

(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
2010年9月30日(30.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/110049 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) C08L 83/12 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
C08G 59/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053861
- (22) 国際出願日: 2010年3月9日(09.03.2010)
- (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 2009-071733 2009年3月24日(24.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C 株式会社(DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58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): 武田 博之(TAKEDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野通洋(KONO, Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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))

(54) Title: PHOTOCURABLE COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL SEAL, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL

(54) 発明の名称: 液晶表示パネルシール用光硬化性組成物及び液晶表示パネル

(57) Abstract: Disclosed is a photocurable composition for a liquid crystal display panel seal, which is characterized by containing a nonionic surfactant having an HLB value of 10 or more in an amount of 0.1 to 4% by mass relative to the total solid content of the photocurable composition. The nonionic surfactant is preferably an alkylene oxide-modified polydimethyl siloxane. The photocurable composition has excellent electrical properties and excellent adhesiveness, particularly excellent adhesiveness to a liquid crystal cell substrate that comprises a material composed of a plastic and having an SiO_x, SiN_x or ITO electrode on the surface thereof.

(57) 要約: HLB値が10以上であるノニオン系界面活性剤を光硬化性組成物固形分全量に対し0.1～4質量%含むことを特徴とする液晶表示パネルシール用光硬化性組成物。前記ノニオン系界面活性剤は、アルキレンオキシド変性ポリジメチルシロキサンであることが好ましい。優れた電気特性と接着性を有し、特にプラスチックを材質とし、SiO_x、SiN_x、ITO電極を表面とする基材を有する液晶セル用基板に対し、優れた接着性を有する。



WO 2010/110049 A1

明 細 書

発明の名称：

液晶表示パネルシール用光硬化性組成物及び液晶表示パネル

技術分野

- [0001] 本発明は液晶表示パネルシール用光硬化性組成物に関し、更に詳しくは、光カチオン硬化性の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物に関する。

背景技術

- [0002] 一般に液晶表示パネルは、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] 近年、液晶表示パネルの薄膜化や軽量化、あるいはフレキシブル性付与を目的として、前面基板、あるいは前背面基板両方の材質を従来のガラスからプラスチックへ置き換えることが検討されている。しかし、従来使用されているシール剤はガラス用として開発されたものが殆どであり、そのまま転用することが困難であった。エポキシ系の熱硬化型樹脂を主成分とした熱硬化型シール剤を用いた場合には、150度で硬化させる場合が多いが、上下基板の温度差、あるいは熱膨張係数の異なる基板同士を貼り合わせた場合には、室温までパネルを冷却した際に液晶表示パネルが撓んでしまうといった問題があった。これを避ける目的で、エポキシ樹脂に、シリカ等の無機固体酸やサリチル酸等の有機酸等の硬化触媒を添加し、40℃以下の低温度で硬化反応を行う方法も試みられている（例えば特許文献1参照）が、硬化に長時間かかり実用的ではない。
- [0004] 一方、アクリレート等を主成分とする光硬化性シール剤（例えば、特許文献2参照）は、硬化に熱を必要とせず、短時間での硬化が可能であることから、プラスチック基板向きである。しかしアクリレートは硬化収縮が大きい為接着性が弱く、簡単な衝撃等により剥がれてしまう場合があり、実用上問

題があった。また、光硬化性成分と熱硬化成分とを併用し、最初に光硬化で半硬化させた後、加熱（大抵はアニール時の加熱を利用する）により完全硬化を行う光熱硬化型シール剤も知られているが（例えば特許文献3～6）やはり、プラスチック基板に対する接着性が弱く、実用上問題があった。

一方、エポキシ等を主成分とする光カチオン硬化性と光ラジカル硬化性を有するアクリレート等を併用する光2元硬化系を有する光硬化性シール剤（例えば 特許文献7 参照）は、硬化に熱を必要とせず、短時間での硬化が可能であるばかりでなく、光開環反応を利用することで、有機保護層と SiO_x への接着性が大幅に改善することができる。しかしながら SiN_x やITO電極基材表面への接着性には弱く、使用出来る基材が制限される問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平11-153800号公報
特許文献2：特開2005-171135号公報
特許文献3：特開平5-295087号公報
特許文献4：特開2005-18022号公報
特許文献5：特開2006-23582号公報
特許文献6：特開平3-188186号公報
特許文献7：特開2008-96575号公報

発明の概要

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、優れた電気特性と接着性を有し、特にプラスチックを材質とし、 SiO_x 、 SiN_x 、ITO電極を接着表面とする基材を有する液晶セル用基板に対し、優れた接着性を有する液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、液晶表示パネルシール用光硬化性組成物にノニオン系界面活性剤を少量添加することで、上記課題を解決した。

界面活性剤は表面張力低下能を有することから、主に湿潤性、浸透性、展着性、泡安定性、流動性、レベリング性、消泡性、乳化性、分散性、撥水撥油性を付与したり、向上させたりする目的で使用される添加剤である。本発明者らは、特定の界面活性剤が、液晶シール剤の接着性を増強させることが出来、且つ電圧保持率は低下させないことを見出した。

[0008] 即ち、本発明は、HLB値が10以上であるノニオン系界面活性剤を光硬化性組成物固形分全量に対し0.1～4質量%含む液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を提供する。

[0009] また本発明は、前記記載の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を用いる液晶表示パネルを提供する。

発明の効果

[0010] 本発明により、優れた電気特性と接着性を有し、特にプラスチックを材質とし、 SiO_x 、 SiN_x 、ITO電極を接着表面とする基材を有する液晶セル用基板に対し、優れた接着性を有する、液晶表示パネルシール用光硬化性組成物が得られる。

発明を実施するための形態

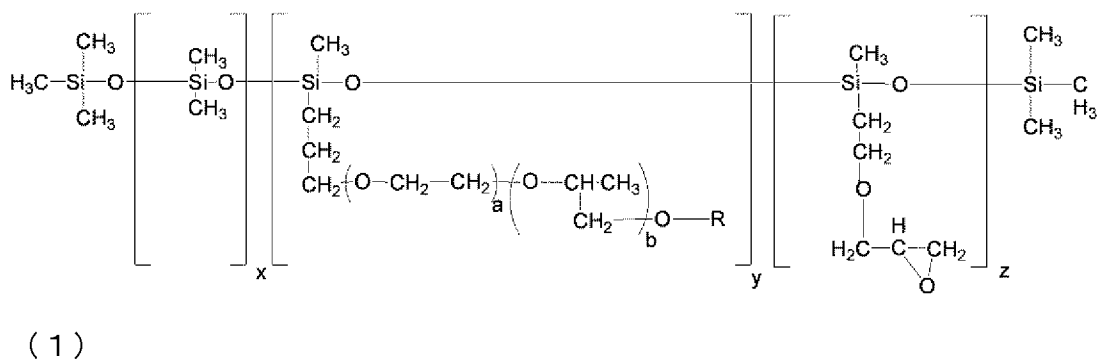
[0011] (ノニオン系界面活性剤)

