(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/148270 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055835

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

(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 2013-058258 2013 年 3 月 21 日(21.03.2013) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目１１番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 木村　早紀(KIMURA, Saki); 〒1158588 東京都北区志茂３－３１－１２　日本化薬株式会社　機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 坂野　常俊(SAKANO, Tsunetoshi); 〒1158588 東京都北区志茂３－３１－１２　日本化薬株式会社　機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林　真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２　サピアタワー 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: LIQUID CRYSTAL SEALING AGENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL USING SAME

(54) 発明の名称 : 液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セル

(57) **Abstract**: Proposed is a liquid crystal sealing agent for liquid crystal dropping methods, which has excellent resistance to liquid crystal penetration thereinto and extremely low water vapor permeability, while being also excellent in terms of general characteristics required for liquid crystal sealing agents such as adhesion strength and low possibility of contaminating liquid crystals. By using a liquid crystal sealing agent of the present invention, a liquid crystal display cell having extremely excellent long-term reliability can be produced easily. A liquid crystal sealing agent of the present invention contains an organic filler (I) and a curable compound (II) that has a (meth)acryloyl group. The organic filler (I) has a 10% displacement force of 2.0 MPa or less and a water vapor transmission rate of less than 100 cc/m^2·24h·atm. The content of the organic filler (I) is 20 parts by mass or more if the total amount of the curable compound (II) is taken as 100 parts by mass.

(57) 要約:　液晶の液晶シール剤への差込耐性に優れ、また透湿度が極め低く、さらに接着強度、液晶への低汚染性のような液晶シール剤としての一般的な特性においても優れる液晶滴下工法用液晶シール剤を提案する。本発明の液晶シール剤を用いることにより、長期信頼性に非常に優れる液晶表示セルの製造を容易にすることができる。　本発明の液晶シール剤は、有機フィラー（Ｉ）及び（メタ）アクリロイル基を有する硬化性化合物（ＩＩ）を含有する。上記有機フィラー（Ｉ）は、１０％変位力が２．０ＭＰａ以下であり、かつ水蒸気透過率が１００ｃｃ／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ未満である。また、上記硬化性化合物（ＩＩ）の総量を１００質量部とした場合に、上記有機フィラー（Ｉ）の含有量が２０質量部以上である。

WO 2014/148270 A1

明　細　書

発明の名称 ： 液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セル

技術分野

[0001] 本発明は、液晶滴下工法に使用される液晶滴下工法用液晶シール剤、及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳細には、液晶の液晶シール剤への差込耐性に優れ、また極めて透湿度が低く、さらに接着強度等のような液晶シール剤としての一般的な特性においても優れる液晶滴下工法用液晶シール剤、及びそれを用いた液晶表示セルに関する。

背景技術

[0002] 近年の液晶表示セルの大型化に伴い、液晶表示セルの製造方法として、より量産性の高い、いわゆる液晶滴下工法が提案されている（特許文献１、２）。この液晶滴下工法は、具体的には、一方の基板に形成された液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、その後、液晶シール剤を硬化する製造方法である。

[0003] しかし、液晶滴下工法では、液晶シール剤が硬化する前に液晶と液晶シール剤とが接触するため、液晶による圧力によって液晶シール剤に差込現象が発生し、決壊してしまうこともあり、問題とされている。この問題は、光及び熱を併用する液晶滴下工法においても、配線等の影になって十分な紫外線が照射されない部分が存在する場合には発生する。また、紫外線照射を行わず、熱のみで液晶シール剤を硬化する場合には特に大きな問題である。この解決のためには、液晶の滴下量の精度を高めることが必要であるが、それでも液晶シール剤の硬化工程である加熱時に液晶が膨張するため、上記差込現象を完全に抑えるのは困難である。

[0004] また、液晶滴下工法用液晶シール剤には、低液晶汚染性、高接着強度、高耐湿性、高耐熱性等の一般特性や保存安定性等の作業性といった種々の課題を解決する必要がある。

[0005] この課題を解決するため、様々な技術が提案されている。

引用文献３では、有機ベントナイトを用いて上記課題の解決を図っている。この方法は、液晶の差し込みに対して一定の成果は有するものの、十分であるとは言いがたい。

引用文献４には、ヒュームドシリカ、ポリチオールを用いた液晶シール剤を用い、液晶シール剤のＢステージ化処理を行う方法が記載されている。しかし、この方法には、工程が長くなってしまう、その工程のための装置が必要となってしまうという欠点がある。

