

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4241452号
(P4241452)

(45) 発行日 平成21年3月18日 (2009. 3. 18)

(24) 登録日 平成21年1月9日 (2009. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/50 (2006. 01)

C O 8 F 2/50

C O 8 F 20/00 (2006. 01)

C O 8 F 20/00 5 1 O

C O 9 K 3/10 (2006. 01)

C O 9 K 3/10 B

G O 2 F 1/1339 (2006. 01)

C O 9 K 3/10 E

C O 9 K 3/10 L

請求項の数 10 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-78976 (P2004-78976)
 (22) 出願日 平成16年3月18日 (2004. 3. 18)
 (65) 公開番号 特開2005-263987 (P2005-263987A)
 (43) 公開日 平成17年9月29日 (2005. 9. 29)
 審査請求日 平成18年12月20日 (2006. 12. 20)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (73) 特許権者 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
 (74) 代理人 100081994
 弁理士 鈴木 俊一郎
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (72) 発明者 竹内 文人
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物およびこれを含む液晶シール剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A - 1) 光増感剤と、(A - 2) 光ラジカル重合開始剤と、

(B) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーとを含んでなり、

前記(A - 1) 光増感剤が、

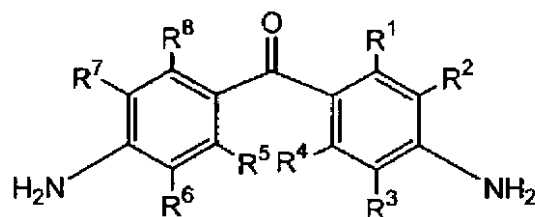
下記式1で表される4, 4' - ジアミノベンゾフェノン化合物と、

オキシラン基、チラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも1つの反応性官能基を有する化合物とを、

反応させて得られる、数平均分子量が400 ~ 3000のジアミノベンゾフェノン誘導体

であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物；

【化 1】



(式1)

(式1中、R¹ ~ R⁸はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1 ~ 12のアルキル基、もしくは炭素原子数1 ~ 12のシクロアルキル基を示

す。)。

【請求項 2】

前記 (A - 2) 光ラジカル重合開始剤が、水素引抜き型の光ラジカル重合開始剤であり、その数平均分子量が 3 5 0 ~ 3 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (A - 2) 光ラジカル重合開始剤が、ベンゾフェノン骨格を有する化合物 (但し、前記式 1 で表される 4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン化合物由来のジアミノベンゾフェノン誘導体を除く。)、オキシフェニル酢酸骨格を有する化合物、ベンジル骨格を有する化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 4】

前記 (B) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー 1 0 0 重量部に対し、前記 (A - 1) 光増感剤 が 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部、前記 (A - 2) 光ラジカル重合開始剤が 0 . 1 ~ 2 0 重量部の量で含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を含んでなることを特徴とする液晶シール剤組成物。

【請求項 6】

20

さらに (C) 熱硬化性樹脂組成物を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 7】

前記 (C) 熱硬化性樹脂組成物が、 (C - 1) エポキシ樹脂と (C - 2) 潜在性エポキシ硬化剤とを含んでなることを特徴とする請求項 6 に記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 8】

液晶滴下工法による液晶表示パネルの製造方法において、請求項 6 又は 7 に記載の液晶シール剤組成物を用いて、光硬化を行った後、熱硬化を行うことを特徴とする液晶表示パネルの製造方法。

【請求項 9】

30

光硬化に使用する光が、波長 3 7 0 n m 以上の紫外および可視光線であることを特徴とする請求項 8 に記載の液晶表示パネルの製造方法。

【請求項 1 0】

請求項 8 又は 9 に記載された液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴とする液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、フォトレジスト、半導体封止用樹脂、積層板用樹脂、コーティング剤、接着剤、インキ、シーリング剤等、電子材料分野や記録表示材料分野において有用な光硬化性樹脂組成物、これを含む液晶シール剤組成物、該液晶シール剤組成物を用いた液晶表示パネルの製造方法、および該製造方法により得られた液晶表示パネルに関する。

40

【背景技術】

【 0 0 0 2】

現在、半導体封止用樹脂、積層板用樹脂、コーティング剤、接着剤、インキ、シーリング剤等の電子材料分野や記録表示材料分野、さらには歯科材料分野においても、光硬化型接着材料、光硬化型ポッティング材料、光硬化型コーティング材料が幅広く使用されている。その多くは紫外光硬化型であって、3 0 0 n m 以上 3 7 0 n m 未満の比較的波長の短い紫外線を使用しないと樹脂が硬化しない、もしくは、十分な硬化物を得ることができない。

50

【 0 0 0 3 】

しかしながら、このような波長の短い紫外光は被照射物にダメージを与える事が多いため、例えば、歯科用修復材料には使用できないとか、液晶シール剤や液晶封口剤などに使用する場合には、これらの周囲を遮光したり、光源のスポット径を絞ったりするなどの特別の配慮を要するという問題点があった。

【 0 0 0 4 】

さらに、ポリカーボネートなどの有機材料基板を透過させて光硬化を行おうとすると、370nm未満の波長の短い紫外光はすべて基板に吸収されてしまい、接着材料を十分に硬化させることが難しいという問題点もあった。

【 0 0 0 5 】

これに対し、波長370nm以上の紫外光および可視光では、370nm未満の波長の短い紫外光と比較して有機材料基板に対する透過率が高い上、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、蛍光灯等、公知のどのようなランプ光源であっても使用可能であることから、環境負荷、省エネルギーの観点から光硬化の波長としての使用が強く望まれている。

【 0 0 0 6 】

このため、長波長紫外から可視光に光吸収を持つ光開始剤、
- アミノアセトフェノン系やアシルホスフィンオキサイド系の光開始剤を使用した光硬化性樹脂組成物が開発されている。しかし、これらの光開始剤は光分解生成物として、例えば、ベンズアルデヒドなどが発生するため、衛生上の問題、例えばVOC（揮発性有機化合物）などのアウトガスを低減する観点からは好ましい光開始剤とは言えなかった。

【 0 0 0 7 】

また、光開始剤は光照射によって完全に消費されるわけではなく、未反応の光開始剤が残存することから、安全性が重視される食品関係や、微量の不純物が問題となる電子部品用途では、光分解生成物の発生量が少なくても、未反応の光開始剤が硬化物表面に移行して問題になることがある。

【 0 0 0 8 】

そこで、370nm以上の紫外光および可視光によって硬化可能であり、かつ、光分解生成物が少なく、さらに未反応の光開始剤が残存したとしても電子部品用途などで問題を起こさない光硬化性樹脂組成物、該樹脂組成物を構成する、光開始剤や光増感剤（以下、これらを合わせて光開始剤組成物という。）の出現が強く望まれている。

【 0 0 0 9 】

ところで、近年、大型液晶テレビ、携帯電話をはじめ各種機器の表示パネルとして軽量、高精細、低消費電力の特徴を有した液晶表示パネルが液晶滴下工法と呼ばれる手法で生産されつつある。

【 0 0 1 0 】

液晶滴下工法とは、光及び熱併用硬化型液晶シール剤を、電極パターン及び配向膜の施された基板上へ塗布し、さらにそのシール剤が塗布された基板、又はこれと対となる基板に液晶を滴下した後、対向基板を貼り合わせて、第一段階として紫外線照射等により光硬化を行うことで基板の速やかな固定つまりセルギャップ形成を行い、第二段階として圧縮治具フリーによる熱硬化によりシール剤を完全硬化させることで、液晶表示パネルを製造する手法である（特許文献1参照）。