本発明で使用するノニオン系界面活性剤としては、例えば、高級アルコール、高級アミン、高級脂肪酸、あるいはシリコーン主鎖にアルキレンオキシドが付加したものを使用することができる。具体的には、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン・プロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンステロール、ポリオキシエチレン水素添加ステロール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチ

レンソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸等が好ましく、更に好ましくは、アルキレンオキシド変性ポリジメチルシロキサン等のアルキレンオキシド変性シリコーン系界面活性剤が接着性の増強作用に優れ且つ電圧保持率を低下させないことから好ましい。

具体的には、シリコーン主鎖にアルキレンオキシドが付加した一般式（１）で表されるシリコーン系界面活性剤が少量添加でも特に優れた接着性を付与できる点からより好ましい。

[0012] [化1]



[0013] 前記一般式（１）において、Rは水素原子、ブチル基又はアセチル基を表し、x、y、z、a及びbは繰り返し単位の整数を表しxは $0 \leq x \leq 50$ でありyは $1 \leq y \leq 10$ でありzは $0 \leq z \leq 10$ でありaは $1 \leq a \leq 200$ でありbは $0 \leq b \leq 100$ である。

[0014] 中でも、前記一般式（１）におけるエチレンオキシド鎖の繰り返し単位数であるaが、 $a \leq 100$ であることがより好ましい。 $a \leq 100$ とすることで、前記一般式（１）で表されるノニオン界面活性剤の中に疎水性部分と親水性部分が適度に混在することになるので、密着性発現しやすい傾向にある。

[0015] 前記ノニオン性界面活性剤はエポキシ基を有していてもよい。エポキシ基を有することで、光カチオン硬化によって、硬化性組成物の構造に取り込まれ、密着性に有利に働くのでより好ましい。

[0016] 前記ノニオン系界面活性剤は市販品を使用することができ、例えば日光ケミカルズ社製の「BT」シリーズ、三洋化成社製の「ノニポール」シリーズ

、竹本油脂社製の「Dー」「Pー」シリーズ、エアープロダクツ社製の「サーフィノール」シリーズ、日信化学社製の「オルフィン」シリーズ、日本エマルジョン社製の「EMAL EX D A P E」シリーズ、東レダウコーニング社製や信越化学社製等のポリエーテル変性シリコーン等が使用できる。

[0017] 本発明においては、前記ノニオン系界面活性剤のHLB値が10以上である。中でも11～14であることが最も好ましい。HLB値が10を下回ると、SiO_x、ITO、SiN_x表面への密着性が失われやすく、一方HLB値が15を越えると電気特性への悪影響が出やすく好ましくない。

なおHLB値は界面活性剤の親水性、親油性を表す指標として用いられるものであって、計算方法がいくつか提案されており、例えば、ノニオン系界面活性剤HLB値は下記式、

[0018] [数1]

$$HLB = \left[\left\{ \left(\text{エチレンオキシド鎖の分子量} \right) / \left(\text{界面活性剤の分子量} \right) \right\} \times 100 \right] \div 5$$

[0019] で定義することが出来る。

[0020] 前記ノニオン系界面活性剤は、本発明の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物（以下、「シール用光硬化性組成物」と略す場合がある）にごく少量添加することで、SiO_x、SiN_xやITO電極を接着表面とする基材に対して発揮するので、これらの部材を具備したプラスチック液晶セル用基板を良好に接着させることができる。より接着力を高めるために、添加量は、本発明のシール用光硬化性組成物の固形分全量に対し0.1～4.0質量%の範囲であることが好ましく、0.1～2.0質量%が最も好ましい。添加量が多すぎると液晶への溶出が生じ、電圧保持率の低下を招く等電気特性に影響がでるため好ましくない。

[0021] （液晶表示パネルシール用光硬化性組成物）

本発明の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物の硬化形態は、ラジカル光硬化系、カチオン光硬化系、あるいはこれらを併用させたもののいずれでも構わないが、カチオン光硬化系あるいはラジカル光硬化系とカチオン光硬化系とを併用させたものが、光速硬化性とSiO_x、SiN_xやITOを表

面に有する基板に対する密着性とのバランスに優れ、本発明の効果をより発揮できることから好ましい。

[0022] (カチオン光硬化系の組成物)

カチオン光硬化系の組成物（以下カチオン光硬化性組成物と称す）は、カチオン重合性化合物とカチオン光重合開始剤とを含む組成物である。カチオン重合性化合物としては、UV硬化の分野で一般的に使用されるようなエポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテ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、オキセタニル基を有する化合物は、重合によって生成する水酸基量が少ない為に、ガラス基板と比べて変形が大きいプラスチック基板との接着性に不利であることから少量の使用にとどめておく方が好ましい。

[0023] 一分子中に1個以上のエポキシ基を有するカチオン重合性化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（D I C社製の商品名「エピクロン850CRP」、「エピクロン850S」、「エピクロン1050」、「エピクロン1055」）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（D I C社製の商品名「エピクロン830CRP」、「エピクロン830」、ビスフェノールS型エポキシ樹脂（D I C社製の商品名「エピクロンEXA1514」）、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂（D I C社製の商品名「エピクロンEXA7015」）、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（旭電化社製の商品名「EP-4000S」）、レゾルシノール型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス社製の商品名「EX-201」）、ビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコートYX-4000H」）、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（旭電化社製の商品名「EP-4088S」）、ナフタレン型エポキシ樹脂（D I C社製の商品名「エピクロンHP4032」、「エピクロンEXA-4700」）フェノールノボラック型エポキシ樹脂（D I C社製の商品名「エピクロンN-770」）、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（D I C社製の商品名「エピクロンN-670-EXP-S」）、NC-3000P（日本化薬

社製)等のビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ESN-165S(東都化成社製)等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エピコート630(ジャパンエポキシレジン社製)、ゴム変性型エポキシ樹脂(ダイセル化学社製の商品名「PB3600」)、ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂(ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコートYL-7000」)等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学社製の商品名「セロキサイド2021」、「セロキサイド2080」、「セロキサイド3000」、「EHPE」)等が挙げられる。

[0024] 上記1個以上のビニルエーテル基を有するカチオン重合性化合物の市販品としては、4-ビニロキシブタノール(BASF社製の商品名「Vinyl-4-hydroxybutylether」)、トリエチレングリコールジビニルエーテル(ISP社製の商品名「Rapi-Cure DVE-3」)、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(日本カーバイド工業社製の商品名「CHDVE」)等が挙げられる。

