

(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
2020年11月26日(26.11.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/235357 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08G 59/17 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/018662

(22) 国際出願日: 2020年5月8日(08.05.2020)

(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 2019-093781 2019年5月17日(17.05.2019) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 溝部 祐司(MIZOBE, Yuji).

(74) 代理人: 特許業務法人鷺田国際特許事務所 (WASHIDA & ASSOCIATES); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト8階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL DROPPING METHODS, LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 液晶滴下工法用封止剤、これを用いた液晶表示パネル、およびその製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a sealing agent for liquid crystal dropping methods, which is not likely to dissolve into liquid crystals during the production of a liquid crystal display panel, and which exhibits high adhesion to a substrate of the liquid crystal display panel after curing. A sealing agent for liquid crystal dropping methods according to the present invention, which solves the above-described problem, contains (A) an epoxy resin, (B) a curable resin that contains at least one (meth)acryloyl group in each molecule, (C) a photopolymerization initiator, and (D) a thermal curing agent. The epoxy resin (A) has an epoxy equivalent weight of 350 or more; a cured product of the epoxy resin (A) has a glass transition temperature of 100 °C or less; in the ultraviolet-visible absorption spectrum as determined by dissolving only the photopolymerization initiator (C) in tetrahydrofuran, the wavelength at which the absorbance is 0.1 or more when affirmed from the long wavelength side is 400 nm or more; and the content of the epoxy resin (A) is 5% by mass or more but less than 20% by mass.

(57) 要約: 液晶表示パネルを製造する際に液晶に溶出し難く、かつ硬化させたときに、液晶表示パネルの基板との接着性が高い液晶滴下工法用封止剤の提供を課題とする。上記課題を解決する液晶滴下工法用封止剤は、(A) エポキシ樹脂と、(B) 分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1つ以上有する硬化性樹脂と、(C) 光重合開始剤と、(D) 熱硬化剤と、を含む。(A) エポキシ樹脂は、エポキシ当量が350以上であり、(A) エポキシ樹脂の硬化物のガラス転移温度が100℃以下であり、(C) 光重合開始剤のみをテトラヒドロフランに溶解させて測定した紫外可視吸収スペクトルにおいて、長波長側から確認した際に吸光度が0.1以上となる波長が400nm以上であり(A) エポキシ樹脂の含有量が、5質量%以上20質量%未満である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

液晶滴下工法用封止剤、これを用いた液晶表示パネル、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液晶滴下工法用封止剤、これを用いた液晶表示パネル、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示パネルは通常、一对の基板と、これらの間に配置された枠状のシール部材と、一对の基板およびシール剤に囲まれた領域に充填された液晶と、を有する。近年、液晶の充填方法として、液晶滴下工法が多用されている。液晶滴下工法では、一对の基板の一方に、封止剤を塗布して枠状のシールパターンを形成する。そして、シールパターンを硬化させることなく、シールパターン内に液晶を滴下する。その後、一对の基板を、シールパターンを挟んで重ね合わせ、シールパターンに光を照射したり、加熱したりすることで、シールパターンを硬化させる（例えば特許文献1、および特許文献2）。封止剤の硬化物（以下「シール部材」とも称する）は、液晶の漏出を防ぐだけでなく、一对の基板を貼り合わせる機能も担う。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5584801号公報

特許文献2：特開2017-90931号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 液晶滴下工法では、未硬化の封止剤と液晶とが接触する。そのため、封止剤が含む成分の一部が液晶内に溶出し、液晶を汚染することがあった。また

、基板と封止剤の硬化物（シール部材）との接着強度が低いと、これらの間で剥離が生じ、液晶漏れ等が生じたりすることがあった。

[0005] そこで、本発明は、液晶滴下工法に使用可能な液晶滴下工法用封止剤であって、液晶表示パネルを製造する際に液晶に溶出し難く、かつ硬化させたときに、液晶表示パネルの基板との接着性が高い封止剤を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の封止剤を提供する。

[1] (A) エポキシ樹脂（ただし、分子内に（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は除く）と、(B) 分子内に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ以上有する硬化性樹脂と、(C) 光重合開始剤と、(D) 熱硬化剤と、を含み、前記(A) エポキシ樹脂は、エポキシ当量が350以上であり、前記(A) エポキシ樹脂100質量部と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を前記(A) エポキシ樹脂に対して化学当量と、ジメチルベンジルジアミン1質量部と、を混合し、110℃で3時間加熱し、さらに165℃で2時間加熱して得られる硬化物のガラス転移温度が100℃以下であり、前記(C) 光重合開始剤のみを、濃度が0.15質量%となるようにテトラヒドロフランに溶解させて測定した紫外可視吸収スペクトルにおいて、長波長側から確認したときにはじめて吸光度が0.1以上となる波長が400nm以上であり、前記(A) エポキシ樹脂の含有量が、5質量%以上20質量%未満である、液晶滴下工法用封止剤。

[0007] [2] 前記(C) 光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物、チオキサントン系化合物、アントラセン系化合物、およびチタノセン系化合物からなる群より選ばれる1つ以上の化合物である、[1]に記載の液晶滴下工法用封止剤。

[3] 前記(D) 熱硬化剤が、ジヒドラジド系熱潜在性硬化性、イミダゾール系熱潜在性硬化剤、アミンアダクト系熱潜在性硬化剤、およびポリアミン系熱潜在性硬化剤からなる群より選ばれる1つ以上の潜在性熱硬化剤である、[1]または[2]に記載の液晶滴下工法用封止剤。

[0008] 本発明は、以下の液晶表示パネルの製造方法を提供する。

[4] 一对の基板と、前記一对の基板の間に配置された枠状のシール部材と、前記一对の基板間かつ前記枠状のシール部材の内部に充填された液晶と、を有する液晶表示パネルの製造方法であって、一对の基板のうち、一方の基板上に、[1]～[3]のいずれかに記載の液晶滴下工法用封止剤を塗布し、枠状のシールパターンを形成するシールパターン形成工程と、前記一方の基板上かつ前記シールパターンに囲まれた領域、もしくは他方の基板上かつ前記他方の基板と前記一方の基板とを対向させたときに前記シールパターンに囲まれる領域に、液晶を滴下する液晶滴下工程と、前記一方の基板および前記他方の基板を、前記シールパターンを介して重ね合わせる重ね合わせ工程と、前記シールパターンを硬化させる硬化工程と、を含む、液晶表示パネルの製造方法。

[5] 前記硬化工程において、前記シールパターンに光を照射する、[4]に記載の液晶表示パネルの製造方法。

[6] 前記硬化工程において、光の照射後、加熱をさらに行う、[5]に記載の液晶表示パネルの製造方法。

[0009] 本発明は、以下の液晶表示パネルを提供する。

[7] 一对の基板と、前記一对の基板の間に配置された枠状のシール部材と、前記一对の基板間かつ前記枠状のシール部材の内部に充填された液晶と、を有し、前記シール部材が、[1]～[3]のいずれかに記載の液晶滴下工法用封止剤の硬化物である、液晶表示パネル。