引用文献５には、熱ラジカル重合開始剤を用いて硬化速度を上げることにより液晶の差し込みを防止する液晶滴下工法用液晶シール剤が開示されている。

引用文献６、７には、シリコーンゴム微粒子を用いて物理的に液晶の差し込みを防止する液晶滴下工法用液晶シール剤が開示されているが、シリコーンゴムの水蒸気透過性の高さから、耐湿信頼性に劣る。

[0006] 以上述べたように、液晶シール剤の開発は非常に精力的に行われているにも拘わらず、優れた差込耐性を有し、かつ低液晶汚染性、高接着強度等の液晶シール剤としての一般特性においても優れるといったものは未だ完成していない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭６３－１７９３２３号公報

特許文献2：特開平１０－２３９６９４号公報

特許文献3：特開２０１０－１４７７１号公報

特許文献4：特開２０１１－１５０１８１号公報

特許文献5：国際公開２０１１／０６１９１０号

特許文献6：特開２００９－１３９９２２号公報

特許文献7：特開２０１０－２５６７７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、液晶滴下工法に使用される液晶滴下工法用液晶シール剤に関し、より詳細には、液晶の液晶シール剤への差込耐性に優れ、また極めて透湿度が低く、さらに接着強度等のような液晶シール剤としての一般的な特性においても優れる液晶滴下工法用液晶シール剤、及びそれを用いた液晶表示セルを提案するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、１０％変位力が２．０ＭＰａ以下であり、かつ水蒸気透過率が１００ｃｃ／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ未満である有機フィラーと硬化性化合物とを含有し、硬化性化合物の総量に対して有機フィラーの含有量が一定量以上を占める液晶シール剤が、非常に優れた差込特性を有し、また信頼性に優れることを発見し、本発明を完成するに至った。

なお、本明細書中、「（メタ）アクリル」とは「アクリル及び／又はメタクリル」を意味し、「（メタ）アクリロイル基」とは「アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基」を意味する。

[0010] すなわち本発明は、次の１）～１１）に関するものである。

１）

有機フィラー（Ｉ）及び（メタ）アクリロイル基を有する硬化性化合物（ＩＩ）を含有する液晶滴下工法用液晶シール剤であって、

上記有機フィラー（Ｉ）は、１０％変位力が２．０ＭＰａ以下であり、かつ水蒸気透過率が１００ｃｃ／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ未満であり、

上記硬化性化合物（ＩＩ）の総量を１００質量部とした場合に、上記有機フィラー（Ｉ）の含有量が２０質量部以上である液晶滴下工法用液晶シール剤。

２）

上記硬化性化合物（ＩＩ）がレゾルシン骨格を有する化合物を含有する上記１）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

３）

さらに熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）を含有する上記１）又は２）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

４）

さらにエポキシ樹脂（ＩＶ）を含有する上記１）乃至３）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

５）

さらに熱硬化剤（Ｖ）を含有する上記１）乃至４）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

６）

上記有機フィラー（Ｉ）がポリウレタン微粒子である上記１）乃至５）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

７）

上記熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）が１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２，－テトラフェニルエタンである上記３）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

８）

上記熱硬化剤（Ｖ）が有機酸ヒドラジド化合物である上記５）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

９）

さらにシランカップリング剤（ＶＩ）を含有する上記１）乃至８）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

１０）

２枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に形成された上記１）乃至９）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、その後、紫外線及び／又は熱により上記液晶滴下工法用液晶シール剤を硬化する液晶表示セルの製造方法。

１１）

上記１）乃至９）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤を硬化して得られる硬化物でシールされた液晶表示セル。

発明の効果

[0011] 本発明の液晶滴下工法用液晶シール剤は、液晶の差込耐性に非常に優れるため、液晶表示セルの製造を容易にすることができる。また、特に低透湿性に優れるため、完成した液晶表示セルは長期信頼性の高いものである。さらに、接着強度等の液晶シール剤としての一般特性にも優れる。すなわち、本発明の液晶滴下工法用液晶シール剤は、優れた液晶表示セルを容易に製造することを可能とするものである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の液晶シール剤（以下、単に「液晶シール剤」という。）は、２枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に形成された液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、その後、紫外線及び／又は熱により上記液晶シール剤を硬化する液晶表示セルの製造方法、すなわち液晶滴下工法に使用されるものである。

背景技術の項でも述べた通り、液晶滴下工法では、液晶シール剤が硬化する前に液晶と液晶シール剤とが接触するため、液晶による圧力によって液晶シール剤に差込現象が発生し、また決壊してしまうこともある。