[0025] 一分子中に1個以上のオキセタニル基を有するカチオン重合性化合物としては、例えば、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン(東亜合成社製の商品名「OXT-211」)、3-エチル-3-(シクロヘキシル)メチルオキセタン(東亜合成社製の商品名「CHOX」)等が挙げられる。オキセタン環を2個以上有する化合物としては、1,4-ビス[[(3-エチルオキセタン-1-イル)メトキシ]メチル]ベンゼン(東亜合成社製の商品名「OXT-121」)、1,3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン(東亜合成社製の商品名「OXT-223」)、ビス[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル(東亜合成社製の商品名「OXT-221」)、フェノールノボラックオキセタン(東亜合成社製の商品名「PNOX-1009」)、4,4'-ビス[[(3-エチルオキセタン-1-イル)メトキシ]メチル]ビフェニル(宇部興産社製の商品名「OXB-P」)が挙げられる。

[0026] 上記カチオン重合性化合物の中でも、芳香環同士の相互作用の利用により

凝集力が得られ、接着に有利となることから、芳香環を有するエポキシ基を有する重合性化合物が特に好ましい。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC社製の商品名「エピクロン850CRP」、「エピクロン850S」、「エピクロン1050」、「エピクロン1055」）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（DIC社製の商品名「エピクロン830CRP」、「エピクロン830」）等が挙げられる。

特に粘度が低く、一般式（1）であらわされる化合物との希釈効果も高いことから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC社製の商品名「エピクロン850CRP」）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（DIC社製の商品名「エピクロン830CRP」）が特に好ましい。

[0027] また、カチオン光重合開始剤としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。該カチオン光重合開始剤を使用する場合は、照射する光の波長域の好ましい下限は300nm、好ましい上限は420nmである。

これらのオニウム塩のうち市販されているものとしては、例えば、オプトマーSP-150、オプトマーSP-151、オプトマーSP-170、オプトマーSP-171（いずれも旭電化工業社製）、UVE-1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、イルガキュア-261（チバガイギー社製）、サンエイドSI-60L、サンエイドSI-80L、UVI-6990（ユニオンカーバイド社製）、BBI-103、MPI-103、TPS-103、MDS-103、DTS-103、NAT-103、NDS-103（いずれもミドリ化学社製）、サンエイドSI-100L（いずれも三新化学工業社製）、CI-2064、CI-2639、CI-2624、CI-2481（いずれも日本曹達社製）、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074（ローヌ・プーラン社製）、CD-1012（サートマー社製）等が挙げられる。なかでも、オプトマーSP-150は、オニウム塩による電極腐食を引き起こしにくく、且つ実効的な硬化性が得られやすいのでより好ましい。

[0028] 前記カチオン光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、必要に応じてアントラセン系、チオキサントン系等の増感剤を併用してもよい。また該カチオン光重合開始剤の配合割合としては特に限定されないが、通常はカチオン重合性化合物全量に対し0.1～10質量%の範囲内で使用する。0.1質量%未満であると、本発明のシール剤の硬化性が不十分になる可能性があり、10質量%超えると反応しきれないカチオン光重合開始剤が残存し液晶に溶け出す可能性がある。中でも0.3～3質量%が好ましい。

[0029] (ラジカル光硬化系の組成物)

ラジカル光硬化系の組成物（以下ラジカル光硬化性組成物と称す）とは、ラジカル重合性化合物とラジカル光重合開始剤とを含む組成物である。ラジカル重合性化合物としては、UV硬化の分野で一般的に使用されるような（メタ）アクリロイ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が、液晶表示パネルシール用として使用する場合は、液晶と混和し難いものがより好ましく用いることができる。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タ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、カルボン酸基を有するラジカル重合性化合物は、保存中にエポキシ基と反応し、組成物粘度を急激に上昇させる恐れがあることから、少量の使用にとどめておく方が好ましい。

[0030] 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）アクリロイル基を有するポリエステル（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、好ましく使用できる。但し、ウレタン基を有するアクリレートは、カチオン硬化系と組み合わせる場合にはウレタン基による硬化阻害が起こるため、少量の使用にとどめて

おく方が好ましい。

- [0031] 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、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」）、アクリロイルオキシエチルフタレート（共栄社化学社製の商品名「HOA-MPE」）、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」）、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（共栄社化学社製の商品名「HOA-MS」）、EO変性リン酸メタクリレート（共栄社化学社製の商品名「P-1M」）、ロジン変性エポキシアクリレート（荒川化学社製の商品名「ビームセット101」）等の、（メタ）アクリロイル基を1つ有する（メタ）アクリレート、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」）、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（DIC化学社製の商品名「DICLITE UE8200」）、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」）、ロジン変性エステルアクリレート（荒川化学社製の商品名「ビームセット115B」）、EO変性リン酸ジメタクリレート（共栄社化学社製の商品名「P-2M」）、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」）、カプ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）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0032] 特に上記ラジカル重合性化合物の中でも、ラクトンで変性された（メタ）アクリレート、ロジンで変性された（メタ）アクリレートは硬化性組成物を柔軟にし、密着性を有利にするので特に好ましい。具体的には、ラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート（日本化薬社製の商品名「HX620」）、ラクトン変性BPAエポキシフタル酸エステルジアクリレート（ダイセルサイテック社製の商品名「エベクリル3708」）、ロジン変性エポキシアクリレート（荒川化学社製の商品名「ビームセット101」）などが挙げられる。

[0033] 前記（メタ）アクリレートの使用量は、本発明の範囲を損なわない範囲であれば特に限定はない。具体的には、本発明のシール用光硬化性組成物の固形分全量に対し20～70質量%の範囲であることが好ましい。

[0034] また、ラジカル光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等を用いることができる。これらのラジカル光重合開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、光開始能を有するマレイミド化合物を用いることもできる。光開始能を有するマレイミド化合物の具体例としては、例えば特開2000-19868号公報、特開2004-070297号公報に記載のマレイミド化合物が挙げられる。

[0035] 前記ラジカル光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また該ラジカル光重合開始剤の配合割合としては特に限定されないが、ラジカル重合性化合物全量に対し0.1～20質量%の範囲内で使用する。0.1質量%未満であると、本発明のシール剤の硬化性が不十分になる

可能性があり、10質量%超えると反応しきれないカチオン光重合開始剤が残存し液晶に溶け出す可能性がある。中でも0.3～10質量%が好ましい。

[0036] また、ラジカル光硬化系とカチオン光硬化系とを併用させる場合には、ラジカル重合性基とカチオン重合性基の両方の基を有する化合物も使用できる。ラジカル重合性基とカチオン重合性基の両方の基を有する重合性化合物としては、例えば、市販のBPFエポキシハーフアクリレートやBPAエポキシハーフアクリレート（ダイセルサイテック社製の商品名「UVa1561」）や、一分子中に複数エポキシ基を有する化合物のエポキシ基の一部を（メタ）アクリル酸を反応させて（メタ）アクリロイル化した化合物が挙げられる。