発明の効果

[0010] 本発明の液晶滴下工法用封止剤によれば、液晶滴下工法で液晶表示パネルを作製する際、液晶を汚染し難く、さらには基板どうしを強固に接着できる。したがって、高品質な液晶表示パネルの製造が可能である。

発明を実施するための形態

[0011] 1. 液晶滴下工法用封止剤

本発明の液晶滴下工法用封止剤は、液晶表示パネルのシール部材を作製す

るために使用される。液晶滴下工法でシール部材を作製する場合、前述のように、未硬化の状態の封止剤と液晶とが接触する。そのため、封止剤中の成分が液晶内に溶出し、液晶を汚染することがあった。また、封止剤の硬化物（シール部材）と基板との接着強度が低いと、液晶表示パネルの使用時にこれらが剥離して、液晶漏れ等が生じやすかった。

[0012] これに対し、本発明の液晶滴下工法用封止剤（以下、単に「封止剤」とも称する）は、エポキシ当量が350以上であり、かつ硬化物のガラス転移温度が100℃以下である（A）エポキシ樹脂を一定量含む。一般的に、エポキシ樹脂は液晶との相溶性が高く、液晶汚染の原因となりやすいが、本発明のように、エポキシ当量を大きくすることで、液晶との相溶性を低くでき、封止剤が液晶に溶解し難くなる。また、エポキシ当量が高いと、封止剤の硬化物が水酸基を含み難く、基板が疎水性である場合に、特に接着性が良好になりやすい。また、（A）エポキシ樹脂の硬化物のガラス転移温度が100℃以下であると、過度に硬くなり難く、シール部材と液晶表示パネルの基板との接着強度が良好になりやすい。

[0013] また、本発明の封止剤は、波長400nm以上の光に対する吸光度が高い（C）光重合開始剤を含む。封止剤を光硬化させる際、長波長の光ほど散乱光になりやすい。したがって、（C）光重合開始剤が波長400nm以上に吸収を有すると、このような散乱光も利用して封止剤を硬化させることができる。そして例えば、金属配線等の下に封止剤が配置されている場合にも、十分に硬化させることができる。つまり、（C）光重合開始剤の長波長の光に対する吸光度が高いと、光硬化を十分に行うことが可能となり、封止剤中の成分が液晶に溶解し難くなる。

[0014] したがって、本発明の封止剤によれば、液晶滴下工法で液晶表示パネルを作製する際、（A）エポキシ樹脂や（C）光重合開始剤によって液晶を汚染し難く、さらには基板どうしを強固に接着できる。以下、本発明の封止剤の各成分やその物性について説明する。

[0015] （A）エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を1つ以上含む樹脂である。なお、本明細書において、後述の（B）硬化性樹脂に相当する樹脂、すなわち分子内に（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は、（A）エポキシ樹脂に含まないものとする。

[0016] 当該エポキシ基が含むエポキシ基の数は、2～3が好ましく、2がより好ましい。（A）エポキシ樹脂が含むエポキシ基の数が上記範囲であると、（A）エポキシ樹脂のエポキシ当量が350以上になりやすく、硬化物のガラス転移温度も所望の範囲に収まりやすい。

[0017] （A）エポキシ樹脂のエポキシ当量は、350以上であればよいが、350～1000が好ましく、350～500がより好ましい。（A）エポキシ樹脂のエポキシ当量が高いほど（A）エポキシ樹脂が液晶に溶解し難くなる。また上述のように、硬化物中の水酸基の量が少なくなるため、疎水性の基板との密着性が良好になりやすい。なお、エポキシ当量は、エポキシ基1当量当たりのエポキシ樹脂の質量であり、（樹脂の平均分子量）／（一分子中のエポキシ基の数）で求められる。当該エポキシ当量は、JIS K7236（2009）に準拠して測定できる。

[0018] また、（A）エポキシ樹脂の重量平均分子量は、700～2000が好ましく、700～1000がより好ましい。エポキシ樹脂の重量平均分子量が当該範囲であると、封止剤の粘度が所望の範囲になりやすく、封止剤を所望のパターン状に塗布しやすくなる。

[0019] また、（A）エポキシ樹脂を後述の条件で硬化させたときの、硬化物のガラス転移温度は100℃以下であり、50～100℃がより好ましく、60～90℃がさらに好ましい。（A）エポキシ樹脂の硬化物のガラス転移温度が100℃以下であると、シール部材と液晶表示パネルの基板との接着強度が高まりやすい。上記ガラス転移温度は、以下のように測定される。

[0020] まず、（A）エポキシ樹脂100質量部と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を（A）エポキシ樹脂に対して化学当量と、ジメチルベンジルジアミン1質量部と、を混合する。そして、当該混合物を110℃で3時間加熱し、

さらに165℃で2時間加熱する。そして、硬化物を100 μ mのフィルム状とし、動的粘弾性測定（DMA）により以下の条件ガラス転移温度を測定する。本明細書における数値は、以下の装置および条件で測定した値である。

装置名：DMA7100（日立ハイテクサイエンス）

試料形状：幅10mm×厚み0.1mm×長さ20mm

温度範囲：25－200℃

昇温速度：5℃／min

測定間隔：3秒

測定周波数：10Hz

測定モード：引っ張り

[0021] ここで、（A）エポキシ樹脂は、上述のエポキシ当量および硬化物のガラス転移温度を満たす限りにおいて、その構造は特に制限されないが、2つ以上のエポキシ基もしくはグリシジル基が、連結基によって連結された構造であることが好ましい。連結基は、脂肪族炭化水素鎖等の鎖状構造（以下、「鎖状ブロック」とも称する）を有することが好ましい。また、連結基は、芳香環を含む構造（以下、「芳香族ブロック」とも称する）をさらに含むことが好ましく、鎖状ブロックおよび芳香族ブロックが交互に結合していることが特に好ましい。