【 0 0 1 1 】

このような液晶滴下工法では、未硬化のシール剤と液晶とが接触した状態で光硬化ならびに熱硬化反応が進行するため、液晶滴下工法用液晶シール剤組成物に求められる特性として、硬化の工程中、すなわち、光硬化前後、熱硬化前後における液晶への汚染の低減が挙げられる。特に、未反応の光開始剤組成物や光分解生成物の液晶に対する汚染、アウトガス成分の発生は、液晶パネルの信頼性を大きく低下させるため、未反応であっても、光反応を起こした状態であっても液晶への影響が少ない光開始剤組成物を使用する必要がある。

【 0 0 1 2 】

これに対して、特許文献 2 には、熱硬化のみを行った場合の液晶滴下工法用液晶シール剤と液晶との比抵抗低下率、未硬化の該液晶シール剤の液晶に対する汚染性の低減について開示されているが、光照射時に光開始剤組成物から生成されるアウトガスについての記述はされておらず、得られる液晶表示パネルの信頼性が必ずしも充分とは言えなかった。

【 0 0 1 3 】

また、特許文献 3 には、液晶と未硬化のシール剤とを接触させた場合に、液晶への溶出成分をガスクロマトグラフィーにて定量し、溶解成分が 1 0 0 p p m 以下であれば表示不良は発生しないと記載されているが、光照射時に光開始剤組成物から生成されるアウトガスについての記述はされておらず、得られる液晶表示パネルの信頼性が必ずしも充分とは言えなかった。

10

【特許文献 1】特開平 9 - 5 7 5 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 1 3 3 7 9 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 2 1 4 6 2 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、3 7 0 n m 以上の長波長紫外光および可視光での光硬化が可能で、アウトガスの極端に少ない光硬化性樹脂組成物を提供すること、高品位な液晶表示パネルの製造を可能とする光硬化型の液晶シール剤組成物あるいは光及び熱併用硬化型の液晶シール剤組成物を提供すること、さらには該液晶シール剤組成物を用いて、接着強度、接着信頼性、表示特性に優れた液晶表示パネルを製造することを目的としている。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、上記実情に鑑みて鋭意検討した結果、特定の (A - 1) 光増感剤と、(A - 2) 光ラジカル重合開始剤と、(B) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーとを含む光硬化性樹脂組成物、およびこの光硬化性樹脂組成物を含む液晶シール剤組成物であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 6 】

30

すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物は、

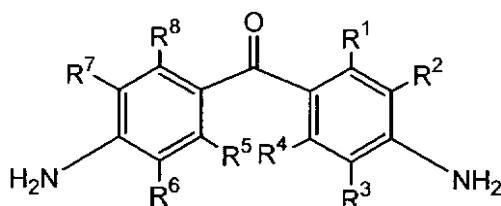
(A - 1) 光増感剤と、(A - 2) 光ラジカル重合開始剤と、(B) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーとを含んでなり、

前記 (A - 1) 光増感剤が、下記式 1 で表される 4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン化合物と、オキシラン基、チイラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも 1 つの反応性官能基を有する化合物とを、反応させて得られる、数平均分子量が 4 0 0 ~ 3 0 0 0 の範囲にあるジアミノベンゾフェノン誘導体であることを特徴としている

【 0 0 1 7 】

【化 2】

40



(式 1)

50

【 0 0 1 8 】

(式 1 中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、もしくは炭素原子数 1 ~ 12 のシクロアルキル基を示す。)。

【 0 0 1 9 】

前記 (A - 2) 光ラジカル重合開始剤としては、水素引抜き型であって、その数平均分子量が 350 ~ 3000 の範囲にある光ラジカル重合開始剤が好ましい。

さらに、前記 (A - 2) 光ラジカル重合開始剤は、ベンゾフェノン骨格を有する化合物 (但し、前記式 1 で表される 4,4'-ジアミノベンゾフェノン化合物由来のジアミノベンゾフェノン誘導体を除く。)、オキシフェニル酢酸骨格を有する化合物、ベンジル骨格を有する化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

さらに、前記光硬化性樹脂組成物には、前記 (B) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー 100 重量部に対し、前記 (A - 1) 光増感剤 が 0.01 ~ 10 重量部、前記 (A - 2) 光ラジカル重合開始剤 が 0.1 ~ 20 重量部の量で含有されていることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の液晶シール剤組成物は、前記光硬化性樹脂組成物を含んでなることを特徴としている。

さらに、この液晶シール剤組成物には、(C) 熱硬化性樹脂組成物が含まれていることが好ましく、該 (C) 熱硬化性樹脂組成物は、(C - 1) エポキシ樹脂と (C - 2) 潜在性エポキシ硬化剤とを含んでなることが好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

また、本発明の液晶表示パネルの製造方法は、液晶滴下工法において、前記液晶シール剤組成物を用いて、光硬化を行った後、熱硬化を行うことを特徴としている。

さらに、該液晶表示パネルの製造方法では、前記光硬化に使用する光が、波長 370 nm 以上の紫外および可視光線であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の液晶表示パネルは、前記液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴としている。

30

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明の光硬化性樹脂組成物によれば、低アウトガス性と、370 nm 以上の長波長紫外光および可視光での光硬化性とを両立できる。さらに、本発明の液晶シール剤組成物、及びこれを用いた液晶表示パネルの製造方法によれば、液晶への汚染を抑制し、表示特性に優れた高品位な液晶表示パネルの製造が可能となり、液晶表示パネルの製造工程の短縮に加え、省エネルギー化によりコストダウンが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明について詳細に説明する。

40

< 光硬化性樹脂組成物、液晶シール剤組成物 >

本発明の光硬化性樹脂組成物は、特定の (A - 1) 光増感剤と、(A - 2) 光ラジカル重合開始剤と、(B) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーとを含んでなる。

【 0 0 2 6 】

(A - 1) 光増感剤

光増感剤としては、一般に、アルキルジアミノベンゾフェノン、ジアミノベンゾフェノン、アルキルアミノ安息香酸エステル、アントラセン、チオキサントン、クマリン、ケトクマリン、シアニン、フタロシアニン、ナフタロシアニン等が知られているが、

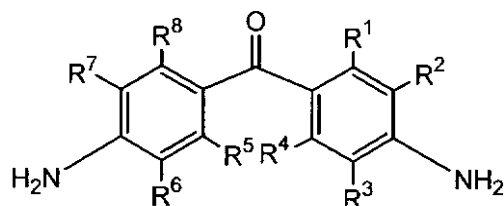
本発明に用いられる (A - 1) 光増感剤は、下記式 1 で表される 4,4'-ジアミノベ

50

ンゾフェノン化合物と、オキシラン基、チイラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも1つの反応性官能基を有する化合物との求核付加反応により得られるジアミノベンゾフェノン誘導体である。

【0027】

【化3】



(式1)

10

【0028】

(式1中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～12のアルキル基、もしくは炭素原子数1～12のシクロアルキル基を示す。)

前記ジアミノベンゾフェノン誘導体は、3級アミン化合物であり、好ましくはその数平均分子量(本明細書中、数平均分子量は、すべてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレンを標準として測定した数平均分子量である。以下同じ。)が400～3000、より好ましくは500～2000の範囲にある。

20

【0029】

前記ジアミノベンゾフェノン誘導体の数平均分子量がこの範囲であると、光ラジカル重合開始剤分子の揮発性を抑制しつつ、アウトガス成分を低減でき、さらに、液晶シール剤組成物として用いた場合には、該シール剤組成物の液晶への溶解性を抑制し、液晶表示パネルの表示不良の原因を低減することができる。さらに(B)アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーに対する溶解性が良好であり、光増感剤として(A-2)光ラジカル重合開始剤に対する増感作用を十分に発揮できるため好ましい。