中でも、BPAエポキシハーフアクリレート、BPFエポキシハーフアクリレートが、一般式（1）であらわされる化合物との希釈効果が高くより好ましい。

[0037] 本発明においては、ラジカル光硬化系とカチオン光硬化系とを併用させたもの、具体的には、該組成物中に、ラジカル光硬化系として（メタ）アクリロイル基とカチオン光硬化系としてエポキシ基とが共存した組成物であると、光照射によって、エポキシ基はカチオン重合、（メタ）アクリロイル基はラジカル重合して硬化し、基板に対して強固に接着することができるのでなお好ましい。この場合、硬化をより効率よく重合を進めるために、該光硬化性組成物中にエポキシ基をカチオン重合させるカチオン光重合開始剤を、（メタ）アクリロイル基をラジカル重合させるラジカル光重合開始剤を併用するのが好ましい。

[0038] （その他の成分 シランカップリング剤）

また、本発明の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物には、接着性を向上させるために、公知慣用のシランカップリング剤を混合することもできる。そのようなシランカップリング剤の中でも、（メタ）アクリロイル基やエポキシ基などの重合性基を有するシランカップリング剤は、光硬化の際前記

一般式（１）で表される化合物等と共重合し、高い接着性を得ることができるため特に好ましい。

[0039] 重合性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－エポキシオキシプロピルトリメトキシシラン、等が挙げられる。そのような重合性基を有するシランカップリング剤の市販品としては、例えば、信越化学社製の商品名「ＫＢＭ５０３」、「ＫＢＥ５０３」、「ＫＢＭ５０２」、「ＫＢＥ５０２」、「ＫＢＭ５１０２」、「ＫＢＭ５１０３」、「ＫＢＭ４０３」等が挙げられる。

[0040] 前記シランカップリング剤を併用する場合の使用量は、全硬化性組成物量に対して０．１～１０質量％の範囲で使用する事が好ましく、１～５質量％の範囲が特に好ましい。シランカップリング剤の割合が０．１質量％未満では十分な接着効果が得られないことがあり、１０質量％を超える量では相分離を起こす可能性がある。より好ましい下限は０．５質量部、より好ましい上限は５質量部である。

[0041] （その他の成分 その他）

本発明のシール用光硬化性組成物には、粘度調整や保存安定性などの目的に応じて、公知慣用の添加剤、充填剤を適宜添加することもできる。

[0042] 例えば充填剤は、応力分散効果による本発明のシール用光硬化性組成物の接着性の改善、及び、線膨張率の改善等の目的で添加される。例えば、タルク、石綿、シリカ、珪藻土、スメクタイト、ベントナイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、モンモリロナイト、珪藻土、酸化マグネシウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスビーズ、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト等の無機フィラーやポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等の有機フィラー等が挙げられる。

[0043] 上記充填剤の配合割合としては特に限定されないが、上記硬化性組成物量

に対して1～100質量%が好ましい。1質量%以下では充填剤を添加した効果がほとんど得られず、100質量%を超える量では本発明のシール用光硬化性組成物の描画性等ハンドリング性を低下させる恐れがある。より好ましい下限は5質量部、より好ましい上限は50質量部である。

[0044] (粘度)

本発明の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物は、E型粘度計を用いて25℃で測定した粘度が100Pa・s以上であると、後述の滴下工法による液晶表示素子の製造用の液晶シール剤としてより好ましく使用できる。

100Pa・s未満であると、滴下工法により液晶表示パネルを製造した際に、透明基板上に形成したシールパターンの形状を保持できず、液晶中にシール剤成分が溶出して液晶汚染が生じてしまうことがある。より好ましい下限は100Pa・sであり、より好ましい上限は500Pa・sである。500Pa・sを超えると、本発明のシール剤の描画性が充分でなく、滴下工法による液晶表示パネルの製造が困難となることがある。この際の、粘度を測定するE型粘度計としては特に限定されず、例えば、ブルックフィールド社製「DV-II」等を使用することができる。

[0045] (液晶表示パネル用シール剤)

本発明の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物は、液晶表示パネルを作成する時のシール剤として、また、液晶表示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。

[0046] 液晶表示パネルは、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表示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、あるいは該基板の側面から光を照射して、本発明の液晶表示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、液晶表示パネルを作成することができる。

[0047] また、液晶表示パネルは、前記どちらか一方の基板面の外縁部に、額縁状

に本発明の液晶表示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硬化させる方法によっても作成することができる。

[0048] 本発明の液晶表示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5～50 μ mに塗布するのが、一般的である。

[0049] 本発明の液晶表示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、300nm～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、500W/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20000J/m²以上であれば良好に硬化させることができる。また、本発明の液晶表示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るので、より好ましい。

実施例

[0050] 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、接着性、電圧保持率についての評価は次のとおり行った。

[0051] <接着剤試験に用いる基材>

(全面(SiN)x付きガラス)

厚さ0.7mmの無アルカリガラス板(コーニング社製の製品名「corning 1737」)表面全面に、厚さ約50nmの(SiN)x層をスパッタリング形成し、(SiN)x付き無アルカリガラス板とした。

[0052] (全面ITO付きプラスチックフィルム)

全面に渡ってITO膜が形成されているポリエーテルスルホンフィルム(住友ベークライト社製の商品名「FS-5300」)を用いた。

[0053] (全面アクリルコートガラス)

厚さ0.7mmの無アルカリガラス板(コーニング社製の製品名「c o r n i g 1 7 3 7」)表面全面に、特許第3321858号公報に記載の実施例1に従ってアクリルをコートし、全面アクリルコート付き無アルカリガラス板とした。

[0054] (全面(S i N) x 付きプラスチックフィルム)

厚さ0.125mmのポリカーボネートフィルム(帝人化成の商品名「パンライト」)の全面に厚さ50nmの(S i N) x 層を特開2006-57121号公報の実施例3実施例Cに従って形成し、(S i N) x 付PCフィルム基板とした。

とした。

[0055] (全面(S i O) x 付きプラスチックフィルム)

S i O x 層をスパッタリング形成した(S i O) x 付PESフィルム基板(住友ベークライトの商品名「F S T 1 3 0 0」)を用いた。

[0056] (全面I T O 付きガラス)

厚さ0.7mmの無アルカリガラス板(コーニング社製の製品名「c o r n i g 1 7 3 7」)表面全面に、表面抵抗100ΩとなるようにI T O 層をスパッタリング形成し、I T O 付き無アルカリガラス板とした。