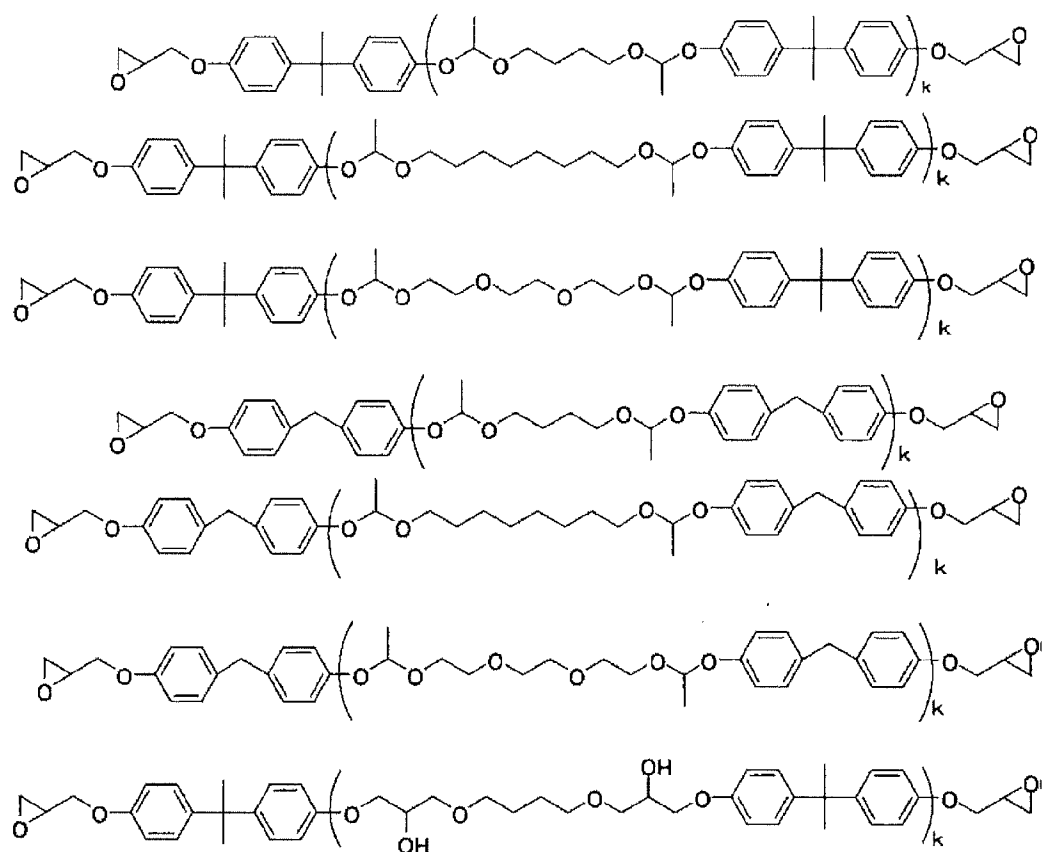
[0022] 鎖状ブロックは、炭素数が2以上の脂肪族炭化水素鎖を含んでいればよく、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。鎖状ブロックの例には、アルキレン基やアルキレンオキシ基が含まれる。また、鎖状ブロックは、複数のアルキレン基やアルキレンオキシ基が、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合等を介して結合した構造であってもよい。各鎖状ブロックが含む炭素の数は、3以上が好ましく、4以上がより好ましく、5～30がさらに好ましく、6～20が特に好ましい。

[0023] 一方、上記芳香族ブロックは、芳香環のみから構成されてもよく、複数の

芳香環が、メチレン基やジメチルメチレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合等を介して結合した構造であってもよい。芳香族ブロックの例には、フェニレン基、ナフタレン基、アントラセン基、ビフェニル基、ビスフェノールA型構造、ビスフェノールF型構造等が含まれる。

[0024] より具体的には、上記（A）エポキシ樹脂が、下記一般式で表されるいずれかの構造を有することが好ましい。

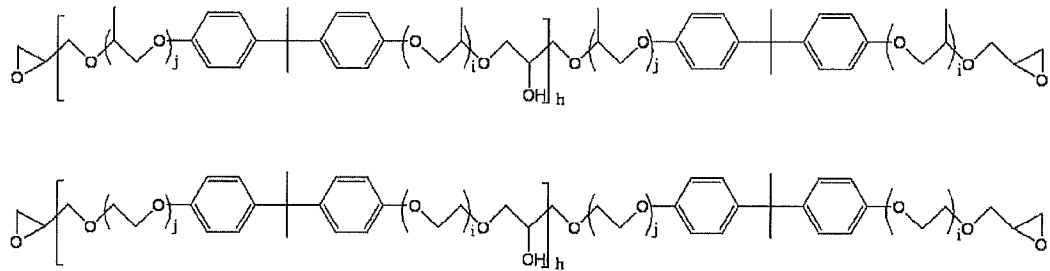
[化1]



上記一般式において、 k は1～20の整数であり、好ましくは1～5である。

[0025] また、上記（A）エポキシ樹脂が下記一般式で表されるいずれかの構造を有することも好ましい。

[化2]



上記一般式において、 h は0～20の整数であり、好ましくは0～5である。また、 i および j は1～20の整数を表し、好ましくは1～5である。さらに $i + j$ は好ましくは2～10である。

[0026] 上記(A)エポキシ樹脂は、公知の方法により重合した樹脂であってもよく、市販品であってもよい。封止剤は(A)エポキシ樹脂を一種のみ含んでもよく、二種以上含んでもよい。(A)エポキシ樹脂の市販品の例には、EXA-4850-150、EXA-4816、及びEXA-4822(いずれもDIC社製)；EP-4003S、EP-4010S、EP-4010L、EP-4011S(いずれもADEKA社製)；BEO-60E、BPO-20E(いずれも新日本理化社製)；YL7175-500、YL7175-1000、YL7410(いずれも三菱ケミカル社製)等が含まれる。

[0027] 封止剤の総量に対する(A)エポキシ樹脂の量は、5質量%以上20質量%未満であり、7.5～17.5質量%が好ましく、10～15質量%がより好ましい。(A)エポキシ樹脂の量が5質量%以上であると、封止剤の硬化物と液晶表示パネルの基板との接着強度が高くなる。一方で、(A)エポキシ樹脂の量が20質量%未満であると、液晶に溶解する(A)エポキシ樹脂の量を低減できる。

[0028] (B)硬化性樹脂

(B) 硬化性樹脂は、分子内に(メタ)アクリロイル基を少なくとも1つ以上有する樹脂であり、光の照射によって硬化する樹脂である。当該硬化性樹脂の例には、(メタ)アクリル樹脂や、1分子内にエポキシ基と(メタ)アクリル基とを有する(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂が含まれる。封止剤は、これらを一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

[0029] 本明細書において(メタ)アクリル樹脂は、分子内に(メタ)アクリロイル基を含み、かつエポキシ基を含まない樹脂とする。また、(メタ)アクリロイルとは、メタアクリロイルまたはアクリロイル、もしくはこれらの両方を表す。また(メタ)アクリル樹脂は、モノマーであってもよく、オリゴマーやポリマーであってもよい。

[0030] (メタ)アクリル樹脂の例には、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジまたはトリアクリレートおよび／またはジまたはトリメタクリレート；ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリレートおよび／またはトリメタクリレート；トリメチロールプロパンのトリアクリレートおよび／またはトリメタクリレート、またはそのオリゴマー；ペンタエリスリトールのトリアクリレートおよび／またはトリメタクリレート、またはそのオリゴマー；ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび／また

はポリメタクリレート；トリス（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（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（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート；アルキル変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび／またはポリメタクリレート；カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび／またはポリメタクリレート；ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；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のジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；エチレンオキサイド変性リン酸アクリレートおよび／またはジメタクリレート；エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸のアクリレートおよび／またはジメタクリレート；ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのオリゴアクリレートおよび／またはオリゴメタクリレート；もしくはこれらの重合体が含まれる。

[0031] （メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量は、300～1000が好ましい。（メタ）アクリル樹脂の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定（ポリスチレン換算）できる。