30

【0030】

上記式1で表される4,4'-ジアミノベンゾフェノン化合物としては、具体的には例えば、4,4'-ジアミノベンゾフェノン; 2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のハロゲン化ジアミノベンゾフェノン; 2,2',6,6'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン等のアルキルジアミノベンゾフェノン等が挙げられるが、これらの中では、4,4'-ジアミノベンゾフェノンが好ましい。

【0031】

上記式1の4,4'-ジアミノベンゾフェノン化合物と反応しうる、オキシラン基、チイラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基以外の官能基を有する化合物としては、イソシアネート、カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物、カルボン酸、スルホン酸等が挙げられる。

40

【0032】

しかしながら、これらとの反応により生成する化合物は3級アミンではなく、その増感作用は、上記式1の4,4'-ジアミノベンゾフェノン化合物と、オキシラン基、チイラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも1つの反応性官能基を有する化合物との反応によって得られるジアミノベンゾフェノン誘導体よりも低いため、オキシラン基、チイラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも1つの反応性官能基を有する化合物を用いることが望ましい。

【0033】

50

さらに、オキシラン化合物やチイラン化合物を上記式 1 の 4 , 4' - ジアミノベンゾフェノン化合物に付加させて得られた化合物は、2 級水酸基や 2 級メルカプト基を有するため、(B) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーに対する溶解性が良好で光硬化速度が向上する傾向にあり、より好ましい。

【 0 0 3 4 】

オキシラン基、チイラン基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも 1 つの反応性官能基を有する化合物は、特に限定されるものではなく、公知の材料を使用することが可能である。

【 0 0 3 5 】

上記式 1 の 4 , 4' - ジアミノベンゾフェノン化合物と反応させるオキシラン基を有する化合物の具体的な例として、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、*t*-ブチルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート[ここで(メタ)アクリレートとはアクリレート及び/又はメタアクリレートを意味するものである。]、シクロヘキセンオキシド等の単官能エポキシ樹脂、;

ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールE、ビスフェノールSに代表される 2 官能フェノールをエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド変性したジオール、またはエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等と、エピクロルヒドリンとを反応させた 2 官能グリシジルエーテル化合物、アジピン酸、イタコン酸、イソフタル酸、テレフタル酸と、エピクロルヒドリンとを反応させた 2 官能グリシジレステル化合物、ポリフェノールのグリシジルエーテル化合物、フェノールノボラックのグリシジルエーテル化合物、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル化合物、ポリオールのグリシジルエーテル化合物、エポキシ化ポリブタジエン等の多官能エポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

上記式 1 の 4 , 4' - ジアミノベンゾフェノン化合物に付加させるオキシラン化合物としては、上記の一種または二種以上を組み合わせ使用しても良く、上記単官能エポキシ樹脂が好ましく、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル等の単官能グリシジルエーテル化合物がより好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、チイラン化合物としては、上記のオキシラン化合物の酸素原子を硫黄原子で置き換えた化合物が挙げられる。

アクリロイル基あるいはメタクリロイル基を有する化合物の具体的な例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリル酸エステルモノマー;エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコールのモノ-またはジ(メタ)アクリル酸エステル類;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのモノ-またはジ(メタ)アクリル酸エステル類;ビスフェノールA、E0変性ビスフェノールA、P0変性ビスフェノールA、ビスフェノールF、E0変性ビスフェノールF、P0変性ビスフェノールF等のビスフェノールあるいはアルキレンオキシド変性ビスフェノールのジ(メタ)アクリル酸エステル類;グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスルトール

、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類のモノ - 、ジ - またはオリゴ (メタ) アクリル酸エステル類 ; ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸とから合成されるエポキシ (メタ) アクリレート ; ポリエステル (メタ) アクリレートが挙げられ、これらの一種または二種以上を組み合わせ使用しても良い。これらのうちでは、単官能 (メタ) アクリル酸エステルモノマーが好ましい。

【 0 0 3 8 】

前記 (A - 1) 光増感剤としてのジアミノベンゾフェノン誘導体を得るための反応には溶媒を使用してもよく、芳香族系炭化水素溶媒、非プロトン性の極性溶媒、またはハロゲン系溶媒が望ましい。また、反応温度は 8 0 ~ 1 6 0 が好ましく、特に、1 1 0 ~ 1 4 0 の範囲が望ましい。また、反応触媒として、アルカリ金属のヨード塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、3級アミン、クラウンエーテルを添加してもよい。

【 0 0 3 9 】

上記 (A - 1) 光増感剤は、光硬化性成分である (B) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー 1 0 0 重量部に対して、通常 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量部の量で、本発明の光硬化性樹脂組成物中に含まれるように使用される。光の増感作用効果の点で上記の範囲が好ましい。

【 0 0 4 0 】

(A - 2) 光ラジカル重合開始剤

(A - 2) 光ラジカル重合開始剤は、二分子光開始剤、タイプ2光開始剤とも呼ばれる水素引抜き型光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。具体的には、例えば、ベンゾフェノン骨格 (但し、前記式1で表される4,4'-ジアミノベンゾフェノン化合物由来のジアミノベンゾフェノン誘導体を除く。) 、オキシフェニル酢酸骨格、ベンジル骨格 ($Ph-CO-CO-Ph$; Ph はフェニル基を表す。) 、アントラキノン骨格、フルオレノン骨格、キサントン骨格、チオキサントン骨格、カンファーキノン骨格、アクリジン骨格等を有する化合物が挙げられ、これらの一種または二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 4 1 】

ベンゾイン系化合物、アセトフェノン類、ヒドロキシアセトフェノン類、 α -アミノアセトフェノン類、 α -アシルオキシムエステル類、アシルホスフィンオキサイド系化合物、アゾ系化合物に代表される自己解裂型光開始剤は、活性エネルギー線を吸収し、励起状態から分子内解裂を起こし、活性なフェニルラジカル、メチルラジカル等を生成するため、アウトガス成分としてベンズアルデヒド、トルエン、シクロヘキサノン、アセトン等が発生することがある。

【 0 0 4 2 】

これに対して、上記水素引抜き型光ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線を吸収し、三重項励起状態にある光ラジカル重合開始剤が水素供与体と励起状態のコンプレックス、すなわちエキサイプレックスを形成し、水素供与体から水素原子を引抜いて活性ラジカルを生成してラジカル重合を開始するため、分解生成物が少なく、アウトガス成分がほとんど発生しない。

【 0 0 4 3 】

したがって、揮発性を抑制した水素引抜き型光ラジカル重合開始剤を用いれば、アウトガス成分を極端に少なくすることができる。

このような観点から本発明では、光ラジカル重合開始剤としては、その数平均分子量が好ましくは 3 5 0 ~ 3 0 0 0 、より好ましくは 5 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲にある水素引抜き型光ラジカル重合開始剤が望ましい。水素引抜き型光ラジカル重合開始剤の数平均分子量がこの範囲であると、光ラジカル重合開始剤分子の揮発性を抑制しつつ、アウトガス成分の発生を低減でき、また、液晶シール剤組成物として用いた場合には液晶への溶解性を抑

10

20

30

40

50

制し、液晶表示パネルの表示不良の原因を低減することができる。さらに（Ｂ）アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーに対する溶解性が良好であり、光ラジカル重合開始剤としてのラジカル重合開始能力が十分に発揮されるため好ましい。