[0013] この液晶滴下工法において、１０％変位力が２．０ＭＰａ以下である有機フィラー（Ｉ）と（メタ）アクリロイル基を有する硬化性化合物（ＩＩ）とを含有し、かつ硬化性化合物（ＩＩ）の総量を１００質量部としたときに、有機フィラー（Ｉ）の総量が２０質量部以上である液晶シール剤を用いると、液晶の液晶シール剤への差し込みは極めて少なくなる。これは、１０％変位力が２．０ＭＰａ以下の極めてやわらかい有機フィラーが上下基板の圧力によって圧縮されて堰を形成し、液晶が膨張する圧力に対抗するためであると考えられる。

有機フィラー（Ｉ）の１０％変位力が２．０ＭＰａを超えると、上下基板の圧力では圧縮されず、堰が形成できないため、液晶の差し込みに十分に対

抗できない。また、硬化性化合物（ＩＩ）の総量１００質量部に対して、有機フィラー（Ｉ）の含有量が２０質量部より少ないと、形成される堰が一体のものとならず、すなわち多くの隙間を生じるため、やはり液晶の差し込みに十分に対抗できない。

なお、有機フィラー（Ｉ）の１０％変位力とは、有機フィラー（Ｉ）を圧縮してその径を１０％変位させるのに必要な力を意味し、例えば島津製作所製の微小圧縮試験機（ＭＣＴ－５１０）を用いて測定することができる。

[0014] 液晶パネルは、高耐湿信頼性が必要である。本発明の液晶シール剤は、有機フィラー（Ｉ）を硬化性化合物の総量１００質量部に対して２０質量部以上含有するため、水蒸気透過率の大きい有機フィラーを用いると、シール剤硬化物の透湿度が極端に大きくなる。よって、有機フィラー（Ｉ）は水蒸気透過率が１００ｃｃ／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ未満である必要がある。一般に１０％変位力の小さい有機フィラーは架橋密度が低く、水蒸気透過率が大きくなる傾向にある。また極性の高い有機フィラーよりも非極性の有機フィラーの方が水蒸気透過率は大きい傾向にある。

なお、水蒸気透過率は、ＪＩＳ　Ｋ　７１２６に記載の差圧法を用いたＧＴＲテック株式会社製ＧＴＲ－３０Ｘで測定可能である。

[0015] 本発明の液晶シール剤に用いられる有機フィラー（Ｉ）は、１０％変位力及び水蒸気透過率において上記条件を満たす限り特に限定されるものではなく、ポリアミド微粒子、フッ素系微粒子、オレフィン系微粒子、ポリエステル系微粒子、ゴム微粒子等であって、上記条件を満たすものが挙げられる。

[0016] 上記有機フィラー（Ｉ）は、ゴム微粒子である場合が好ましい。ゴム微粒子としては、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレン・ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、エチレン・プロピレンゴム（ＥＰＭ、ＥＰ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、アクリルゴム（ＡＣＭ、ＡＮＭ）、クロロスルホン化ポリエチレンゴム（ＣＳＭ）、ウレタンゴム（ＰＵＲ）、フッ素ゴム（ＦＫＭ、ＦＰＭ）、多硫化ゴム（チオコール）等が挙げられる。こ

れらの有機フィラー（Ｉ）は２種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、好ましくは、ウレタンゴム、スチレンゴム、スチレンオレフィンゴム、アクリルゴムである。

[0017] 上記ウレタンゴムとしては、公知のポリウレタン微粒子が使用できる。粒子の形状は不定形でも球状でも真球状でもよい。微粒子を形成するポリウレタンとしては、例えば、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系等のポリウレタン及びそれらの混合物が使用できる。また、ポリウレタンにポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、スチレン系エラストマー、フッ素系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー、ウレタン／塩化ビニル系エラストマー、エチレン系共重合体等の他の熱可塑性エラストマー等をブレンドしてもよい。特に限定されないが、ポリウレタンの表面層形成時に、有機溶剤等に溶解又は膨潤しないように、ポリウレタンの反応原料であるジイソシアネート成分や鎖伸長剤の一部に３官能以上の多官能成分を使用した架橋型ポリウレタンを用いることが好ましい。市販品としては、ＵＣＤ－５０５０Ｄ、ＵＣＤ－５０７０Ｄ（いずれも大日精化工業製）、ＪＢ－８００Ｔ（根上工業製）が好ましい。

スチレンゴムの市販品としては、ラバロン^{RTM}Ｔ３２０Ｃ、Ｔ３３１Ｃ、ＳＪ４４００、ＳＪ５４００、ＳＪ６４００、ＳＪ４３００Ｃ、ＳＪ５３００Ｃ、ＳＪ６３００Ｃ（いずれも三菱化学製）が好ましい。