[0057] <接着剤試験に用いる基材の組み合わせ>

前記基板の組み合わせは、以下の通りである。

組み合わせA: 全面I T O 付きプラスチックフィルム/全面(S i N) x 付きガラス

組み合わせB: 全面I T O 付きプラスチックフィルム/全面アクリルコートガラス

組み合わせC: 全面(S i N) x 付きプラスチックフィルム/全面(S i N) x 付きガラス

組み合わせD: 全面(S i N) x 付きプラスチックフィルム/全面アクリルコートガラス

組み合わせE： 全面（S i O） x 付きプラスチックフィルム／全面（S i N） x 付きガラス

組み合わせF： 全面（S i O） x 付きプラスチックフィルム／全面 I T O 付きガラス

[0058] <接着性試験 組み合わせAの例>

後述のシール用光硬化性組成物に、平均粒径が約 $5.5\mu\text{m}$ の球状スパーサー「ハヤビーズ L-11S」を1質量%添加し、攪拌脱泡機（シンキー社製の商品名「泡取り鍊太郎 AR250」）にて攪拌・脱泡を行い、試料とした。

前記試料を、 0.2mm 径の精密ノズルを装備したシリンジの先から吐出させ、卓上型塗布ロボット（武蔵エンジニアリング社製の商品名「SHOT MINI」）を用いて、 $150\text{mm} \times 15\text{mm}$ に予め切り取った「全面 I T O 付きプラスチックフィルム」上に、該基板の長軸方向と平行となるように 9cm の長さにわたって直線状に塗布した。この上に、「全面（S i N） x 付きガラス」（大きさ $95 \times 15\text{mm}$ ）を、該面が前記プラスチックフィルムの面と平行になるように重ね合わせた。

[0059] 次にEHC社の石英窓付き加圧硬化装置を用いて 0.1MPa 2分間加圧した後、加圧したままの状態、前記「全面（S i N） x 付きガラス」側から、高圧メタルハライドランプを使用して $500\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線を40秒照射した。このときの照射は、前記石英窓付き加圧硬化装置の石英窓を通して空気雰囲気下で行った。これにより、接着幅が 1mm 、接着層の厚みが $5.5\mu\text{m}$ 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を、JIS K 6854-1に記載の浮動ローラー法剥離試験（ $100\text{mm}/\text{分}$ の速度で90度剥離）を行い、同じくJIS K 6854-1に記載の最適直線法で求めた剥離荷重（mN）を接着幅で除することで接着強度（mN/mm）を求めた。

[0060] <電圧保持率試験用の液晶表示パネルの作成>

1. 液晶表示パネル作製1（注入方式）

EHC社製のITO付きガラス基板「RZ-B107N1N」1枚に、早川ゴム社製のスペーサー「LH11S」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、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、高圧メタルハライドランプを使用して $500\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線を40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、TFT（薄膜トランジスタ）駆動用液晶組成物（組成は後述）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、シール用光硬化性組成物で2穴を封止し、窒素雰囲気下、高圧メタルハライドランプを使用して $500\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線を40秒間再照射して、液晶表示パネルを作製した。

[0061] 2. 液晶表示パネル作製2（滴下工法方式）

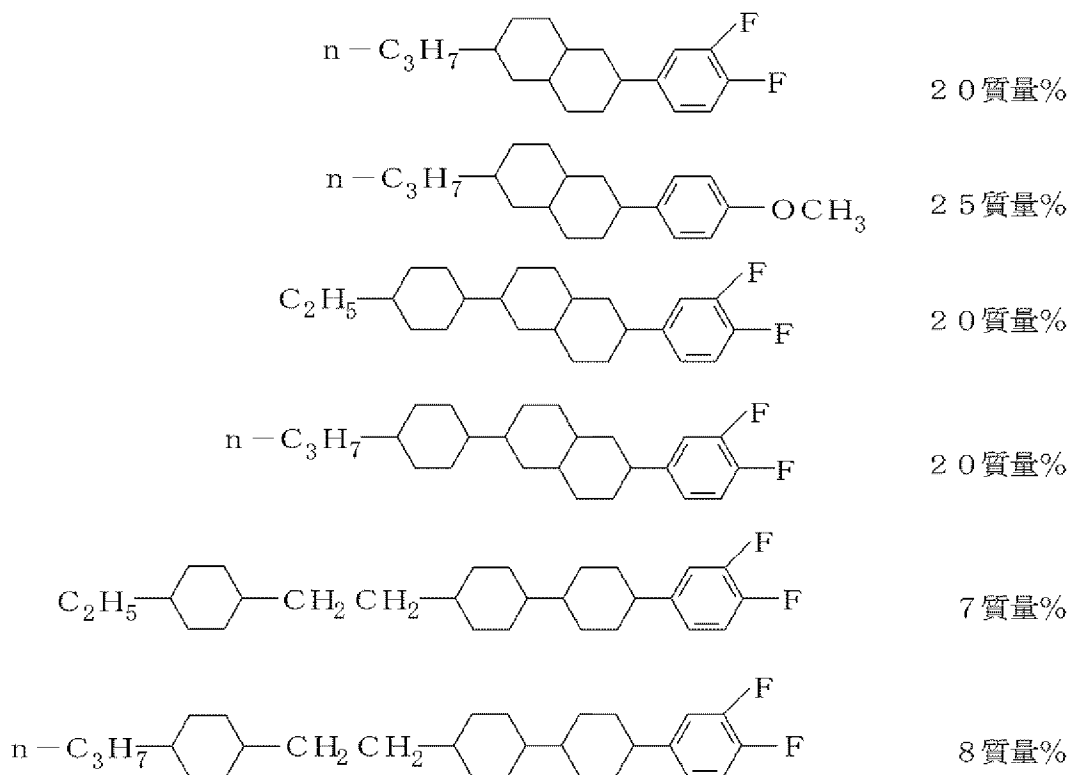
EHC社製のガラス基板RS-B107M1N（ラビング済みの配向膜付き、ITO付き）を2枚用意し、その一方に早川ゴム社製のスペーサー「LH11S」の5%エタノール分散液を噴霧した。次にもう1枚のガラス基板に、実施例6で作製したシール材を、ディスペンサーを用いて、基板の外縁部にシール幅約1mmで矩形状に塗布した。次いでこの基板上の矩形上シール剤の内側に、真空下でTFT（薄膜トランジスタ）駆動用液晶組成物（組成は後述）を適量滴下し、2枚のガラス基板のラビング方向を直交させて貼り合わせセルを作製した。このセルを大気圧下に戻して基板間の間隔がスペーサーのサイズになった後、高圧メタハラ灯を使用して $500\text{W}/\text{m}^2$ の紫外線を40秒間、該シール剤部分に照射し、TN型の液晶表示パネルを作製した。この液晶表示パネルを2枚の直交する偏光板の間に光学軸を合わせて挟み込み、液晶表示素子を作成した。電圧を印加しない状態で透明に見え明表示となり、電圧を印加するとセルの電極部分が光を通さず暗表示となり、良好な表示状態を示した。

[0062] 3. 液晶表示パネル作成に用いるTFT（薄膜トランジスタ）駆動用液晶組成

物

本実施例で使用するＴＦＴ（薄膜トランジスタ）駆動用液晶組成物としては以下の３種を用いた。

[0063] [化2]