【 0 0 4 4 】

上記の条件を満たしていれば、水素引抜き型光ラジカル重合開始剤には公知の材料が使用できる。例えば、ベンゾイル安息香酸、オキシフェニル酢酸、アントラキノンカルボン酸、フルオレノンカルボン酸等のカルボン酸とアルコールとのエステル化反応、カルボン酸とエポキシ基含有化合物との付加反応、カルボン酸とアミンとの付加反応、また、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシアントラキノン、ヒドロキシフルオレノン等のフェノール性水酸基含有化合物とエポキシ基含有化合物との付加反応、フェノール性水酸基含有化合物と酸無水物または酸クロライドとのエステル化反応、また、クロロベンゾフェノン、プロモベンゾフェノン、フロロベンゾフェノン、クロロアントラキノン、クロロフルオレノン等のハロゲン化物と水酸基含有化合物とのエーテル化反応等の公知の反応を利用すれば、数平均分子量 350 ~ 3000 の水素引抜き型光ラジカル重合開始剤を容易に合成できる。

【 0 0 4 5 】

特に、該水素引抜き型光ラジカル重合開始剤として、ベンゾフェノン骨格（但し、前記式 1 で表される 4,4'-ジアミノベンゾフェノン化合物由来のジアミノベンゾフェノン誘導体を除く。）、オキシフェニル酢酸骨格、ベンジル骨格を有する化合物は、（Ａ-１）光増感剤としてのジアミノベンゾフェノン誘導体と効率よくエキサイプレックスを形成するため、より好ましい。

【 0 0 4 6 】

（Ａ-２）光ラジカル重合開始剤は、光硬化性成分である（Ｂ）アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 1 ~ 10 重量部の量で使用する。この範囲であると、光硬化性及び接着信頼性の点で好ましい。

【 0 0 4 7 】

（Ｂ）アクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸エステルモノマー及び/又はこれらのオリゴマー

（Ｂ）アクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸エステルモノマー及び/又はこれらのオリゴマーは、数平均分子量が 250 ~ 2000 の範囲にあることが好ましく、250 ~ 1000 の範囲にあることがより好ましい。数平均分子量が、この範囲にあると、（Ｂ）アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーの液晶に対する溶解性、拡散性が低く、得られる液晶表示パネルの表示特性が良好であり、また後述する（Ｃ）熱硬化性樹脂組成物、特に、（Ｃ-１）エポキシ樹脂及び（Ｃ-２）潜在性エポキシ硬化剤に対する相溶性が良好であるため好ましい。

【 0 0 4 8 】

上記の条件を満たしていれば、アクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸エステルモノマー及び/又はこれらのオリゴマーとしては公知の材料が使用できる。具体的には、例えば、トリス（２-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（ジ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有する（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート又はそのオリゴマー、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンポリ（メタ）アクリレート、EO変性ジトリメチロールプロパンポリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンポリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート又はそのオリゴマー、EO変性ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジ

ペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、E0変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート等の脂肪族多価アルコールまたはそれらのE0変性、カプロラクトン変性、アルキル変性アルコールのジ(メタ)アクリレート；E0変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、P0変性ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ビスフェノールAの(メタ)アクリレート、E0変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート等のアルキレンオキサイド変性やカプロラクトン変性ビスフェノールのジ(メタ)アクリレート；ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、P0変性ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。

10

【0049】

さらに、(B)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーとして、公知のポリエステルポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルエステルウレタンポリ(メタ)アクリレート等も使用できる。

【0050】

また、(B)アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーは、分子蒸留法、水洗法などにより、高純度化処理を行ったものを使用することが好ましい。

20

【0051】

なお、本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記の(A-1)(A-2)(B)に加えて、必要に応じて、後述する(D)充填剤を含んでもよい。

本発明の液晶シール剤組成物は、前記光硬化性樹脂組成物を含有してなり、該光硬化性樹脂組成物を液晶シール剤組成物としてそのまま使用してもよいが、上記の(A-1)(A-2)(B)に加え、後述する(C)熱硬化性樹脂組成物を含む液晶シール剤組成物であることが好ましく、さらに、(D)充填剤、(E)その他の添加剤(例えば、応力緩和剤、シランカップリング剤、連鎖移動剤、熱ラジカル発生剤等)を含有しても良い。

30

【0052】

(C)熱硬化性樹脂組成物

(C)熱硬化性樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂としては、一般的に、エポキシ樹脂、熱硬化型(メタ)アクリレート樹脂、イソシアネート樹脂、フェノール樹脂が挙げられるが、これらの中では、エポキシ樹脂が好ましい。

【0053】

したがって、(C)熱硬化性樹脂組成物の形態としては、次の(C-1)エポキシ樹脂と(C-2)潜在性エポキシ硬化剤とを含んでなるものが好ましい。

(C-1)エポキシ樹脂

(C-1)エポキシ樹脂としては、環球法(JISK2207に準拠)による軟化点が40以上の固形エポキシ樹脂であることが好ましい。

40

該固形エポキシ樹脂の環球法による軟化点温度が40以上であると、得られる液晶シール剤組成物の、光及び熱併用硬化後の硬化体のガラス転移温度が高くなり、高温高湿下における液晶表示パネルの信頼性が高くなるため好ましい。なお、環球法による軟化点温度の上限値はとくに限定されるものではないが、通常は120以下である。

【0054】

さらに、該エポキシ樹脂の数平均分子量は500~2000の範囲にあることが好ましい。数平均分子量がこの範囲にあると、該固形エポキシ樹脂の液晶に対する溶解性、拡散性が低く、得られる液晶表示パネルの表示特性が良好であり、また(B)アクリル酸エステルモノマー及び/又はメタクリル酸エステルモノマー及び/又はこれらのオリゴマーに対する相溶性が良好である。

50

【 0 0 5 5 】

上記の条件を満たしていれば、エポキシ樹脂としては公知の材料が使用できるが、具体例として以下のものが例示される。

例えば、ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F、ビスフェノール A D 等で代表される芳香族ジオール類及び/又はそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコール変性したジオール類と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物；フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマー等で代表されるポリフェノール類と、エピクロルヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物；キシリレンフェノール樹脂のグリシジルエーテル化合物類等が具体的な例として挙げられる。

10

【 0 0 5 6 】

また、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等のエポキシ化ジエン重合体、ビス（2，3 - エポキシシクロペンチル）エーテル、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂（CTBN、ATBN等による変性）、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、エーテルエラストマー添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、シリコンゴム変性エポキシ樹脂、アクリル変性エポキシ樹脂等の変性エポキシ樹脂類も、本発明の目的を損なわない範囲で使用可能である。

【 0 0 5 7 】

また、これらのエポキシ樹脂は、分子蒸留法などにより高純度化を行ったものを使用することが好ましい。

20

上記（C - 1）エポキシ樹脂は、（B）アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー 100 重量部に対して、通常 50 ~ 200 重量部、好ましくは 70 ~ 150 重量部の量で使用することが望ましい。液晶シール剤組成物中のエポキシ樹脂の含有量がこの範囲であれば、光硬化のみでも十分な接着性が発現し、光硬化から熱硬化までの間に液晶パネルの位置ずれ、ギャップ変動を起こさず、さらに光及び熱併用硬化後の硬化体のガラス転移温度が高くなり、高温高湿条件での接着信頼性が高く、液晶表示パネルの信頼性が高くなり好ましい。

【 0 0 5 8 】

（C - 2）潜在性エポキシ硬化剤

30

（C - 2）潜在性エポキシ硬化剤としては、公知のものが使用できるが一液型で粘度安定性が良好な配合物を与えることができる点からは、有機酸ジヒドラジド化合物、イミダゾール及びその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン等が好ましく挙げられる。これらは単独で用いても組み合わせて使用しても良い。

【 0 0 5 9 】

これらのうち、潜在性エポキシ硬化剤としては、アミン系潜在性硬化剤であって、かつ、その融点または環球法（JISK 2207 に準拠）による軟化点温度が、100 以上であるものがより好ましい。