[0032] 一方、（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂は、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基とを有する樹脂であり、その例には、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを、例えば塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られる樹脂が含まれる。（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基と（メタ）アクリロイル基とを有するため、光硬化性と熱硬化性とを併せ持つ。

[0033] （メタ）アクリル変性エポキシ樹脂の原料となるエポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を2つ以上有する2官能以上のエポキシ樹脂であればよく、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、2, 2'-ジアリルビスフェノールA型、ビスフェノールAD型、および水添ビスフェノール型等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型

、ビフェニルノボラック型、およびトリスフェノールノボラック型等のノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；ナフタレン型エポキシ樹脂等が含まれる。3官能や4官能等の多官能エポキシ樹脂を（メタ）アクリル変性して得られる（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂は、架橋密度が高く、封止剤の硬化物（シール部材）と基板との接着強度が低下し易い。したがって、2官能エポキシ樹脂を（メタ）アクリル変性して得られる（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂が好ましい。

[0034] 2官能エポキシ樹脂としては、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、およびビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。またこれらのなかでも、ビスフェノールA型やビスフェノールF型等のビスフェノール型エポキシ樹脂を原料とする（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂であると、封止剤の粘度が所望の範囲になりやすく、封止剤を塗布しやすくなる。

[0035] 原料となるエポキシ樹脂は、一種類であってもよく、二種類以上を組み合わせてもよい。また、原料となるエポキシ樹脂は、分子蒸留法、洗浄法等により高純度化されていることが好ましい。

[0036] （メタ）アクリル変性エポキシ樹脂の重量平均分子量は300～1000が好ましい。（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定（ポリスチレン換算）できる。

[0037] 封止剤中の（B）硬化性樹脂の量は、30質量％～70質量％が好ましく、50～65質量％がより好ましい。（B）硬化性樹脂の量が当該範囲であると、封止剤の光硬化性が良好になりやすい。

[0038] （C）光重合開始剤

（C）光重合開始剤は、光の照射によって、活性種を発生可能な化合物であればよく、自己開裂型の光重合開始剤であってもよく、水素引き抜き型の光重合開始剤であってもよい。封止剤は、（C）光重合開始剤を一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

[0039] ここで、（C）光重合開始剤は、当該（C）光重合開始剤のみを、濃度が

0.15質量%となるようにテトラヒドロフランに溶解させて測定した紫外可視吸収スペクトルにおいて、長波長側から確認したときにはじめて吸光度が0.1以上となる波長が400nm以上である。つまり、(C)光重合開始剤が、紫外可視吸収スペクトルの波長400nm以上の領域に十分な吸収を有する。(C)光重合開始剤の波長400nm以上の領域における吸光度が高いと、上述のように封止剤による液晶汚染が少なくなる。上記紫外可視吸収スペクトルは、紫外可視分光光度計UV-2550（島津製作所製）で測定できる。

[0040] 自己開裂型の(C)光重合開始剤の例には、アシルホスフィンオキサイド系化合物（例えば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）、チタノセン系化合物（例えばビス(η⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(Irgacure 784 (BASF社製))等）、およびオキシムエステル系化合物（例えば1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)](BASF社製 IRGACURE OXE01)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)(BASF社製 IRGACURE OXE02)等）が含まれる。

[0041] 水素引き抜き型の(C)光重合開始剤の例には、チオキサントン系化合物（例えばチオキサントン、2-クロロチオキサントン（東京化成工業社製）、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、1-クロロ-4-エトキシチオキサントン(Lambson Limited製 Speedcure CPTX)、2-イソプロピルチオキサントン(Lambson Limited社製 Speedcure ITX)、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン(Lambson Limited社製 Speedcure DETX)、2,4-ジクロロチオキサントン、Omni-pol-TX (IGM社製)等）

、アントラキノン系化合物（例えば2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等、2-ヒドロキシアントラキノン（東京化成工業社製 2-Hydroxyanthraquinone）、2,6-ジヒドロキシアントラキノン（東京化成工業社製 Anthraflavic Acid）、2-ヒドロキシメチルアントラキノン（純正化学社製 2-(Hydroxymethyl)anthraquinone）等）、およびベンジル系化合物が含まれる。

[0042] 上記の中でも、オキシムエステル系化合物、チオキサントン系化合物、アントラキノン系化合物、およびチタノセン系化合物が好ましい。

[0043] (C) 光重合開始剤の分子量は、200以上5000以下が好ましい。(C) 光重合開始剤の分子量が200以上であると、液晶に溶出し難い。一方で、(C) 光重合開始剤の分子量が5000以下であると、(B) 硬化性樹脂等との相溶性が高まり、十分な硬化性が得られやすい。(C) 光重合開始剤の分子量は、230以上3000以下がより好ましく、230以上1500以下がさらに好ましい。

[0044] 封止剤中の(C) 光重合開始剤の含有量は、0.05～5質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましい。(C) 光重合開始剤の量が当該範囲であると、上述の(B) 硬化性樹脂を十分に光硬化させやすい。

[0045] (D) 熱硬化剤

(D) 熱硬化剤は、上述の(A) エポキシ樹脂や、(B) 硬化性樹脂のエポキシ基と反応し、これらを硬化させる化合物であればよく、例えば加熱によって、エポキシ基と反応する化合物であることが好ましい。

[0046] (D) 熱硬化剤の融点は、50℃以上250℃以下が好ましく、50℃以上150℃以下がより好ましい。(D) 熱硬化剤の融点が当該範囲であると、(D) 熱硬化剤が常温では反応し難く、封止剤の保存安定性が高まる。

[0047] (D) 熱硬化剤は、ジヒドラジド系熱潜在性硬化剤、イミダゾール系熱潜在性硬化剤、アミンアダクト系熱潜在性硬化剤、およびポリアミン系熱潜在

性硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の熱硬化剤であることが好ましい。(D)熱硬化剤は、これらを一種のみ含んでいてもよく、二種以上含んでいてもよい。

[0048] ジヒドラジド系熱潜在性硬化剤の例には、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℃）、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド（融点160℃）、ドデカン二酸ジヒドラジド（融点190℃）、セバシン酸ジヒドラジド（融点189℃）等が含まれる。

[0049] イミダゾール系熱潜在硬化剤の例には、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチルイミダゾリル-(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℃）等が含まれる。

[0050] アミンアダクト系熱潜在性硬化剤は、触媒活性を有するアミン系化合物と任意の化合物とを反応させて得られる付加化合物からなる熱潜在性硬化剤であり、その例には、アミキュアPN-40（融点110℃）、アミキュアPN-23（融点100℃）、アミキュアPN-31（融点115℃）、アミキュアPN-H（融点115℃）、アミキュアMY-24（融点120℃）、アミキュアMY-H（融点131℃）（いずれも味の素ファインテクノ社製）等が含まれる。

[0051] ポリアミン系熱潜在性硬化剤は、アミンとエポキシとを反応させて得られるポリマー構造を有する熱潜在性硬化剤であり、その例には、アデカハードナーEH4339S（軟化点120~130℃）、アデカハードナーEH4357S（軟化点73~83℃）（いずれもADEKA社製）等が含まれる。