スチレンオレフィンゴムの市販品としては、セプトン^{RTM}ＳＥＰＳ２００４、ＳＥＰＳ２０６３（いずれもクラレ製）が好ましい。

アクリルゴムを使用する場合、２種類のアクリルゴムからなるコアシェル構造のアクリルゴムであってもよい。

なお、本明細書中、上付きの「ＲＴＭ」は登録商標を意味する。

[0018] 有機フィラー（Ｉ）として用いられる有機フィラーの平均粒径は、大きすぎると狭ギャップの液晶セル製造時に上下ガラス基板を貼り合わせる際のギャップ形成がうまくできない等の不良要因となるため、２０μｍ以下が適当であり、好ましくは１０μｍ以下である。粒径は電子顕微鏡法により測定す

ることができる。

[0019] なお、上述したとおり、本発明では上下基板の圧力によって有機フィラー（Ｉ）を圧縮して堰を形成し、液晶の差し込みに対抗する。したがって、有機フィラー（Ｉ）の９０％ＤをＡ（μｍ）、上下基板の貼り合わせ後の液晶シール剤の厚さ（シールギャップ）をＢ（μｍ）とした場合に、下記式（１）を満たすことが好ましい。

０μｍ≦Ａ－Ｂ≦１５．０μｍ・・・（１）

ここで、有機フィラーの粒度分布は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器（乾式）（株式会社セイシン企業製；ＬＭＳ－３０）等により測定することができる。この粒度分布は、フィラーの体積基準のデータが得られ、「９０％Ｄ」という表現が用いられる。９０％Ｄとは、粒度分布を測定し、横軸に粒子径、縦軸に体積分布の累積（％）をとったときに、体積分布の累積が９０％に相当するときの粒子径を示し、粒度分布の指標となる。

上記式（１）を満たす９０％Ｄを有する有機フィラー（Ｉ）を含有する液晶シール剤を用いた場合、上下基板の貼り合わせ後における有機フィラー（Ｉ）の体積基準で１０％に相当する量がシールギャップの大きさにまで圧縮され、液晶の差し込みに対抗する。Ａ－Ｂの値として、より好ましくは１．０μｍ以上１３．０μｍ以下であり、さらに好ましくは２．０μｍ以上１０．０μ以下である。

[0020] 所望の平均粒径の有機フィラーを得るために、有機フィラー（Ｉ）に分級操作を行ってもよい。この操作を行うと粗大粒子の除去にも役立ち、シャープな粒度分布をもつ有機フィラー（Ｉ）を準備することができる。粗大粒子は液晶表示セルのセルギャップ不良を引き起こし易くするため、この分級操作を行う方が好ましい。

分級操作は、例えばジェットミル粉砕機ＪＭ－０２０２（株式会社セイシン企業製）にて解砕後、気流式分級機クラッシールＮ０５（株式会社セイシン企業製）を用いて行うことができる。より効率的にこの操作を行うために、分散剤等を使用してもよい。

[0021] 本発明の液晶シール剤は、（メタ）アクリロイル基を有する硬化性化合物（ＩＩ）を含有する。この硬化性化合物（ＩＩ）は、光又は熱によって重合反応するものであれば特に限定されない。

[0022] （メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリルエステル、エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。（メタ）アクリルエステルとしては、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールトリアクリレート、ＥＯ変性グリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、フロログリシノールトリアクリレート等が挙げられる。エポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応により公知の方法で得られる。原料となるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、２官能以上のエポキシ樹脂が好ましく、例えばビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、カテコール、レゾルシノール等の二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等が挙げられる。これらのうち液晶汚染性の観点から、レゾルシン骨格を有するエポキシ樹脂が好ましく、例えばレゾルシンジグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基と（メタ）アクリロイル基との比率は限定されるものではなく、工程適合性及び液晶汚染性の観点から適切に選択される。

したがって、好ましい硬化性化合物（ＩＩ）は、（メタ）アクリロイル基を有し、さらにレゾルシン骨格を有する硬化性化合物であり、例えば、レゾルシンジグリシジルエーテルのアクリル酸エステルやレゾルシンジグリシジルエーテルのメタクリル酸エステルである。

[0023] また、本発明の液晶シール剤には、開始剤等の添加を必要としない自己重合性の化合物が含まれていてもよい。例えば、マレイミド化合物、特開２００５－２３９７４６号公報に示される化合物等を挙げることができる。

[0024] また、硬化性化合物（ＩＩ）の液晶シール剤中に占める含有率としては、液晶シール剤の総量を１００質量部とした場合に、３０～９０質量部の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは５０～９０質量部程度である。