【 0 0 6 0 】

アミン系潜在性硬化剤を使用すると、アミンの活性水素が、前記成分（B）アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーの（メタ）アクリロイル基へ対し熱求核付加反応を起こすため硬化性が向上する。

40

【 0 0 6 1 】

即ち、アミン系潜在性硬化剤は（B）アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーと（C - 1）エポキシ樹脂の双方に対して熱反応特性を示すため、両成分の相溶化成分として機能し、液晶表示パネルの表示特性、接着信頼性などのパネルの信頼性が良好となり好ましい。

【 0 0 6 2 】

なお、融点または環球法による軟化点温度の上限値はとくに限定されないが、通常は 250 以下である。

50

アミン系潜在性硬化剤であって、かつ、その融点または環球法による軟化点温度が100以上である(C-2)潜在性エポキシ硬化剤の具体例としては、例えば、ジシアンジアミド(融点209)等のジシアンジアミド類;アジピン酸ジヒドラジド(融点181)、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(融点120)等の有機酸ジヒドラジド;2,4-ジアミノ-6-[2'-エチルイミダゾール-(1')]-エチルトリアジン(融点215~225)、2-フェニルイミダゾール(融点137~147)、2-フェニル-4-メチルイミダゾール(融点174~184)、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール(融点191~195)等のイミダゾール誘導体等が挙げられる。

10

【0063】

また、本発明に使用される潜在性エポキシ硬化剤は、水洗法、再結晶法などにより、高純度化処理を行ったものを使用することが好ましい。

該潜在性エポキシ硬化剤は、(B)アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー100重量部に対し、通常10~100重量部、好ましくは30~80重量部の量で液晶シール剤組成物中に含有されることが好ましい。液晶シール剤組成物中にこの範囲で潜在性エポキシ硬化剤が含まれていると、得られる液晶表示パネルの接着信頼性が発現され、また、液晶シール剤組成物の粘度安定性も維持できる。

【0064】

なお、液晶シール剤組成物の成分として、上記(A-1)(A-2)(B)(C)成分に加えて、さらに(D)充填剤を使用すると、光及び熱併用硬化型液晶シール剤組成物として接着強度、接着信頼性が向上するため好ましい。

20

【0065】

(D) 充填剤

本発明の液晶シール剤組成物に使用する充填剤としては、通常、電子材料分野で使用可能なものであればいずれでもよく、具体的には、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機充填剤が挙げられる。

30

【0066】

また、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、これらを構成するモノマーと該モノマーと共重合可能なモノマーとを共重合させた共重合体などの公知の有機充填剤も使用可能である。

【0067】

さらに、上記充填剤を、エポキシ樹脂やシランカップリング剤等でグラフト化変性させたのち使用することも可能である。

本発明に用いられる充填剤の最大粒径は、レーザー回折法で通常10μm以下、好ましくは6μm以下、さらに好ましくは4μm以下である。充填剤の最大粒子径値が上記範囲であれば、液晶セル製造時のセルギャップの寸法安定性が一層向上し好ましい。

40

【0068】

該充填剤は、充填剤を除いた液晶シール剤組成物の全量100重量部に対して、好ましくは1~40重量部、より好ましくは10~30重量部の量で用いられる。充填剤の使用量が上記範囲内であれば、液晶シール剤組成物のガラス基板上への塗布安定性が良好であり、さらに、光硬化性も良好となるためセルギャップ幅の寸法安定性が向上する。

【0069】

(E) その他の添加剤

本発明の液晶シール剤組成物では必要に応じて、さらに、部分アクリル化エポキシ樹脂、エラストマー、連鎖移動剤、熱ラジカル発生剤、シランカップリング剤等のカップリング剤、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等

50

の添加剤の使用が可能である。

【 0 0 7 0 】

また、所望のセルギャップを確保するためスペーサー等を配合しても良い。

< 光硬化性樹脂組成物または液晶シール剤組成物の調製方法 >

本発明の光硬化性樹脂組成物または液晶シール剤組成物の調製方法には特に限定はなく、上記各成分を常法により混合して得ることができる。混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機等のすでに公知の混練機械を介して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送されて良い。

【 0 0 7 1 】

< 光硬化性樹脂組成物または液晶シール剤組成物の粘度 >

本発明の光硬化性樹脂組成物または液晶シール剤組成物の粘度は特に限定されないが、液晶シール剤に使用する場合には、E型粘度計による25℃の粘度が30～1000 Pa・sの範囲が好ましく、100～500 Pa・sの範囲がより好ましい。

【 0 0 7 2 】

< 液晶表示パネルおよびその製造方法 >

本発明の液晶表示パネルは、前述のようにして得られた液晶シール剤組成物を用いて、液晶滴下工法により製造される。

【 0 0 7 3 】

具体的な製造方法の一例を以下に説明する。

予め設定したギャップ幅のスペーサーを本発明の液晶シール剤組成物に混合する。

さらに一對の液晶セル用ガラス基板を用い、一方の液晶セル用ガラス基板上に該液晶シール剤組成物をディスペンサーにて枠型に塗布する。次いで、対となるガラス基板の貼り合わせ後のパネル内部容量に相当する液晶材料をその枠内に精密に滴下する。その後、他方のガラスを対向させ、加圧下で紫外線を1000～18000 mJの量を照射してガラス基板を貼り合わせる。さらにその後、無加圧のまま110～140℃の温度で1時間加熱して充分に硬化させ液晶表示パネルを形成する。

【 0 0 7 4 】

用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げられる。なお、前記した基板群では当然のこととして酸化インジウムに代表される透明電極やポリイミド等に代表される配向膜、その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工される。いわゆる液晶セル構成用ガラス基板又は同プラスチック基板が用いられる。

【 0 0 7 5 】

液晶セル用基板に液晶シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えば、スクリーン印刷塗布方法又はディスペンサー塗布方法などで行って良い。

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。なお、例中に記載の「部」は、「重量部」を意味する。

【 0 0 7 6 】

[合成例1]

(A-1) 光増感剤(ジアミノベンゾフェノン誘導体)の合成1

攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、滴下ロート、還流冷却管を備えた内容積500 mlの四つ口フラスコへ、4,4'-ジアミノベンゾフェノン 10.0 g (1モル当量)、テトラブチルホスホニウムブロミド 0.2 g (0.01モル当量)、1-メチル-2-ピロリドン 20.0 gを仕込み、窒素気流下、120℃のオイルバスで加熱溶解した後、滴下ロートよりp-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル 58.4 g (6モル当量)を30分かけて滴下し、そのままの温度で20時間反応させた。

【 0 0 7 7 】

反応溶液にトルエン 200 mlを加え均一溶解し、これに超純水 200 mlを加え水洗を行った。超純水による水洗を8～10回行った後、エバポレータを用い80℃、8000～10000 Paの条件でトルエンを除去した後、120℃、500 Pa程度の減

10

20

30

40

50

圧乾燥により、トルエンや未反応の *p*-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル等のアウトガス成分を完全に除去した。

【0078】

得られたオリゴマー型光増感剤は黄色固体であり、FT-IR、¹H-NMRで完全に3級アミン化されたことを確認し、Shodex製GPCsystem21 GPC KF-803Lにより分子量を測定したところ、ポリスチレン換算数平均分子量1950であった。

【0079】

なお、その他の分子量測定条件は以下のとおりである。

使用カラム；KF-803L×3本

溶媒；THF、1.0ml/min

測定温度；40

[合成例2]

(A-1)光増感剤(ジアミノベンゾフェノン誘導体)の合成2

合成例1の*p*-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテルをフェニルグリシジルエーテル 42.5g(6モル当量)に替えて同等の合成を行い、合成例1と同様にFT-IR、¹H-NMR、GPCによる分析を行った。