[0052] 封止剤中の(D)熱硬化剤の量は、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。(D)熱硬化剤の量が当該範囲であると、封止剤が加熱によって十分に硬化する。

[0053] (E) その他の成分

封止剤は、本発明の目的および効果を損なわない範囲において、無機粒子

や有機粒子、その他の添加剤等を含んでもよい。

[0054] 封止剤が無機粒子を含むと、封止剤の粘度が適度な範囲になりやすい。また、無機粒子によって封止剤の硬化物の強度や硬化物の線膨張性を調整することも可能である。一方、封止剤が有機粒子を含むと、封止剤の硬化物の弾性率を調整しやすい。

[0055] 無機粒子の例には、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、二酸化ケイ素（シリカ）、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等が含まれる。これらの中でも、二酸化ケイ素（シリカ）またはタルクが好ましい。封止剤は、無機粒子を一種のみ含んでもよく、二種以上含んでもよい。

[0056] 無機粒子の形状は、特に限定されず、球状、板状、針状等の定形状あるいは非定形状のいずれであってもよい。無機粒子の平均一次粒子径は、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、かつその比表面積は $0.5\ \text{m}^2/\text{g} \sim 20\ \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。無機粒子の平均一次粒子径は、JIS Z 8825-1に記載のレーザー回折法で測定できる。また、比表面積測定は、JIS Z 8830に記載のBET法により測定できる。

[0057] 封止剤中の無機粒子の含有量は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。無機粒子の量が当該範囲であると、封止剤の粘度等が所望の範囲に収まりやすい。

[0058] 一方、有機粒子の例には、シリコーン粒子、アクリル粒子、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体等のスチレン粒子、およびポリオレフィン粒子等が含まれる。封止剤は、有機粒子を一種のみ含んでもよく、二種以上含んでもよい。有機粒子の平均一次粒子径は、 $0.05 \sim 13\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1 \sim 8\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0059] また、有機粒子の形状は特に制限されないが、好ましくは球状であり、さらに好ましくは真球状である。球状であるとは、各粒子の直径の最大値（a

）に対する最小値（b）の比 $b/a = 0.9 \sim 1.0$ であることをいう。有機粒子の平均一次粒径は、顕微鏡法、具体的には電子顕微鏡の画像解析により測定することができる。また、有機粒子の表面は平滑であることが好ましい。表面が平滑であると比表面積が低下して、封止剤に添加可能な有機粒子の量が増加する。

[0060] 封止剤中の有機粒子の量は、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。有機粒子の量が当該範囲であると、封止剤の硬化後の弾性率が所望の範囲になりやすい。

[0061] その他の添加剤の例には、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、消泡剤等が含まれる。また、封止剤は、液晶表示パネルのギャップを調整するためにスペーサー等をさらに含んでもよい。

[0062] (F) 封止剤の物性および製造方法

封止剤のE型粘度計の25℃、2.5rpmにおける粘度は、200～450Pa・sが好ましく、300～400Pa・sがより好ましい。粘度が上記範囲にあると、封止剤をパターン状に塗布しやすく、さらには当該封止剤（シールパターン）を挟んで、一对の基板を重ね合わせたときに、封止剤がこれらの隙間を埋めるように変形しやすい。そのため、液晶表示パネルの一对の基板間のギャップ幅を適正に制御できる。

[0063] また、本発明の封止剤のチクソトロピーインデックス（TI値）は、封止剤の塗布性の観点から、1.0～1.5が好ましく、1.0～1.3がより好ましい。TI値は、E型粘度計を用い、室温（25℃）、0.5rpmにおける封止剤の粘度 η_1 、5rpmにおける封止剤の粘度 η_2 を測定し、これらの測定値を、下記式（1）に当てはめて得られる値である。

TI値 = (0.5rpmにおける粘度 η_1 (25℃)) / (5rpmにおける粘度 η_2 (25℃)) ... (1)

[0064] 上述の封止剤の製造方法は特に制限されず、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化性樹脂、(C) 光重合開始剤、および(D) 熱硬化剤と、必要に応じて

(E) その他の成分とを均一に混合可能であればよい。混合は、例えば三本ロール等により行うことができる。

[0065] 2. 液晶表示パネル

本発明の液晶表示パネルは、一对の基板と、当該基板の間に配置された枠状のシール部材と、一对の基板間かつ枠状のシール部材の内部に充填された液晶と、を有する。当該液晶表示パネルでは、シール部材が、前述の封止剤の硬化物である。前述のように、シール部材は、基板との接着強度が良好であり、かつ液晶に溶出し難い。

[0066] 一对の基板（「表示基板および対向基板」とも称する）は、いずれも透明基板である。透明基板の材質の例には、ガラス、または、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホンおよびPMMA等が含まれる。

[0067] 表示基板または対向基板の表面には、マトリックス状のTFE、カラーフィルタ、ブラックマトリクス等が配置される。表示基板または対向基板の表面には、さらに配向膜が形成される。配向膜には、公知の有機配向剤や無機配向剤等が含まれる。また、液晶は公知の液晶を用いることが可能である。

[0068] 液晶表示パネルの製造方法には、一般に、液晶滴下工法と、液晶注入工法とがあるが、本発明の液晶表示パネルの製造方法は、液晶滴下工法であることが好ましい。

[0069] 液晶滴下工法による液晶表示パネルの製造方法は、1) 一方の基板に、前述の封止剤を塗布し、枠状のシールパターンを形成するシールパターン形成工程と、2) シールパターンが未硬化の状態で、一方の基板上かつシールパターンで囲まれた領域内、もしくは他方の基板上かつ他方の基板と一方の基板とを対向させたときにシールパターンに囲まれる領域に、液晶を滴下する液晶滴下工程と、3) 一方の基板および他方の基板を、シールパターンを介して重ね合わせる重ね合わせ工程と、4) シールパターンを硬化させる硬化工程と、を含む。

[0070] 1) シールパターン形成工程では、一方の基板に、前述の封止剤を塗布す

る。封止剤を塗布する方法は特に制限されず、例えばスクリーン印刷や、ディスペンサによる塗布等、所望の厚みや幅でシールパターンを形成可能な方法であれば特に制限されず、公知の封止剤の塗布方法と同様である。

[0071] また、形成するシールパターンの形状は、液晶表示パネルの用途等に合わせ適宜選択され、液晶が漏出しない形状であればよい。例えば矩形状の枠状とすることができるが、当該形状に制限されない。シールパターンの線幅は、0.2～1.0 mmが好ましく、0.2～0.7 mmがより好ましい。

[0072] 2) 液晶滴下工程では、シールパターンが未硬化の状態で、一对の基板を対向させる。ここで、シールパターンが未硬化の状態とは、封止剤の硬化反応がゲル化点までは進行していない状態を意味する。なお、液晶滴下工程前に、封止剤の液晶への溶解を抑制するために、シールパターンを光照射または加熱して半硬化させてもよい。また、液晶の滴下方法は、公知の液晶の滴下方法と同様であり、シールパターンが形成された基板に液晶を滴下してもよく、シールパターンが形成されていない基板（他方の基板）に液晶を滴下してもよい。