液晶組成物（１）

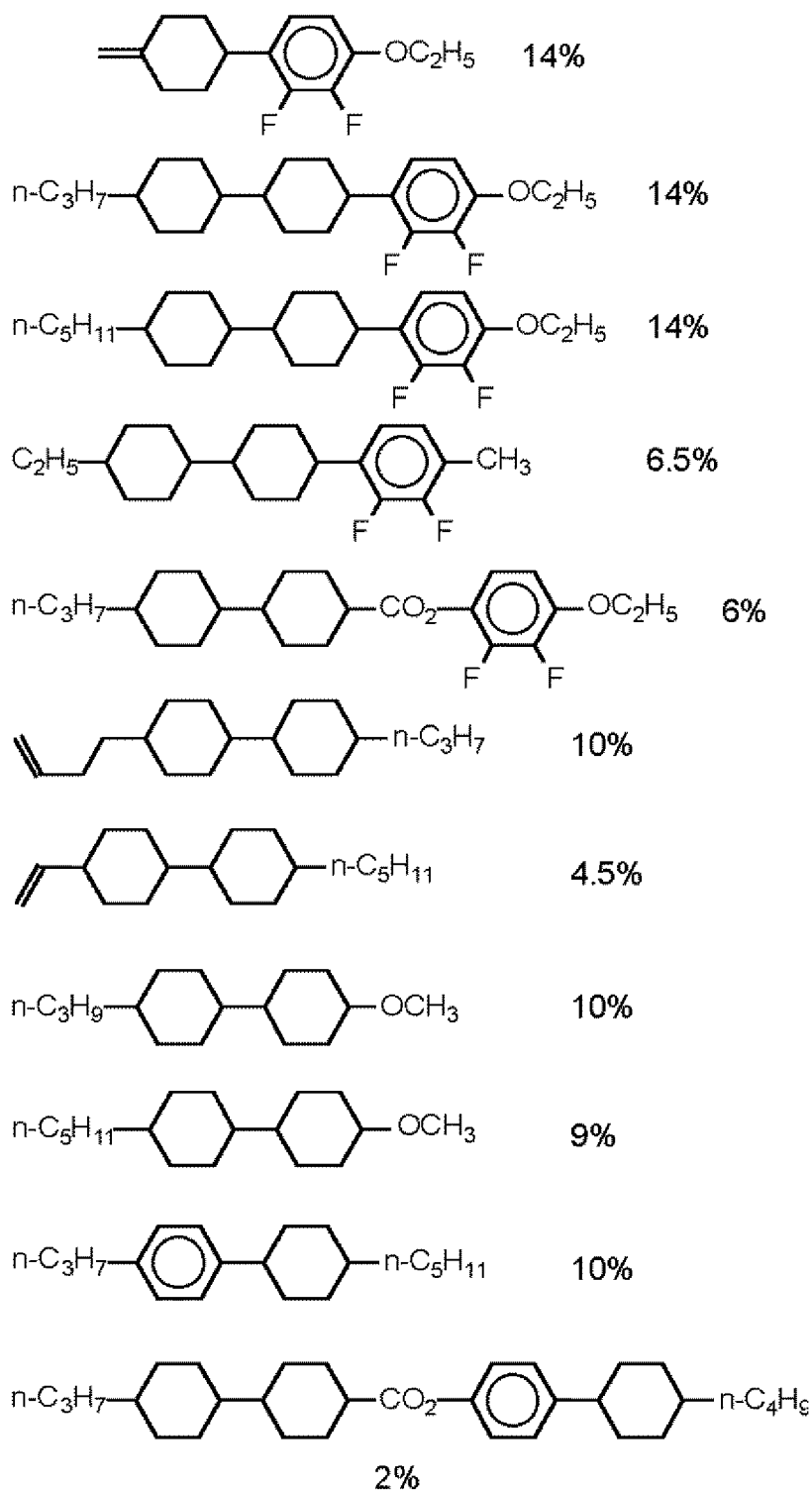
[0064] 液晶組成物（１）の物性

誘電率の異方性（ $\Delta\epsilon$ ）： 5.30

比抵抗値： 5.2 × 10¹⁴ Ω・m

[0065]

[化3]



液晶組成物 (2)