【0080】

得られたオリゴマー型光増感剤は黄色固体であり、数平均分子量は1340であった。

[合成例3]

(A-1)光増感剤(ジアミノベンゾフェノン誘導体)の合成3

合成例1の*p*-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテルをブチルグリシジルエーテル 36.9g(6モル当量)に替えて同等の合成を行い、合成例1と同様にFT-IR、¹H-NMR、GPCによる分析を行った。

【0081】

得られたオリゴマー型光増感剤は黄色粘調液体であり、数平均分子量は1070であった。

[合成例4]

(A-1)光増感剤(ジアミノベンゾフェノン誘導体)の合成4

合成例1の*p*-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテルをメチルメタクリレート 28.3g(6モル当量)に替え、空気バブリング下で同等の合成を行い、合成例1と同様にFT-IR、¹H-NMR、GPCによる分析を行った。

【0082】

得られたオリゴマー型光増感剤は黄色粘調液体であり、数平均分子量は650であった。

[合成例5]

(A-2)光ラジカル重合開始剤の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、温度計、滴下ロート、還流冷却管を備えた内容積500mlの四つ口フラスコへ、エポキシ当量185のビスフェノールAジグリシジルエーテル(YL-980；ジャパンエポキシレジン社製) 10.0g(1モル当量)、*o*-ベンゾイル安息香酸を12.2g(2モル当量)仕込み、窒素気流下、120のオイルバスで加熱3時間反応させ、反応液の酸価(mg KOH/g)が0.5以下になった事を確認した。

【0083】

反応溶液にトルエン 200mlを加え均一溶解し、これに超純水 200mlを加え水洗を行った。超純水による水洗を4~5回行った後、エバポレータを用い80、8000~10000Paの条件でトルエンを除去した後、120、500Pa程度の減圧乾燥により、トルエン等のアウトガス成分を完全に除去した。得られた光ラジカル重合開始剤は白色固体であった。合成例1と同様の条件でGPCによる分子量測定を行ったところ、数平均分子量は830であった。

10

20

30

40

50

【実施例 1】

【0084】

(A-1) 光増感剤として合成例 1 のジアミノベンゾフェノン誘導体 2 部、(A-2) 光ラジカル重合開始剤として合成例 5 の光ラジカル重合開始剤 3 部、(B) アクリル酸エステル及び/又はメタアクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーとして、ペンタエリスリトールトリアクリレート(ビスコート#300 : 大阪有機化学工業社製、分子量 : 298) 100 部を加熱溶解させて均一溶液とし、E 型粘度計(TVE-30H : 東機産業社製)による 25 初期粘度が 1.2 Pa・s となる光硬化性樹脂組成物(P1)を得た。

【0085】

なお、上記ペンタエリスリトールトリアクリレートは、トルエン及び超純水を用いた、洗浄を 3 回繰り返して高純度化処理を行い、その後、80、8000~10000 Pa の減圧処理により、アウトガス成分を除去してから使用した。

【0086】

得られた光硬化性樹脂組成物(P1)を用いて、光硬化性、アウトガス測定、表示特性の試験を下記試験方法 1 に従い実施した。光硬化性樹脂組成物(P1)の配合内容と、光硬化性、アウトガス測定、表示特性の試験結果を表 1 に示す。

【0087】

< 試験方法 1 >

1-1. 光硬化性テスト

光硬化性樹脂組成物(P1)に 5 μ m のガラスファイバーを 1 重量% 添加した試料を、25 mm x 45 mm 厚さ 5 mm のアルカリガラスにはさみ、東芝製紫外線照射装置により、30 mW / cm² の紫外線照射照度で 15 mJ / cm² の光エネルギーで照射を行い、アルカリガラスが固定されるまでに必要な光エネルギー量を測定した。このとき、紫外線・熱線カットフィルターを用いて、(i) 波長 330 nm ~ 450 nm 及び(ii) 波長 370 nm ~ 450 nm の紫外及び可視光を照射した。

【0088】

硬化に必要な光エネルギー量が 30 mJ / cm² 未満の場合には、硬化性良好の意味で記号、30 ~ 100 mJ / cm² の光エネルギーが必要な場合は硬化性がやや劣る意味で記号、さらに 100 mJ / cm² を超える光エネルギーが必要な場合には硬化性不良の意味で記号 x として、表 1 中に記載した。

1-2. 光硬化時のアウトガス測定

光硬化性樹脂組成物(P1) 10 mg を、10 mL のバイアルビンへ秤量、密閉し、バイアルビン底面から東芝製紫外線照射装置により、紫外線・熱線カットフィルターを用いて波長 330 nm ~ 450 nm の紫外および可視光を 100 mW / cm² の紫外線照射照度で 2000 mJ / cm² の光エネルギーで光硬化を行った後、ヘッドスペース(HP7694 : Hewlett Packard 製)にて 120 で 5 分間加熱し、GC(HP-6890 : Hewlett Packard 製)によりアウトガス測定を行った。アウトガス量は、トルエン換算により ppm で測定した。

1-3. 液晶表示パネル表示特性テスト

透明電極及び配向膜を付した 40 mm x 45 mm ガラス基板(RT-DM88PIN : EHC 社製)上に、液晶シール剤組成物として光硬化性樹脂組成物(P1)に 5 μ m のガラスファイバーを 1 重量% 添加したものをを用いて、ディスペンサー(ショットマスター ; 武蔵エンジニアリング社製)にて 0.5 mm の線幅、20 μ m の厚みで 35 mm x 40 mm の枠型に描画し、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料(MLC-11900-000 : メルク社製)を、ディスペンサーを使用し枠内に精密に滴下し、さらに対となるガラス基板を減圧下で貼り合わせ、荷重をかけ固定した後、東芝製紫外線照射装置を使用し、370 nm ~ 450 nm の長波長紫外および可視光により 100 mW / cm² の紫外線照射照度で 2000 mJ / cm² の光エネルギーで光硬化を行ったのち、両面に偏向フィルムを貼り付けた。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 9 】

室温にて24時間静置後、その液晶パネルを、直流電源装置を用い5Vの印加電圧で駆動させた際の液晶シール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かでパネル表示特性の評価判定を行った。

【 0 0 9 0 】

該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を表示特性が良好であるとして記号 で、シール際の近傍の0.5mm以内が正常に液晶表示されない場合をやや表示特性が劣るとして記号 で、またシール際の近傍0.5mmを超えて表示機能の異常を見た場合を表示特性が著しく劣るとして記号 x と表示した。

【 実施例 2 】

10

【 0 0 9 1 】

成分(A-1)光増感剤を合成例2に示した化合物に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、光硬化性樹脂組成物(P2)を製造し、実施例1と同様に試験を実施した。結果を表1に示す。

【 実施例 3 】

【 0 0 9 2 】

成分(A-1)光増感剤を合成例3に示した化合物に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、光硬化性樹脂組成物(P3)を製造し、実施例1と同様に試験を実施した。結果を表1に示す。

【 実施例 4 】

20

【 0 0 9 3 】

成分(A-1)光増感剤を合成例4に示した化合物に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、光硬化性樹脂組成物(P4)を製造し、実施例1と同様に試験を実施した。結果を表1に示す。

【 0 0 9 4 】

[比較例 1]

成分(A-1)光増感剤を低分子光増感剤であるN,N'-テトラエチルジアミノベンゾフェノンに置き換えた以外は、実施例1と同様にして、光硬化性樹脂組成物(C1)を製造し、実施例1と同様に試験を実施した。結果を表1に示す。

【 0 0 9 5 】

30

[比較例 2]