[0073] 3) 重ね合わせ工程では、シールパターンを介して一方の基板と他方の基板とが対向するように重ね合わせる。このとき、基板間のギャップが所望の範囲となるように制御する。

[0074] 4) 硬化工程では、シールパターンを硬化させる。シールパターンの硬化方法は特に制限されないが、所定の波長の光の照射によって仮硬化させた後、加熱により本硬化させることが好ましい。光照射によれば、シールパターンを瞬時に硬化させることができ、封止剤中の成分が液晶に溶解することを抑制できる。

[0075] 照射する光の波長は、光重合開始剤の種類に応じて適宜選択され、波長350～600 nmの光が好ましい。また、光照射時間は、封止剤の組成にもよるが、例えば10分程度である。このとき照射するエネルギー量は、(B)硬化性樹脂等を硬化させることができる程度のエネルギー量であればよい。

[0076] 一方、加熱温度は、封止剤の組成にもよるが、例えば100～150℃であり、加熱時間は2時間程度が好ましい。

実施例

[0077] 本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0078] [材料]

実施例および比較例では、以下の材料を用いた。

[0079] (A) エポキシ樹脂

・エポキシ樹脂(A1): EPICLON EXA-4850-150、DIC社製、エポキシ当量: 450、下記方法で測定される硬化物のガラス転移温度: 70℃

・エポキシ樹脂(A2): EPICLON EXA-4816、DIC社製、エポキシ当量: 403、下記方法で測定される硬化物のガラス転移温度: 90℃

・エポキシ樹脂(A3): EP-4010S、ADEKA社製、エポキシ当量: 350、下記方法で測定される硬化物のガラス転移温度: 60℃

・エポキシ樹脂(A4): YL-980、三菱ケミカル社製、エポキシ当量: 190、下記方法で測定される硬化物のガラス転移温度: 150℃

・エポキシ樹脂(A5): YL-983U、三菱ケミカル社製、エポキシ当量: 170、下記方法で測定される硬化物のガラス転移温度: 140℃

[0080] (B) 硬化性樹脂

・硬化性樹脂(B1) 以下の合成例1で得られたメタクリル酸変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂(50%部分メタクリル化物)

[0081] (C) 光重合開始剤

・光重合開始剤(C1): Irgacure OXE01、BASF社製、オキシムエステル系化合物、下記方法で特定される、吸光度が0.1%以上となる波長: 410nm

・光重合開始剤(C2): Omnipol-TX、IGM社製、チオキサ

ントン系化合物、下記方法で特定される、吸光度が0.1%以上となる波長：
437nm

・光重合開始剤（C3）：以下の合成例2で得られたチオキサントン系化合物、下記方法で特定される、吸光度が0.1%以上となる波長：439nm

・光重合開始剤（C4）：以下の合成例3で得られたアントラキノ系化合物、下記方法で特定される、吸光度が0.1%以上となる波長：483nm

・光重合開始剤（C5）：Irgacure 784、BASF社製、チタノセン系化合物、下記方法で特定される、吸光度が0.1%以上となる波長：531nm

・光重合開始剤（C6）：Irgacure 651、BASF社製、ベンジルケタール系化合物、下記方法で特定される、吸光度が0.1%以上となる波長：377nm

[0082] (D) 熱硬化剤

・熱硬化剤（D1）：アジピン酸ジヒドラジド、ADH、日本化成社製、融点177～184℃

[0083] (E) その他

・シリカ粒子：S-100、日本触媒化学社製

・熱可塑性樹脂粒子：微粒子ポリマーF351、アイカ工業社製

・シランカップリング剤：KBM-403、信越化学工業社製

[0084] <合成例1>（硬化性樹脂（B1）の合成）

液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポトートYDF-8170C、東都化成社製、エポキシ当量160g/eq）160gと、重合禁止剤（p-メトキシフェノール）0.1g、触媒（トリエタノールアミン）0.2gと、メタアクリル酸43.0gと、をフラスコ内に仕込み、乾燥空気を送り込んで90℃で還流攪拌しながら5時間反応させた。得られた化合物を、超純水にて20回洗浄し、メタアクリル酸変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂

脂（５０％部分メタクリル化物）（硬化性樹脂（Ｂ１））を得た。

[0085] <合成例２>（光重合開始剤（Ｃ３）の合成）

２－クロロチオキサントン５．６ｇ（０．０２２５モル）と、２－メルカプトエタノールのカリウム塩２．６ｇ（０．０２２５モル）とを、２０ｍｌのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド中で、１００℃で１８時間攪拌した。次いで、得られた反応混合物を２Ｎ塩酸に添加し、酢酸エチルで抽出した。当該抽出物を後処理し、クロマトグラフィー精製した。これにより、２－（２－ヒドロキシエチルチオ）－チオキサンテン－９－オン３．５ｇを得た。

[0086] 次いで、攪拌機、窒素ガス導入管、還流冷却管、および温度計を備えた４つ口フラスコ中に、上記で合成した２－（２－ヒドロキシエチルチオ）－チオキサンテン－９－オン５．００ｇ（ 1.74×10^{-2} モル）とトルエン５０ｇとを加えて８０℃で攪拌した後、ジブチル錫を触媒として１滴添加した。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネートアロファネート変性体（三井化学社製、タケネートＤ－１７８ＮＬ、イソシアネート当量２１６．１ｇ／eq）４．５１ｇをトルエン１０ｇに溶解させた溶液を３０分かけて滴下し、そのまま窒素雰囲気下８０℃で３時間攪拌した。反応終了後、４つ口フラスコを室温で放冷し、固体成分を分離した。回収した固体成分をオーブンで十分に乾燥させて、光重合開始剤（Ｃ３）を得た。

[0087] <合成例３>（光重合開始剤（Ｃ４）の合成）

攪拌機、窒素ガス導入管、還流冷却管、および温度計を備えた４つ口フラスコ中へ、２－（２－ヒドロキシエチルチオ）－９，１０－アントラキノン５．０ｇ（ 1.76×10^{-2} モル）とトルエン１５０ｇとを加えて、８０℃で攪拌した後、ジブチル錫を触媒として１滴添加した。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネートアロファネート変性体（三井化学社製、タケネートＤ－１７８ＮＬ、イソシアネート当量２１６．１ｇ／eq）３．９８ｇをトルエン１０ｇに溶解させた溶液を３０分かけて滴下した。その後、そのまま窒素雰囲気下８０℃で２時間攪拌した。反応終了後、４つ口フラスコを氷浴で冷却し、析出した結晶成分を分離した。得られた結晶成分を再びトルエンと