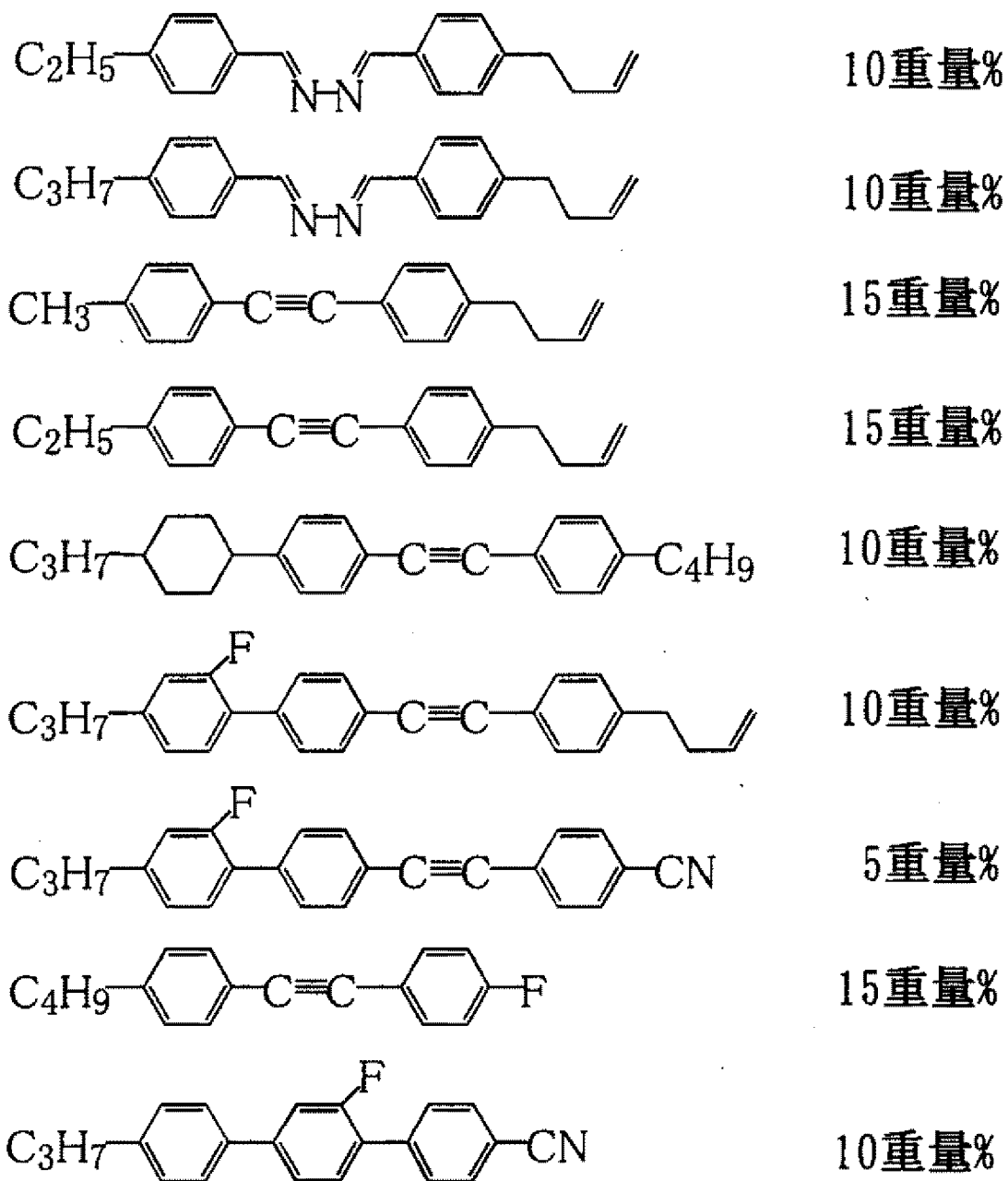
[0066] 液晶組成物 (2) の物性

誘電率の異方性 ($\Delta \epsilon$) : -3.1

複屈折 (Δn) : 0.07

比抵抗値 : $5.6 \times 10^{14} \Omega \cdot m$

[0067] [化4]



液晶組成物 (3)

[0068] 液晶組成物 (3) の物性

誘電率の異方性 ($\Delta \epsilon$) : 4.7

複屈折 (Δn) : 0.29

比抵抗値 : $1.6 \times 10^{14} \Omega \cdot m$

[0069] <電圧保持率試験>

前記いずれかの方法で作成した液晶表示パネルを、 $60^{\circ}\text{C}90\%\text{RH}$ 湿熱暴露試験を行い、120時間後の電圧保持率を測定した。電圧保持率は、 24°C で液晶表示パネルに交流5Vの初期電圧を64マイクロ秒印加し、167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] [実施例1] ($\text{HLB}=12$)

ビスフェノールA骨格を有するジエポキシ化合物（DIC化学工業社製の商品名「EPICRON 850CRP」）を25部、ビスフェノールA骨格を有するエポキシ化合物（DIC化学工業社製の商品名「EPICRON 1050」）を10部、ビスフェノールA骨格を有するエポキシと無水フタル酸とを反応させて得られる反応中間体に対して γ カプロラクトン、ヒドロキシエチルアクリル酸エチルを順次反応させて得られるエポキシエステルアクリレート（ダイセルサイテック社製の商品名「エベクリル3708」）20部、ビスフェノールA型エポキシハーフアクリレート（ダイセルサイテック社製の商品名「UVa1561」）10部を140度で溶解させた。その後、120度にて攪拌しながら、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート（日本化薬社製の商品名「KAYARA D HX620」）25部、ロジン変性エポキシアクリレート（荒川化学社製の商品名「ビームセット101」）10部を加え、になるまで攪拌した。混合物を室温とし、ノニオン性界面活性剤であるエチレンオキシド及びプロピレンオキシド変性ポリジメチルシロキサン化合物（以下化合物Aとする）（信越化学社製の商品名「KF6011」、 $\text{HLB}=12$ ）1部を加え、良く攪拌した。

スルフォニウム塩系光カチオン開始剤（旭電化社製の商品名「SP150」）2.5部、シラン系カップリング剤（信越化学工業株式会社の商品名「KBM5103」）5.0部、及びラジカル光重合開始剤である2,2-ジ

メトキシ-2-フェニルアセトフェノン（チバ・スペシャリティケミカルズの商品名「IRGACURE 651」）を加え、必要に応じて加熱して溶解させながら攪拌した後、日本アエロジル社製の商品名「RY-200S」を5部添加して、3本ロールにて混練し、液晶表示パネルシール用光硬化性組成物Aを得た。

液晶表示パネルシール用光硬化性組成物Aについて、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0071] [実施例2] (HLB=14)

実施例1における、化合物(A)1部に代えて、ポリエチレンオキシドで変性されたポリジメチルシロキサン化合物(B)（東レダウコーニング社製の商品名「TSF-4440」、HLB=14）1部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0072] [実施例3] (HLB=10)

実施例1における、化合物(A)1部に代えて、ポリエチレンオキシドで変性されたポリジメチルシロキサン化合物(C)（信越化学工業社製の商品名「KF-353」、HLB=10、430mPa s）1部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0073] [実施例4] (HLB=13)

実施例1における、化合物(A)1部に代えて、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びグリシジルエーテル基で変性されたポリジメチルシロキサン化合物(D)（信越化学社製の商品名「X22-4741」

、HLB=13)0.75部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0074] [実施例5] (HLB=13、0.3部)

実施例1における、化合物(A)1部に代えて、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びグリシジルエーテル基で変性されたポリジメチルシロキサン化合物(D) (信越化学社製の商品名「X22-4741」、HLB=13)0.3部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0075] [実施例6] (HLB=13、1.5部)

実施例1における、化合物(A)1部に代えて、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、グリシジルエーテル基で変性されたポリジメチルシロキサン化合物(D) (信越化学社製の商品名「X22-4741」、HLB=13)0.3部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0076] [実施例7] (オキセタン使用)

実施例4における、ビスフェノールA骨格を有するエポキシ化合物(DIC社製の商品名「EPICRON 1050」を10部に代えて、ビスフェノール型オキセタン化合物 (宇部興産社製の商品名「OXBP」) 10部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0077] [実施例 8] (H L B = 13、引用文献 7 との比較)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部に代えて、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びグリシジルエーテル基で変性されたポリジメチルシロキサン化合物 (D) (信越化学社製の商品名「X 2 2 - 4 7 4 1」、HLB = 1 3) 1. 0 部とし、ビスフェノール A 骨格を有するエポキシ化合物 (D I C 社製の商品名「E P I C R O N 1 0 5 0」1 0 部に代えて、引用文献 7 に記載の下記一般式で示される、化合物 (E P) 1 0 部を用いた以外は、実施例 1 に記載と同様の方法に従って液晶表示パネル液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

[0078] [化5]

$$\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}-\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\right]_t$$

(EP)

[0079] [実施例9] (H L B=13.6、1.0部)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部に代えて、ポリオキシエチレンラウ
リルエーテル化合物 (花王株式会社製の商品名「エマルゲン109P」、HLB
= 13) 1.0 部を用いた以外は、実施例 1 に記載と同様の方法に従って液
晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶
表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

[0080] [実施例 10] (H L B=15.5、1.0部)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部に代えて、モノラウリル酸デカグリセリル化合物 (日光ケミカルズ株式会社製の商品名「DECAGLYN-1-L」、HLB=15.5) 1.0 部を用いた以外は、実施例 1 に記載と同