[0025] 上記硬化性化合物（ＩＩ）中には、一分子中に（メタ）アクリロイル基を３個以上有する化合物を含有する場合が好ましい。一分子中に（メタ）アクリロイル基を３個以上有する化合物は、架橋速度（反応速度）が速いため、優れた差込耐性を実現できる。なお、この方法を用いた場合、熱ラジカル重合開始剤等の量を増やして、反応性を向上させる方法とは異なり、ハンドリング性にも優れる。

一分子中に（メタ）アクリロイル基を３個以上有する化合物としては、ＫＡＹＡＲＡＤ^{RTM}ＰＥＴ－３０、ＤＰＨＡ、ＤＰＣＡ－２０、ＤＰＣＡ－３０、ＤＰＣＡ－６０、ＤＰＣＡ－１２０、ＤＰＥＡ－１２、ＧＰＯ－３０３、ＴＭＰＴＡ、ＴＨＥ－３３０、ＴＰＡ－３２０、ＴＰＡ－３３０、Ｄ－３１０，Ｄ－３３０、ＲＰ－１０４０、ＵＸ－５０００、ＤＰＨＡ－４０Ｈ（いずれも日本化薬株式会社製）、ＮＫエステル^{RTM}Ａ－９３００、Ａ－９３００－１ＣＬ、Ａ－ＧＬＹ－９Ｅ、Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ、Ａ－ＴＭＭ－３、Ａ－ＴＭＭ－３ＬＭ－Ｎ、Ａ－ＴＭＰＴ、ＡＤ－ＴＭＰ、ＡＴＭ－３５Ｅ、Ａ－ＴＭＭＴ、Ａ－９５５０、Ａ－ＤＰＨ（いずれも新中村化学工業株式会社製）、ＳＲ２９５、ＳＲ３５０、ＳＲ３５５、ＳＲ３９９、ＳＲ４９４、ＣＤ５０１、ＳＲ５０２、ＣＤ９０２１、ＳＲ９０３５、ＳＲ９０４１（いずれもサートマー社製）等を挙げることができる。これらのうち、モル平均分子

量が８００以上である場合が好ましく、例えばＫＡＹＡＲＡＤ[RTM]ＤＰＣＡ－２０、ＤＰＣＡ－３０、ＤＰＥＡ－１２が好ましい。また、分子内にＣ１－Ｃ４アルキレンオキサイド（－Ｏ－Ｒ－Ｏ－）を含有する硬化性化合物である場合が好ましく、ＫＡＹＡＲＡＤ[RTM]ＤＰＥＡ－１２が特に好ましい。

[0026] 本発明の液晶シール剤は、熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）を含有してもよい。熱ラジカル重合開始剤は、加熱によりラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物であれば特に限定されないが、有機過酸化物、アゾ化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾピナコール等が挙げられ、ベンゾピナコールが好適に用いられる。例えば、有機過酸化物としては、カヤメック[RTM]Ａ、Ｍ、Ｒ、Ｌ、ＬＨ、ＳＰ－３０Ｃ、パーカドックスＣＨ－５０Ｌ、ＢＣ－ＦＦ、カドックスＢ－４０ＥＳ、パーカドックス１４、トリゴノックス[RTM]２２－７０Ｅ、２３－Ｃ７０、１２１、１２１－５０Ｅ、１２１－ＬＳ５０Ｅ、２１－ＬＳ５０Ｅ、４２、４２ＬＳ、カヤエステル[RTM]Ｐ－７０、ＴＭＰＯ－７０、ＣＮＤ－Ｃ７０、ＯＯ－５０Ｅ、ＡＮ、カヤブチル[RTM]Ｂ、パーカドックス１６、カヤカルボン[RTM]ＢＩＣ－７５、ＡＩＣ－７５（いずれも化薬アクゾ株式会社製）、パーメック[RTM]Ｎ、Ｈ、Ｓ、Ｆ、Ｄ、Ｇ、パーヘキサ[RTM]Ｈ、ＨＣ、パＴＭＨ、Ｃ、Ｖ、２２、ＭＣ、パーキュアー[RTM]ＡＨ、ＡＬ、ＨＢ、パーブチル[RTM]Ｈ、Ｃ、ＮＤ、Ｌ、パークミル[RTM]Ｈ、Ｄ、パーロイル[RTM]ＩＢ、ＩＰＰ、パーオクタ[RTM]ＮＤ、（いずれも日油株式会社製）等が市販品として入手可能である。また、アゾ化合物としては、ＶＡ－０４４、Ｖ－０７０、ＶＰＥ－０２０１、ＶＳＰ－１００１（いずれも和光純薬工業株式会社製）等が市販品として入手可能である。