混合し、100℃で1時間攪拌した後、再度氷冷して不純成分を除去した。回収した結晶成分をオーブンで十分に乾燥させて、光重合開始剤（C3）を得た。

[0088] <エポキシ樹脂のガラス転移温度（T_g）の測定方法>

エポキシ樹脂100質量部と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸をエポキシ樹脂に対して化学当量と、ジメチルベンジルジアミン1質量部と、を混合し、110℃で3時間加熱し、さらに165℃で2時間加熱した。そして、得られた硬化物を100μmのフィルム状に加工し、ガラス転移温度を動的粘弾性測定（DMA）により測定した。具体的には、以下の装置および条件で測定した。

装置名：DMA7100（日立ハイテクサイエンス）

試料形状：幅10mm×厚み0.1mm×長さ20mm

温度範囲：25－200℃

昇温速度：5℃／min

測定間隔：3秒

測定周波数：10Hz

測定モード：引っ張り

[0089] <光重合開始剤の吸光度の測定方法>

各光重合開始剤をテトラヒドロフランに、濃度が0.15質量%となるように溶解させた。そして、紫外可視分光光度計UV-2550（島津製作所製）により紫外可視吸収スペクトルを特定した。そして、当該吸収スペクトルにおいて、長波長側から確認したときに、吸光度がはじめて0.1以上となる波長を確認した。

[0090] [実施例1]

エポキシ樹脂（A1）100質量部、合成例1で得られた硬化性樹脂（B1）600質量部、熱硬化剤（D1）60質量部、シリカ粒子130質量部、熱可塑性樹脂粒子70質量部、シランカップリング剤20質量部、および光重合開始剤（C1）20質量部を、三本ロールを用いて均一な液となるよ

うに十分に混合して、液晶滴下工法用封止剤を得た。

[0091] [実施例 2～9、および比較例 1～7]

各成分を、下記表 1 に示す成分に変更した以外は、実施例 1 と同様に液晶滴下工法用封止剤を得た。

[0092] [評価]

実施例 1～9、および比較例 1～7 の液晶滴下工法用封止剤について、接着強度および表示特性を以下の方法で特定した。結果を表 1 に示す。

[0093] <接着強度テスト>

実施例および比較例で得られた液晶滴下工法用封止剤を、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）を用いて、透明電極と配向膜が予め形成された 40 mm×45 mm ガラス基板（RT-DM88-PI-N、EHC 社製）上に、38 mm×38 mm の四角形のシールパターン（断面積 2500 μm^2 ）を形成した。

[0094] 次に、上述のシールパターンを形成したガラス基板に対して垂直になるように、対になるガラス基板を減圧下で重ね、その後大気開放して貼り合わせた。そして、貼り合わせた 2 枚のガラス基板を 1 分間遮光ボックス内で保持した後、可視光を含む光（波長 350～450 nm の光）を積算照射量 3000 mJ/cm² となるように照射し、さらに 120℃ で 1 時間加熱してシールを硬化させ、試験片を得た。

[0095] 得られた試験片のシールパターン隅から 4.5 mm の部分を、万能試験機（Model 210、インテスコ社製）を用い 5 mm/分の速度で垂直に押し込み、シールが剥がれた時の応力を測定した。接着強度はその応力を封止剤で描画されたシール線幅で割ることにより求めた。評価は以下の基準とした。

○：接着強度が 15 N/mm 以上

△：接着強度が 7 N/mm 以上 15 N/mm 未満

×：接着強度が 7 N/mm 未満

[0096] <液晶表示パネル表示特性テスト>

得られた液晶滴下工法用封止材を、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）を用いて、透明電極と配向膜が予め形成された40mm×45mmガラス基板（RT-DM88-PIN、EHC社製）上に、メインシールとして35mm×35mmの四角形のシールパターン（断面積3500 μm^2 ）と、その外周に38mm×38mmの四角形のシールパターンとを形成した。

[0097] 次いで、貼り合せ後のパネル内容量に相当する液晶材料（MLC-6609-000、メルク社製）を、メインシールの枠内にディスペンサーを用いて精密に滴下した。次いで、対になるガラス基板を減圧下で重ね合わせ、大気開放して貼り合わせた。そして、貼り合わせた2枚のガラス基板を1分間遮光ボックス内で保持した後、メインシールを36mm×36mmの四角形のブラックマトリックスを塗布した基板でマスクした状態で、可視光を含む光（波長350～450nmの光）を積算照射量500mJ/cm²となるように照射し、さらに120℃で1時間加熱して、メインシールを硬化させた。その後、得られた液晶セルの両面に偏光フィルムを貼り付けて、液晶表示パネルを得た。評価は以下の基準で行った。

○：液晶表示パネルのメインシール際まで液晶が配向されて色ムラが全くない場合

△：メインシール際の近傍に1mm未満の範囲にわたり色ムラが発生している場合

×：メインシール際近傍から1mm以上の範囲にわたり色ムラが発生している場合

[0098]

[表1]

	実施例									比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
エポキシ樹脂 (A1)	100															
エポキシ当量: 450、硬化物の Tg: 70°C																
エポキシ樹脂 (A2)		100														
エポキシ当量: 403、硬化物の Tg: 90°C																
エポキシ樹脂 (A3)																
エポキシ樹脂 (A4)		100	50	150	100	100	100	100	100				25	200	100	
エポキシ当量: 350、硬化物の Tg: 60°C										100		150				
エポキシ樹脂 (A5)											100					
エポキシ当量: 170、硬化物の Tg: 140°C	600	600	600	650	550	600	600	600	600	600	600	550	550	675	500	600
硬化性樹脂 (B1)	20	20	20	20	20											
光重合開始剤 (C1) *1410nm						20				20	20	20	20	20	20	
光重合開始剤 (C2) *1437nm																
光重合開始剤 (C3) *1439nm							20									
光重合開始剤 (C4) *1483nm								20								
光重合開始剤 (C5) *1531nm									20							
光重合開始剤 (C6) *1377nm																20
熱硬化剤 (D1)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
シリカ粒子	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
微粒子ポリマー	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
ゾル/カブリ材	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
接着強度テスト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	○
表示特性テスト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	×

*1紫外可視吸収スペクトル長波長側から確認したとき、はじめて吸光度が0.1となる波長

[0099] 表1に示されるように、エポキシ当量が350以上であり、かつ硬化物のガラス転移温度が100°C以下である（A）エポキシ樹脂と、（B）分子内に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ以上有する硬化性樹脂と、（C）波長400nm以上にも0.1以上の吸光度を有する光重合開始剤と、（

D) 熱硬化剤と、を含む実施例 1～9 では、接着強度が高く、かつ表示特性テストの結果も良好であった。

[0100] これに対し、エポキシ当量が 350 未満かつ硬化物のガラス転移温度が 100℃超のエポキシ樹脂を用いた比較例 1～4 では、実施例 1～3、および 5 と比較して、接着強度が低く、かつ表示特性テストの結果も悪かった。エポキシ当量が低いため、液晶に溶解しやすく、液晶が汚染されたと考えられる。また、硬化物のガラス転移温度が高すぎるため、シール部材が硬くなり、接着強度が低下したと考えられる。