様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

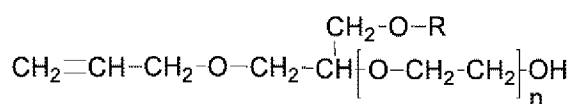
[0081] [実施例 1 1] (HLB = 15.0、1.0 部)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部に代えて、ポリオキシエチレンソルビタン モノオレイン酸エステル化合物 (日光ケミカルズ株式会社製の商品名「TO-10V」、HLB = 15.0) 1.0 部を用いた以外は、実施例 1 に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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 1 2] (HLB = 16.3、1.0 部)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部に代えて、1-(アリルオキシ)-2,3-エポキシプロパンを炭素数 11-14 のアルコールとエチレンオキシドで変性した下記一般式で示される化合物 (ER) (株式会社 ADEKA 製の商品名「ER-30」、HLB = 16.3、65% 水溶液) を凍結乾燥にて脱水処理したもの 1.0 部を用いた以外は、実施例 1 に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

[0083] [化 6]



(ER)

[0084] 前記一般式において、R は炭素数が 10 から 14 のアルキル基であり、n は繰り返し単位の整数を表し、n = 30 である。

[0085] [比較例 1] (添加剤なし)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部の添加を行わない以外は、実施例 1

に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

[0086] [比較例 2] (HLB = 5)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部に代えて、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドで変性されたポリジメチルシロキサン化合物 (E) (信越化学社製の商品名「KF-6015」、HLB = 5) 以外は、実施例 1 に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

[0087] [比較例 3] (HLB = 7)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部に代えて、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドで変性されたポリジメチルシロキサン化合物 (E) (信越化学社製の商品名「KF-6012」、HLB = 7) 以外は、実施例 1 に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

[0088] [比較例 4] (HLB = 12、5 部添加)

実施例 1 における、化合物 (A) 1 部を 5 部とした以外は、実施例 1 に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製 1 の方法で液晶表示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。

[0089] [比較例 5] (添加剤なし、引用文献 7 との比較)

実施例 9 における、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、グリシジルエーテル基で変性されたポリジメチルシロキサン化合物 (D) (信

越化学社製の商品名「X22-4741」、HLB=13)を添加しない以外は実施例7に記載と同様の方法に従って液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0090] [比較例6] (HLB=9.6、1.0部)

実施例1における、化合物(A)1部に代えて、ポリオキシエチレンソルビタン モノステアリン酸エステル化合物(日光ケミカルズ社製の商品名「TS-106」、HLB=9.6)を、1.0部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従ってシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0091] [比較例7] (フッ素系界面活性剤 1.0部)

実施例1における、化合物(A)1部に代えて、パーフルオロアルキルエチレンオキシド化合物(DIC株式会社製の商品名「メガファック F-444」)を、1.0部を用いた以外は、実施例1に記載と同様の方法に従ってシール用光硬化性組成物を得た。該組成物について、前記液晶表示パネル作製1の方法で液晶表示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。

[0092]

[表1]

表 1	接着強度 (mN/mm)						電圧保持率 (%)		
	組み合わせA	組み合わせB	組み合わせC	組み合わせD	組み合わせE	組み合わせF	液晶組成物 1	液晶組成物 2	液晶組成物 3
実施例 1	250	240	260	240	270	250	94	96	93
実施例 2	240	220	240	210	240	240	94	93	91
実施例 3	200	200	220	210	240	210	96	97	93
実施例 4	250	250	260	200	270	260	95	96	93
実施例 5	200	200	240	200	240	200	96	97	93
実施例 6	270	250	270	250	270	270	95	96	93
実施例 7	170	180	200	190	210	170	95	96	93
実施例 8	200	210	230	200	240	200	96	97	93
実施例 9	180	160	200	160	210	190	92	94	90
実施例 10	170	170	210	170	220	180	96	97	93
実施例 11	200	190	220	190	220	200	92	94	91
実施例 12	200	210	230	220	240	220	91	93	90
比較例 1	120	120	130	110	130	130	96	97	93
比較例 2	×	×	×	×	×	×	—	—	—
比較例 3	×	×	×	×	×	×	—	—	—
比較例 4	250	240	260	240	270	250	90	92	87
比較例 5	100	90	110	90	110	110	96	97	93
比較例 6	×	×	×	×	×	×	—	—	—
比較例 7	90	100	90	90	100	110	91	93	90

[0093] 表 1 中 × は「容易に剥離し、測定不能」を示す。

[0094] この結果、実施例 1 ～ 12 で得たシール用光硬化性組成物を使用した液晶表示パネルは、電圧保持率が 90% 以上を示し、接着強度も良好であった。比較例 1、5 はノニオン性界面活性剤を添加しない例である。また比較例 2、3、6 は HLB が 10 未満のノニオン性界面活性剤を添加した例、比較例 7 はフッ素系界面活性剤を添加した例である。いずれも接着性に劣った。また、比較例 4 は添加量が 4 質量% を超える例であるが、電圧保持率が下がってしまった。

請求の範囲

- [請求項1] HLB値が10以上であるノニオン系界面活性剤を光硬化性組成物固形分全量に対し0.1～4質量%含むことを特徴とする液晶表示パネルシール用光硬化性組成物。
- [請求項2] 前記ノニオン系界面活性剤が、アルキレンオキシド変性ポリジメチルシロキサンである請求項1に記載の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物。
- [請求項3] カチオン重合性化合物、及び光カチオン重合開始剤を含む請求項1又は2に記載の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物。
- [請求項4] ラジカル重合性化合物を含む請求項3に記載の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の液晶表示パネルシール用光硬化性組成物を用いることを特徴とする液晶表示パネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08G59/00(2006.01)i, C08L83/12(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

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)

G02F1/1339, C08F2/50, C08G59/00, C08L83/12, C09K3/10

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-165222 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), paragraphs [0001], [0219] to [0240] & KR 10-2008-0053199 A	1-5
A	JP 2005-181986 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 July 2005 (07.07.2005), claims 1 to 3; paragraph [0030] (Family: none)	1-5
A	JP 2005-292801 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claim 1; paragraph [0038] & WO 2005/085943 A1	1-5

☐ 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
28 May, 2010 (28.05.10)

Date of mailing of the international search report
08 June, 2010 (08.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08G59/00(2006.01)i, C08L83/12(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1339, C08F2/50, C08G59/00, C08L83/12, C09K3/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

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
A	JP 2008-165222 A (三菱化学株式会社) 2008.07.17, 段落【0001】、【0219】-【0240】 & KR 10-2008-0053199 A	1-5
A	JP 2005-181986 A (信越化学工業株式会社) 2005.07.07, 請求項1-3、段落【0030】 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 3

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
A	JP 2005-292801 A (積水化学工業株式会社) 2005. 10. 20, 請求項 1、段落【0038】 & WO 2005/085943 A1	1-5