[0027] 上記熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）として好ましいのは、分子内に酸素－酸素結合（－Ｏ－Ｏ－）又は窒素－窒素結合（－Ｎ＝Ｎ－）を有さない熱ラジカル重合開始剤である。分子内に酸素－酸素結合（－Ｏ－Ｏ－）や窒素－窒素結合（－Ｎ＝Ｎ－）を有する熱ラジカル重合開始剤は、ラジカル発生時に多量の酸素や窒素を発するため、液晶シール剤中に気泡を残した状態で

硬化し、接着強度等の特性を低下させる虞がある。ベンゾピナコール系の熱ラジカル重合開始剤（ベンゾピナコールを化学的に修飾したものを含む）が特に好適である。具体的には、ベンゾピナコール、１，２－ジメトキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１，２－ジエトキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１，２－ジフェノキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１，２－ジメトキシ－１，１，２，２－テトラ（４－メチルフェニル）エタン、１，２－ジフェノキシ－１，１，２，２－テトラ（４－メトキシフェニル）エタン、１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１，２－ビス（トリエチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１，２－ビス（ｔ－ブチルジメチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１－ヒドロキシ－２－トリメチルシロキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１－ヒドロキシ－２－トリエチルシロキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１－ヒドロキシ－２－ｔ－ブチルジメチルシロキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン等が挙げられ、好ましくは１－ヒドロキシ－２－トリメチルシロキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１－ヒドロキシ－２－トリエチルシロキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１－ヒドロキシ－２－ｔ－ブチルジメチルシロキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタンであり、さらに好ましくは１－ヒドロキシ－２－トリメチルシロキシ－１，１，２，２－テトラフェニルエタン、１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタンであり、特に好ましくは１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタンである。

上記ベンゾピナコールは東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社等から市販されている。また、ベンゾピナコールのヒドロキシ基をエーテル化した化合物は、周知の方法によって容易に合成可能である。また、ベンゾピナコールのヒドロキシ基をシリルエーテル化した化合物は、対応するベンゾ

ピナコールと各種シリル化剤とをピリジン等の塩基性触媒下で加熱させる方法により合成して得ることができる。シリル化剤としては、一般に知られているトリメチルシリル化剤であるトリメチルクロロシラン（ＴＭＣＳ）、ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（ＢＳＴＦＡ）や、トリエチルシリル化剤であるトリエチルクロロシラン（ＴＥＣＳ）や、ｔ－ブチルジメチルシリル化剤であるｔ－ブチルメチルシラン（ＴＢＭＳ）等が挙げられる。これらの試薬はシリコン誘導体メーカー等の市場から容易に入手することができる。シリル化剤の反応量としては、対象化合物のヒドロキシ基１モルに対して１．０～５．０倍モルが好ましい。さらに好ましくは１．５～３．０倍モルである。１．０倍モルより少ないと反応効率が悪く、反応時間が長くなるため熱分解を促進してしまう。５．０倍モルより多いと回収の際に分離が悪くなったり、精製が困難になったりしてしまう。

[0028] 該熱ラジカル重合開始剤は粒径を細かくし、均一に分散することが好ましい。その平均粒径は、大きすぎると狭ギャップの液晶表示セル製造時に上下ガラス基板を貼り合わせる際のギャップ形成が上手くできない等の不良要因となるため、５μｍ以下が好ましく、より好ましくは３μｍ以下である。また、際限なく細かくしても差し支えないが、通常下限は０．１μｍ程度である。粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定器（乾式）（株式会社セイシン企業製；ＬＭＳ－３０）により測定できる。

[0029] 該熱ラジカル重合開始剤の含有量としては、本発明の液晶シール剤の総量を１００質量部とした場合、０．０００１～１０質量部であることが好ましく、さらに好ましくは０．０００５～５質量部であり、０．００１～３質量部が特に好ましい。

[0030] 本発明の液晶シール剤は、エポキシ樹脂（ＩＶ）を添加して、さらなる接着強度の向上を図ることができる。用いられるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、２官能以上のエポキシ樹脂が好ましく、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビ

スフェノールＳ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等が挙げられる。これらのうち液晶汚染性の観点より好ましいのはビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂（ＩＶ）の液晶シール剤中に占める含有量は、液晶シール剤の総量を１００質量部とした場合に、１～３０質量部程度である。

[0031] 本発明の液晶シール剤は、熱硬化剤（Ｖ）を含有してもよい。熱硬化剤（Ｖ）は特に限定されるものではなく、多価アミン類、多価フェノール類、有機酸ヒドラジド化合物等を挙げることができるが、固形の有機酸ヒドラジドが特に好適に用いられる。例えば、芳香族ヒドラジドであるサリチル酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、１－ナフトエ酸ヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、２，６－ナフトエ酸ジヒドラジド、２，６－ピリジンジヒドラジド、１，２，４－ベンゼントリヒドラジド、１，４，５，８－ナフトエ酸テトラヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド等を挙げることができる。また、脂肪族ヒドラジド化合物であれば、例えば、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、１，４－シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスセミカルバジド、クエン酸トリヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、１