[0101] なお、(A) エポキシ樹脂のエポキシ当量が 350 以上であり、かつ硬化物のガラス転移温度が 100℃以下であったとしても、その量が 5 質量%未満となると十分な接着強度が得られなかった(比較例 5)。一方、20 質量%を超えると、表示特性テストが低下した(比較例 6)。(A) エポキシ樹脂の量が多くなることで、液晶に溶解する(A) エポキシ樹脂の量が多くなったと考えられる。

[0102] また、波長 400 nm 以上における吸光度が低い光重合開始剤を用いた場合、封止剤の硬化性が低下し、表示特性テストの結果が低下した(比較例 7)。

[0103] 本出願は、2019 年 5 月 17 日出願の特願 2019-093781 号に基づく優先権を主張する。これらの出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の封止剤によれば、液晶滴下工法で液晶表示パネルを作製する際、液晶を汚染し難く、さらには基板どうしを強固に接着できる。したがって、高品質な液晶表示パネルの製造に非常に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) エポキシ樹脂（ただし、分子内に（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は除く）と、
- (B) 分子内に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1つ以上有する硬化性樹脂と、
- (C) 光重合開始剤と、
- (D) 熱硬化剤と、
- を含み、
- 前記（A）エポキシ樹脂は、エポキシ当量が350以上であり、
- 前記（A）エポキシ樹脂100質量部と、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を前記（A）エポキシ樹脂に対して化学当量と、ジメチルベンジルジアミン1質量部と、を混合し、110℃で3時間加熱し、さらに165℃で2時間加熱して得られる硬化物のガラス転移温度が100℃以下であり、
- 前記（C）光重合開始剤のみを、濃度が0.15質量%となるようにテトラヒドロフランに溶解させて測定した紫外可視吸収スペクトルにおいて、長波長側から確認したときにはじめて吸光度が0.1以上となる波長が400nm以上であり、
- 前記（A）エポキシ樹脂の含有量が、5質量%以上20質量%未満である、
- 液晶滴下工法用封止剤。
- [請求項2] 前記（C）光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物、チオキサントン系化合物、アントラセン系化合物、およびチタノセン系化合物からなる群より選ばれる1つ以上の化合物である、
- 請求項1に記載の液晶滴下工法用封止剤。
- [請求項3] 前記（D）熱硬化剤が、ジヒドラジド系熱潜在性硬化性、イミダゾール系熱潜在性硬化剤、アミンアダクト系熱潜在性硬化剤、およびポリアミン系熱潜在性硬化剤からなる群より選ばれる1つ以上の潜在性

熱硬化剤である、

請求項 1 または 2 に記載の液晶滴下工法用封止剤。

[請求項4] 一対の基板と、前記一対の基板の間に配置された枠状のシール部材と、前記一対の基板間かつ前記枠状のシール部材の内部に充填された液晶と、を有する液晶表示パネルの製造方法であって、

一対の基板のうち、一方の基板上に、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用封止剤を塗布し、枠状のシールパターンを形成するシールパターン形成工程と、

前記一方の基板上かつ前記シールパターンに囲まれた領域、もしくは他方の基板上かつ前記他方の基板と前記一方の基板とを対向させたときに前記シールパターンに囲まれる領域に、液晶を滴下する液晶滴下工程と、

前記一方の基板および前記他方の基板を、前記シールパターンを介して重ね合わせる重ね合わせ工程と、

前記シールパターンを硬化させる硬化工程と、

を含む、

液晶表示パネルの製造方法。

[請求項5] 前記硬化工程において、前記シールパターンに光を照射する、請求項 4 に記載の液晶表示パネルの製造方法。

[請求項6] 前記硬化工程において、光の照射後、加熱をさらに行う、請求項 5 に記載の液晶表示パネルの製造方法。

[請求項7] 一対の基板と、
前記一対の基板の間に配置された枠状のシール部材と、
前記一対の基板間かつ前記枠状のシール部材の内部に充填された液晶と、

を有し、

前記シール部材が、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用封止剤の硬化物である、

液晶表示パネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/018662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08G59/17(2006.01)i, C08G59/68(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

FI: G02F1/1339 505, C08F2/44 C, C08C59/17, C08G59/68, C09K3/10 B, C09K3/10 L, C09K3/10 Z

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)

Int. Cl. G02F1/1339, C08F2/44, C08G59/17, C08G59/68, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
X	JP 2017-223828 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21	1-7
Y	December 2017, paragraphs [0014]-[0124]	1-7
X	JP 2017-219565 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 14	1-7
Y	December 2017, paragraphs [0013]-[0118]	1-7
Y	JP 2017-110120 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 22 June 2017, paragraphs [0060]-[0082], [0120]-[0152]	1-7

☐ 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
03.06.2020

Date of mailing of the international search report
16.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/018662

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-223828 A	21.12.2017	(Family: none)	
JP 2017-219565 A	14.12.2017	(Family: none)	
JP 2017-110120 A	22.06.2017	TW 201731950 A	
		CN 108368190 A	
		KR 10-2018-0082529 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02F 1/1339(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08G 59/17(2006.01)i; C08G 59/68(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: G02F1/1339 505; C08F2/44 C; C08G59/17; C08G59/68; C09K3/10 B; C09K3/10 L; C09K3/10 Z																				
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（IPC）） G02F1/1339; C08F2/44; C08G59/17; C08G59/68; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-223828 A（三井化学株式会社）21.12.2017（2017 - 12 - 21） [0014]-[0124]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-219565 A（三井化学株式会社）14.12.2017（2017 - 12 - 14） [0013]-[0118]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-110120 A（三井化学株式会社）22.06.2017（2017 - 06 - 22） [0060]-[0082][0120]-[0152]</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2017-223828 A（三井化学株式会社）21.12.2017（2017 - 12 - 21） [0014]-[0124]	1-7	Y		1-7	X	JP 2017-219565 A（三井化学株式会社）14.12.2017（2017 - 12 - 14） [0013]-[0118]	1-7	Y		1-7	Y	JP 2017-110120 A（三井化学株式会社）22.06.2017（2017 - 06 - 22） [0060]-[0082][0120]-[0152]	1-7
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																		
X	JP 2017-223828 A（三井化学株式会社）21.12.2017（2017 - 12 - 21） [0014]-[0124]	1-7																		
Y		1-7																		
X	JP 2017-219565 A（三井化学株式会社）14.12.2017（2017 - 12 - 14） [0013]-[0118]	1-7																		
Y		1-7																		
Y	JP 2017-110120 A（三井化学株式会社）22.06.2017（2017 - 06 - 22） [0060]-[0082][0120]-[0152]	1-7																		
☐ 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抵触するものではなく、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 03.06.2020		国際調査報告の発送日 16.06.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 廣田 かおり 2L 3812 電話番号 03-3581-1101 内線 3295																		

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/018662

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-223828	A	21.12.2017	(ファミリーなし)			
JP	2017-219565	A	14.12.2017	(ファミリーなし)			
JP	2017-110120	A	22.06.2017	TW	201731950	A	
				CN	108368190	A	
				KR	10-2018-0082529	A	