油脂）2 部および

フィラーとしてシリカ 5 部を

80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

（シール剤全量に対する共重合体の含有率：29.4 質量%、（メタ）アクリレートが有する（メタ）アクリロイル基の含有量：2.37 mmol / g、（メタ）アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.34 mmol / g、（メタ）アクリレートが有するリン酸基の含有量：0.15 mmol / g、（メタ）アクリレートが有する脂環構造の含有率：10.0 質量% 表 3 に該値をまとめて記載した）

前記液晶パネル作製 2 の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表 1 に示した。

【 0 0 8 0 】

[実施例 4]

合成例 2 で得た（共）重合体 2 を 20 部、

ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート（F A - 512A 日立化成）15 部、

E O 变性ビスフェノール F ジアクリレート（アロニックス M - 208 東亞合成）40 部、

E O 变性リン酸ジメタクリレート（P - 2M、日本化薬）5 部、

2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 5 部、

合成例 5 で得たマレイミド化合物を 10 部、

t - プチルパーオキシベンゾエート（パープチル Z、日本油脂）2 部および

10

20

30

40

50

フィラーとしてシリカ 5 部を

80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

(シール剤全量に対する共重合体の含有率：19.6 質量%、(メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量：2.85 mmol/g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.34 mmol/g、(メタ)アクリレートが有するリン酸基の含有量：0.15 mmol/g、(メタ)アクリレートが有する脂環構造の含有率：14.5 質量% 表3に該値をまとめて記載した)

前記液晶パネル作製2の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表1に示した。

【0081】

10

[実施例5]

合成例3で得た(共)重合体3を25部、

E0変性ビスフェノールFジアクリレート(アロニックスM-208東亞合成)25部、

E0変性リン酸ジメタクリレート(P-2M、日本化薬)5部、

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート15部、

合成例5で得たマレイミド化合物を15部、

ジメチロールジシクロペニタンジアクリレート(IRR214ダイセルUCB)20部を
80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

(シール剤全量に対する共重合体の含有率：25 質量%、(メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量：3.35 mmol/g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.69 mmol/g、(メタ)アクリレートが有するリン酸基の含有量：0.16 mmol/g、(メタ)アクリレートが有する脂環構造の含有率：17.6 質量% 表3に該値をまとめて記載した))

20

前記液晶パネル作製1の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表1に示した。

【0082】

[実施例6]

合成例4で得た(共)重合体4を25部、

E0変性ビスフェノールFジアクリレート(アロニックスM-208東亞合成)25部、

E0変性リン酸ジメタクリレート(P-2M、日本化薬)5部、

30

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート15部、

合成例5で得たマレイミド化合物を15部、

ジメチロールジシクロペニタンジアクリレート(IRR214ダイセルUCB)20部を
80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

(シール剤全量に対する共重合体の含有率：25 質量%、(メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量：3.35 mmol/g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.69 mmol/g、(メタ)アクリレートが有するリン酸基の含有量：0.16 mmol/g、(メタ)アクリレートが有する脂環構造の含有率：17.6 質量% 表3に該値をまとめて記載した)

前記液晶パネル作製1の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表1に示した。

40

【0083】

[比較例1]

ジメチロールジシクロペニタンジアクリレート(IRR214ダイセルUCB)10部

ジシクロペニテニルオキシエチルアクリレート(FA-512A日立化成)20部、

ジシクロペニテニルアクリレート(FA-511A日立化成)10部、

E0変性ビスフェノールFジアクリレート(アロニックスM-208東亞合成)40部、

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート8部、

2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート(HOAH共栄社)7部、

ベンジルジメチルケタール(イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ)

50

3部、

t - プチルパーオキシベンゾエート（パープチルZ、日本油脂）2部および
フィラーとしてシリカ5部を

80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

((メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量：4.21mmol/g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.53mmol/g、(メタ)アクリレートが有するカルボキシル基の含有量：0.25mmol/g、(メタ)アクリレートが有する脂環構造の含有率：24.9質量% 表4に該値をまとめて記載した)

前記液晶パネル作製2の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表2に示した。 10

【0084】

[比較例2]

分岐型ウレタンアクリレート（数平均分子量6100、(メタ)アクリレート含有量1.3mmol/g）30部、

ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート（FA-512A日立化成）20部、

ジシクロペンテニルアクリレート（FA-511A日立化成）10部、

E0変性ビスフェノールFジアクリレート（アロニックスM-208東亞合成）20部、

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート8部、

2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート（HOAHH共栄社）7部、 20

ベンジルジメチルケタール（イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）3部、

t - プチルパーオキシベンゾエート（パープチルZ、日本油脂）2部および
フィラーとしてシリカ5部を

80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

(シール剤全量に対する共重合体の含有量：28.6質量%、(メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量：2.80mmol/g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.53mmol/g、(メタ)アクリレートが有するカルボキシル基の含有量：0.25mmol/g、(メタ)アクリレートが有する脂環構造の含有率：29.6質量% 表4に該値をまとめて記載した) 30