成分(A-2)光ラジカル重合開始剤を自己解裂型のオリゴマー型 -ヒドロキシアセトフェノンであるポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン] (KIP150 : ランバーティ製、GPCによる数平均分子量450)に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、光硬化性樹脂組成物(C2)を製造し、実施例1と同様に試験を実施した。結果を表1に示す。

【 0 0 9 6 】

[比較例 3]

成分(A-1)光増感剤を用いず、成分(A-2)光ラジカル重合開始剤を自己解裂型-アミノアセトフェノン化合物である、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(イルガキュア369 : チバスペシャルティケミカルズ製、分子量367)に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、光硬化性樹脂組成物(C3)を製造し、実施例1と同様に試験を実施した。結果を表1に示す。

40

【 0 0 9 7 】

[比較例 4]

成分(A-1)光増感剤を用いず、成分(A-2)光ラジカル重合開始剤を自己解裂型アシルホスフィンオキサイド化合物である、2,4,6,-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(ルシリンTPO : BASF製、分子量348)に置き換えた以外は、実施例1と同様にして、光硬化性樹脂組成物(C4)を製造し、実施例1と同様に試験を実施した。結果を表1に示す。

50

【0098】

【表1】

表1

光硬化性樹脂組成物と試験結果

光硬化性樹脂組成物	実施例1				比較例1				比較例2				比較例3				比較例4			
	P1	P2	P3	P4	C1	C2	C3	C4	P1	P2	P3	P4	C1	C2	C3	C4	P1	P2	P3	P4
合成例1	2部								2部											
合成例2		2部								2部										
合成例3			2部																	
合成例4				2部																
N,N'-テトラエチルジアミノベンゾフェノン					2部															
合成例5	3部	3部	3部	3部	3部				3部				3部							
KIP150																				
イルガキユア7369																				
ルシリンTPO	100部	100部	100部	100部	100部				100部				100部							
ビスコート#300																				
(B)アクリル酸エステル及び/又はタカリ酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー																				
(A-2)光ラジカル重合開始剤																				
試験結果																				
1-1. 光硬化性	(i)330~450nm (mJ/cm ²)				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(ii)370~450nm (mJ/cm ²)				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1-2. アウトガス測定(ppm)					60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
1-3. 液晶表示パネル表示テスト					○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(A-1)光増感剤

- ・合成例1(数平均分子量: 1950)
- ・合成例2(数平均分子量: 1340)
- ・合成例3(数平均分子量: 1070)
- ・合成例4(数平均分子量: 650)
- ・合成例5(数平均分子量: 830)
- ・KIP150(ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-(4-(1-メチルピリロ)フェニル)プロパノン]: ランパティ製、数平均分子量: 450)
- ・イルガキユア7369(2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリニル)エーテル)-1: チバ(ベシリテ)ミカルズ製、分子量: 367)
- ・ルシリンTPO(2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルアセトキシド: BASF製、分子量: 348)
- ・(B)アクリル酸エステル及び/又はタカリ酸エステル及び/又はこれらのオリゴマー
- ・ビスコート#300(ベンジエリスチート-トリブチルアクリレート: 大阪有機化学工業社製、分子量: 298)

【0099】

表1より、(A-1)光増感剤としてジアミノベンゾフェノン誘導体と、(A-2)光ラジカル重合開始剤としてベンゾフェノン骨格を有する化合物とを併用した光硬化性樹脂組成物は370~450nmの長波長紫外および可視光での硬化性が良好であり、かつ、アウトガス成分が極端に少ないことが分かる。

【0100】

これに対し、比較例2では自己解裂型のオリゴマー型 - ヒドロキシアセトフェノンを光開始剤に使用しているため、ジアミノベンゾフェノン誘導体とエキサイプレックス形成が効率よく行われず、光硬化性が劣る結果となった。

【0101】

また、液晶表示パネル表示特性テストにおいても、低分子のN, N'-テトラエチルジアミノベンゾフェノンを使用した比較例1や他の自己解裂型光開始剤を使用した比較例3、比較例4では、材料自体の液晶汚染性、アウトガス成分による液晶汚染性により表示特性の低下が観測されたが、本発明における光硬化性樹脂組成物であれば、良好な表示特性

10

20

30

40

50

を示す液晶表示パネルが得られることがわかった。

【実施例 5】

【0102】

(C-1) 固形エポキシ樹脂として O-クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (EOCN-1020-75 : 日本化薬社製) 100 部 (JISK2207 に準拠した環球法による軟化点温度は 75、GPC による数平均分子量は 1100) を、(B) アクリル酸エステル及び/又はメタアクリル酸エステル及び/又はこれらのオリゴマーとしてのペンタエリスリトールトリアクリレート (ビスコート #300 : 大阪有機化学工業社製) 100 部 (トルエン及び超純水を用いた、洗浄を 3 回繰り返して高純度化処理を行い、その後、80、8000~10000 Pa の減圧処理により、アウトガス成分を除去してから使用した。) に加熱溶解させて均一溶液とした。

10

【0103】

次いで、この溶液と、(C-2) 潜在性エポキシ硬化剤として、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン (アミキュアVDH-J : 味の素社製) を 40 部 (メタノールによる再結晶を 3 回繰り返して、高純度処理して使用)、及び、2-フェニル-4-メチルイミダゾール (キュアゾール 2P4MZ : 四国化成製) を 2 部 (メタノールによる再結晶を 3 回繰り返して、高純度処理して使用)、さらに (A-2) 光ラジカル重合開始剤として合成例 4 の光ラジカル重合開始剤を 3 部、(A-1) 光増感剤として合成例 1 のジアミノベンゾフェノン誘導体を 1 部、(D) 充填剤として超高純度シリカ (SO-E1 : アドマテックス社製、最大粒径 2 μm 、平均粒径 0.3 μm) を 20 部、ミキサーで予備混合し、次に 3 本ロールで固体原料が 5 μm 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して液晶シール剤組成物 (P5) を得た。

20

【0104】

なお、液晶シール剤組成物 (P5) は、E 型粘度計 (TVE-30H : 東機産業社製) による 25 初期粘度が 250 Pa \cdot s であった。

得られた液晶シール剤組成物 (P5) を用いて、粘度安定性、接着強度、接着信頼性、表示特性の試験を下記試験方法 2 に従い実施した。液晶シール剤組成物 (P5) の配合内容と、粘度安定性、接着強度、接着信頼性、表示特性の試験結果の試験結果を表 2 に示す。

【0105】

< 試験方法 2 >

2-1. 粘度安定性

液晶シール剤組成物 (P5) をポリエチレン製容器に入れ、密封したのち、密封時の 25 粘度値を 100 とし -10 / 30 日経過後の同粘度値の変化率で表した。10% 未満の変化率であった場合に貯蔵安定性が良好の意味で記号 で、また 10~50% の変化率であった場合を貯蔵安定性がやや問題の意味で記号、50% を超える変化があった場合を貯蔵安定性不良の意味で記号 x とし、表 2 中に記載した。

30

【0106】

2-2. 光及び熱硬化後の液晶シール剤組成物接着強度測定

液晶シール剤組成物 (P5) に 5 μm のガラスファイバーを 1 重量% 添加した試料を、25 mm x 45 mm 厚さ 5 mm の無アルカリガラス上に直径 1 mm の円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを十字に貼り合わせて、荷重をかけながら東芝製紫外線照射装置を使用し、紫外線・熱線カットフィルターを用いて、370 nm ~ 450 nm の長波長紫外および可視光を 100 mW / cm^2 で、2000 mJ / cm^2 照射し、光硬化を行った。

40

【0107】

さらに、オープンにて窒素雰囲気中 120 で 60 分間加熱処理したのち、得られた試験片を引っ張り試験機 (モデル 210 ; インテスコ社製) を使用し、引っ張り速度 2 mm / 分で平面引っ張り強度を測定した。