，３－ビス（ヒドラジノカルボノエチル）－５－イソプロピルヒダントイン等のヒダントイン骨格、好ましくはバリンヒダントイン骨格（ヒダントイン環の炭素原子がイソプロピル基で置換された骨格）を有するジヒドラジド化合物、トリス（１－ヒドラジノカルボニルメチル）イソシアヌレート、トリス（２－ヒドラジノカルボニルエチル）イソシアヌレート、トリス（３－ヒドラジノカルボニルプロピル）イソシアヌレート、ビス（２－ヒドラジノカルボニルエチル）イソシアヌレート等を挙げることができる。この熱硬化剤は、単独で用いても２種以上混合してもよい。硬化反応性と潜在性とのバランスから好ましくは、イソフタル酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、トリス（１－ヒドラジノカルボニルメチル）イソシアヌレート、トリス（２－ヒドラジノカルボニルエチル）イソシアヌレート、トリス（３－ヒドラジノカルボニルプロピル）イソシアヌレートであり、特に好ましくはマロン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドである。かかる熱硬化剤（Ｖ）を使用する場合の含有量としては、液晶シール剤の総量を１００質量部とした場合に、１～３０質量部程度である。

[0032] 本発明の液晶シール剤は、さらにシランカップリング剤（ＶＩ）を添加して、接着強度や耐湿性の向上を図ることができる。このシランカップリング剤（ＶＩ）としては、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－（ビニルベンジルアミノ）エチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルメチルジメトキシシラ

ン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのシランカップリング剤はＫＢＭシリーズ、ＫＢＥシリーズ等として信越化学工業株式会社等によって販売されているため、市場から容易に入手可能である。シランカップリング剤（ＶＩ）の液晶シール剤に占める含有量は、本発明の液晶シール剤の全体を１００質量部とした場合、０．０５～３質量部が好適である。

[0033] 本発明の液晶シール剤は、上記成分及び必要な場合に含有される成分以外にも、例えば、光重合開始剤、ラジカル重合防止剤、無機フィラー、硬化促進剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、溶剤等を含有するものであってもよい。

[0034] 上記光重合開始剤としては、紫外線や可視光の照射によって、ラジカルや酸を発生し、連鎖重合反応を開始させる化合物であれば特に限定されないが、例えば、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、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、２－エチルアンスラキノン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、２－メチル－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルフォリノ－１－プロパン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスヒンオキサイド、カンファーキノン、９－フルオレノン、ジフェニルジスルヒド等を挙げることができる。具体的には、ＩＲＧＡＣＵＲＥ™ ６５１、１８４、２９５９、１２７、９０７、３９６、３７９ＥＧ、８１９、７８４、７５４、５００、ＯＸＥ０１、ＯＸＥ０２、ＤＡＲＯＣＵＲＥ™ １１７３、ＬＵＣＩＲＩＮ™ ＴＰＯ（いずれもＢＡＳＦ社製）、セイクオール™ Ｚ、ＢＺ、ＢＥＥ、ＢＩＰ、ＢＢＩ（いずれも精工化学株式会社製）等を挙げることができる。

また、液晶汚染性の観点から、分子内に（メタ）アクリル基を有するものを使用することが好ましく、例えば２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートと１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２メチル－１－プロパン－１－オンとの反応生成物が好適に用いられる。この化合物は国際公開第２００６／０２７９８２号記載の方法にて製

造して得ることができる。

光重合開始剤を用いる場合の液晶シール剤総量中の含有率は、通常０．００１～３質量％、好ましくは０．００２～２質量％である。

[0035] 上記ラジカル重合防止剤としては、光重合開始剤や熱ラジカル重合開始剤等から発生するラジカルと反応して重合を防止する化合物であれば特に限定されるものではなく、キノン系、ピペリジン系、ヒンダードフェノール系、ニトロソ系等を用いることができる。具体的には、ナフトキノン、２－ヒドロキシナフトキノン、２－メチルナフトキノン、２－メトキシナフトキノン、２，２，６，６，－テトラメチルピペリジン－１－オキシル、２，２，６，６，－テトラメチル－４－ヒドロキシピペリジン－１－オキシル、２，２，６，６，－テトラメチル－４－メトキシピペリジン－１－オキシル、２，２，６，６，－テトラメチル－４－フェノキシピペリジン－１－オキシル、ハイドロキノン、２－メチルハイドロキノン、２－メトキシハイドロキノン、パラベンゾキノン、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチルクレゾール、ステアリルβ－（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス－３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス［１，１－ジメチル－２－［β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ］エチル］、２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニルプロピオネート）メタン、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）－ｓｅｃ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン、パラメトキシフェノール、４－メトキシ－１－ナフトール、チオジフェニルアミン、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアルミニウム塩、商品名アデカスタブＬＡ－８１、商品名アデカスタブＬＡ－８２（いず