前記液晶パネル作製2の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表2に示した。

【0085】

[比較例3]

比較合成例で得た(共)重合体5を30部、

ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート（FA-512A日立化成）20部、

ジシクロペンテニルアクリレート（FA-511A日立化成）10部、

E0変性ビスフェノールFジアクリレート（アロニックスM-208東亞合成）20部、

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート8部、

2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタレート（HOAHH共栄社）7部、 40

ベンジルジメチルケタール（イルガキュア651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）3部、

t - プチルパーオキシベンゾエート（パープチルZ、日本油脂）2部および
フィラーとしてシリカ5部を

80 で攪拌、脱泡し、液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

(シール剤全量に対する共重合体の含有率：28.6質量%、(メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量：2.80mmol/g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量：0.53mmol/g、(メタ)アクリレートが有するカルボキシル基の含有量：0.25mmol/g、(メタ)アクリレートが有する脂環構造の含有率：29.6質量% 表4に該値をまとめて記載した) 50

前記液晶パネル作製2の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表2に示した。

【0086】

【比較例4】

ビスフェノールAエポキシアクリレート95部、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンとアクリル酸の反応物(日本化薬製、DPCA-60、6官能)5質量部、3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾール(旭電化工業製、アデカオプトマーN-1414)1.8質量部、エチレンオキサイド変性リン酸ジメタアクリレート(日本化薬製、KAYAMER PM-2)1質量部を90で加熱溶解した。更に炭酸カルシウム(宇部マテリアル製、CS-3NA、平均粒径0.5μm)3.5質量部、タルク(巴工業製、HTPultra5C、平均粒径0.5μm)7質量部を添加して3本ロールにより混練して液晶パネルシール用光硬化性組成物を得た。

((メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリロイル基の含有量:3.80mmol/g、(メタ)アクリレートが有するヒドロキシル基の含有量:3.49mmol/g、(メタ)アクリレートが有するリン酸基の含有量:0.03mmol/g 表4に該値をまとめて記載した)。

前記液晶パネル作製1の方法で液晶パネルを作製するとともに、前記評価方法に従い評価して、その結果を表2に示した。

【0087】

20

この結果、実施例1~6は比較例に比べ、接着性に優れていた。また、比較例1~4の剥離形態は、界面剥離および凝集破壊のどちらか一方のみが起こっているのに対し、実施例1~6では、界面剥離と凝集破壊が混在し、バランスの良い接着が行われていることが示された。

【0088】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
接着強度	N/cm ²	600	600	650	700	600	550
VHR	%	92.9	91.1	89.4	90.0	92.9	93.5
透湿度	g/m ² day	12	11	10	9	9	12
剥離形態		界面剥離・ 凝集破壊	界面剥離・ 凝集破壊	界面剥離・ 凝集破壊	界面剥離・ 凝集破壊	界面剥離・ 凝集破壊	界面剥離・ 凝集破壊

30

【0089】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
接着強度	N/cm ²	120	400	50	350
VHR	%	85.2	83.3	91.6	83.0
透湿度	g/m ² day	10	25	17	8
剥離形態		界面剥離	界面剥離	凝集破壊	界面剥離

40

【0090】

【表3】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
共重合体	数平均分子量	8340	8340	3434	3434	10100	12050
	(メタ)アクリロイル基含有量(mmol/g)	1.6	1.6	0.93	0.93	0.27	2.79
	脂環構造含有率(質量%)	—	—	40.6	40.6	44.2	8.64
	シール剤に対する含有率(質量%)	28.6	14.6	29.4	19.6	25	25
(メタ)アクリレート	(メタ)アクリロイル基含有量(mmol/g)	2.80	3.19	2.37	2.85	3.35	3.35
	ヒドロキシル基含有量(mmol/g)	0.53	0.34	0.34	0.34	0.69	0.69
	カルボキシル基含有量(mmol/g)	0.25	0.18	—	—	—	—
	リン酸基含有量(mmol/g)	—	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16
	脂環構造含有率(質量%)	29.6	23.3	10.0	14.5	17.6	17.6

10

【0091】

【表4】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
共重合体	数平均分子量	—	6100	1779	—
	(メタ)アクリロイル基含有量(mmol/g)	—	1.30	—	—
	脂環構造含有率(質量%)	—	—	—	—
	シール剤に対する含有率(質量%)	—	28.6	28.6	—
(メタ)アクリレート	(メタ)アクリロイル基含有量(mmol/g)	4.21	2.80	2.80	3.80
	ヒドロキシル基含有量(mmol/g)	0.53	0.53	0.53	3.49
	カルボキシル基含有量(mmol/g)	0.25	0.25	0.25	—
	リン酸基含有量(mmol/g)	—	—	—	0.03
	脂環構造含有率(質量%)	24.9	29.6	29.6	—

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-34708(JP,A)
特開2003-21839(JP,A)
国際公開第2005/76060(WO,A1)
特開2005-148357(JP,A)
特開2004-285271(JP,A)
特開2002-341531(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1339
C08F 290/00
C09J 123/00