【0108】

50

2 - 3 . 高温高湿保管後の接着信頼性テスト

上記、光及び熱併用硬化後の液晶シール剤組成物接着強度測定テストと同様にして接着試験片を作成し、得られた接着試験片を温度 60 、湿度 95 % の高温高湿試験機に保管し、250 時間保管後に得られた試験片を引っ張り試験機（モデル 210 ; インテスコ社製）を使用し、引っ張り速度 2 mm / 分で平面引っ張り強度を測定した。

【0109】

そして、高温高湿保管前の接着強度に対する接着強度保持率が 50 % を超えるものを高温高湿保管後の接着信頼性が良好の意味で記号 で、また 30 ~ 50 % であった場合を高温高湿保管後の接着信頼性がやや問題の意味で記号 で、30 % 未満であった場合を長波長硬化性不良の意味で記号 x として、表 2 中に記載した。

10

【0110】

2 - 4 . 液晶表示パネル表示特性テスト

試験方法 1 - 3 . と同様に、透明電極及び配向膜を付した 40 mm x 45 mm ガラス基板（RT - DM88PIN ; EHC 社製）上に、液晶シール剤組成物（P5）に 5 μ m のガラスファイバーを 1 重量 % 添加したものを、ディスペンサー（ショットマスター ; 武蔵エンジニアリング社製）にて 0 . 5 mm の線幅、20 μ m の厚みで 35 mm x 40 mm の枠型に描画し、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料（MLC - 11900 - 000 ; メルク社製）を、ディスペンサーを使用し枠内に精密に滴下し、さらに対となるガラス基板を減圧下で貼り合わせ、荷重をかけ固定した後、東芝製紫外線照射装置を使用し、370 nm ~ 450 nm の長波長紫外および可視光により 100 mW / cm² の紫外線照射照度で 2000 mJ / cm² の照射エネルギーで光硬化を行い、さらに窒素雰囲気下で、120 、60 分加熱処理した後、両面に偏向フィルムを貼り付けた。

20

【0111】

その液晶パネルを、直流電源装置を用い 5 V の印加電圧で駆動させた際の液晶シール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かでパネル表示特性の評価判定を行った。

【0112】

該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を表示特性が良好であるとして記号 で、シール際の近傍の 0 . 5 mm 以内が正常に液晶表示されない場合をやや表示特性が劣るとして記号 で、またシール際の近傍 0 . 5 mm を超えて表示機能の異常を見た場合を表示特性が著しく劣るとして記号 x と表示した。

30

【0113】

[実施例 6 ~ 8]

表 2 に示した材料と配合量に従ったほかは実施例 5 と同様にして液晶シール剤組成物（P6）~（P8）を調製し、実施例 5 と同様に試験した。その結果を表 2 にまとめて示す。

【0114】

[比較例 5 ~ 8]

表 2 に示した材料と配合量に従ったほかは実施例 5 と同様にして液晶シール剤組成物（C5）~（C8）を調製し、実施例 5 と同様に試験した。その結果を表 2 にまとめて示す。

40

【0115】

【表 2】

表2 光及び熱併用硬化型液晶シール剤組成物と試験結果		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
液晶シール剤組成物		P5	P6	P7	P8	C5	C6	C7	C8
(A-1)光増感剤	合成例1	2部					2部		
	合成例2		2部						
	合成例3			2部					
	合成例4				2部				
(A-2)光ラジカル重合開始剤	NN'-テトラエチルジアミノベンゾフェノン					2部			
	合成例5	3部	3部	3部	3部	3部			
	KIP150						3部		
	イルガキュア369							3部	
(B)アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル及び/又はこれらのオリマー	ルシリンTPO								3部
	ビスコート#300	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部
	EOCN-1020-75	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部
	アミキュア VDH-J	40部	40部	40部	40部	40部	40部	40部	40部
(C-1)エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部
	エポキシ樹脂	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部
(C-2)重合性エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部
	エポキシ樹脂	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部	2部
(D)光増感剤	SO-E1	50部	50部	50部	50部	50部	50部	50部	50部
	SO-E1	50部	50部	50部	50部	50部	50部	50部	50部
試験結果									
2-1. 粘度安定性		○	○	○	○	○	○	△	△
2-2. 接着強度 (MPa)		20.1	20.1	21.2	19.2	18.9	15.2	18.0	18.5
2-3. 接着信頼性		○	○	○	○	○	×	○	○
2-4. 液晶表示パネル表示特性テスト		○	○	○	○	×	×	×	×

(A-1)光増感剤
・合成例1 (数平均分子量 : 1950)
・合成例2 (数平均分子量 : 1340)
・合成例3 (数平均分子量 : 1070)
・合成例4 (数平均分子量 : 650)
(A-2)光ラジカル重合開始剤
・合成例5 (数平均分子量 : 830)
・KIP150 (ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-4-(1-メチルピニル)フェニル]プロパノール) : ランパード製、数平均分子量 : 450)
・イルガキュア369 (2-ベンジリ-2-ジメチルアミノ-1-(4-メルカプトフェニル)エタノール) : 三菱化学工業株式会社、分子量 : 367)
・ルシリンTPO (2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルオキシド) : BASF製、分子量 : 348)
(B)アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルはこれらのオリゴマー
・ビスコート#300 (ベンジリルアクリレート) : 大阪有機化学工業株式会社、分子量 : 298)
(C-1)エポキシ樹脂
・EOCN-1020-75 (O-クレゾールホルマリン縮合エポキシ樹脂) : 日本化薬株式会社、軟化点温度 : 75℃、数平均分子量 : 1100)
(C-2)重合性エポキシ樹脂
・アミキュアVDH-J (1,3-ビス(4-エチルフェニル)プロパン-2,2-ジイル) : 味の素ファインテック株式会社、融点 : 120℃)
・エポキシ樹脂2P4MZ (2-フェニル-4-メチルイミダゾール) : 四国化成株式会社、融点 : 179℃)
(D)光増感剤
・SO-E1 (超高純度シリカ) : フトマックス社製)

【0116】

表2の結果より、本発明の液晶シール剤組成物は、粘度安定性が良好であり、また、光及び熱併用硬化後の接着特性、高温高湿保管後の接着信頼性、及び、液晶表示パネル表示特性に優れることが確認された。

【0117】

一方、低分子光増感剤N,N'-テトラエチルジアミノベンゾフェノンを使用した比較例5は、光硬化前や、光硬化後の加熱時に、低分子光増感剤が液晶中へ溶解、拡散してしまうため表示特性が著しく劣っていることがわかる。

【0118】

また、比較例6は前記の比較例2と同様に波長370~450nmでの光硬化性が低い
ため、接着強度、接着信頼性、表示特性において本発明による液晶シール剤組成物よりも劣り、比較例7~8は、前記比較例3~4と同様に、アウトガス成分が多いため表示特性が劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0119】

本発明は、フォトレジスト、半導体封止用樹脂、積層板用樹脂、コーティング剤、接着剤、インキ、シーリング剤等、電子材料分野、記録表示材料分野に有用であり、とくに液晶シール剤組成物として利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1339 5 0 5

- (72)発明者 宮脇 孝久
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 伊藤 健司
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 八城 賢一
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 永田 桂
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 伊藤 壮太
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 五味 俊一
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 池口 太蔵
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 佐々木 伸夫
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 中原 真
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

審査官 吉 澤 英一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 1 0 2 7 7 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 6 1 9 2 5 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 9 5 0 8 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-------------------|
| C 0 8 F | 2 / 0 0 - 2 / 6 0 |
| C 0 8 F | 2 0 / 0 0 |
| C 0 9 K | 3 / 1 0 |
| G 0 2 F | 1 / 1 3 3 9 |