れも株式会社アデカ製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちナフトキノン系、ハイドロキノン系、ニトロソ系ピペラジン系のラジカル重合防止剤が好ましく、ナフトキノン、２－ヒドロキシナフトキノン、ハイドロキノン、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－Ｐ－クレゾール、ポリストップ７３００Ｐ（伯東株式会社製）がさらに好ましく、ポリストップ７３００Ｐ（伯東株式会社製）が最も好ましい。

ラジカル重合防止剤は、硬化性化合物（ＩＩ）を合成する際に添加する方法や、硬化性化合物（ＩＩ）及び／又は熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）に溶解させる方法があるが、より有効な効果を得るためには、硬化性化合物（ＩＩ）及び／又は熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）に対して添加して、溶解させるほうが好ましい。

ラジカル重合防止剤の含有量としては、本発明の液晶シール剤総量中、０．０００１～１質量％が好ましく、０．００１～０．５質量％がさらに好ましく、０．０１～０．２質量％が特に好ましい。

[0036] 上記無機フィラーを用いて、接着強度向上や耐湿信頼性向上を図ることができる。無機フィラーとしては、溶融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、さらに好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルクである。これら無機フィラーは２種以上を混合して用いてもよい。その平均粒径は、大きすぎると狭ギャップの液晶セル製造時に上下ガラス基板を貼り合わせる際のギャップ形成がうまくできない等の不良要因となるため、３μ

ｍ以下が適当であり、好ましくは２μｍ以下である。粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定器（乾式）（株式会社セイシン企業製；ＬＭＳ－３０）により測定できる。無機フィラーの液晶シール剤中の含有量は、本発明の液晶シール剤の全体を１００質量部とした場合、通常１～６０質量部、好ましくは１～４０質量部である。無機フィラーの含有量が少なすぎる場合、ガラス基板に対する接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる場合がある。一方、無機フィラーの含有量が多すぎる場合、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなってしまう場合がある。

[0037] 上記硬化促進剤としては、有機酸やイミダゾール等を挙げることができる。

有機酸としては、有機カルボン酸や有機リン酸等が挙げられるが、有機カルボン酸である場合が好ましい。具体的には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、フランジカルボン酸等の芳香族カルボン酸、コハク酸、アジピン酸、ドデカン二酸、セバシン酸、チオジプロピオン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリス（２－カルボキシメチル）イソシアヌレート、トリス（２－カルボキシエチル）イソシアヌレート、トリス（２－カルボキシプロピル）イソシアヌレート、ビス（２－カルボキシエチル）イソシアヌレート等を挙げることができる。

また、イミダゾール化合物としては、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－ウンデシルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－

トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－エチル－４－メチルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２－メチルイミダゾールイソシアヌル酸の２：３付加物、２－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、２－フェニル－３，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－ヒドロキシメチル－５－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニル－３，５－ジシアノエトキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

硬化促進剤の液晶シール剤中の含有量は、液晶シール剤の総量を１００質量部とした場合に、通常０．１～１０質量部、好ましくは１～５質量部である。

[0038] 本発明の液晶表示セルは、基板に所定の電極を形成した一対の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶が封入されたものである。封入される液晶の種類は特に限定されない。ここで、基板とはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法としては、液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサ（間隙制御材）を添加後、該一対の基板の一方にディスペンサー、スクリーン印刷装置等を用いて該液晶シール剤を塗布した後、必要に応じて、８０～１２０℃で仮硬化を行う。その後、該液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、必要に応じて１０００ｍＪ／ｃｍ^2～６０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射し、その後９０～１３０℃で１～２時間硬化することにより、本発明の液晶表示セルを得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものである。スペーサとしては、例えばグラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等が挙げられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常２～８μｍ、好ましくは４～７μｍである。その使用量は、本発明の液晶シール剤

１００質量部に対し、通常０．１～４質量部、好ましくは０．５～２質量部、さらに好ましくは０．９～１．５質量部程度である。

[0039] 本発明の液晶表示セルの製造方法に使用される液晶シール剤は、例えば次の方法によって得ることができる。まず、硬化性化合物（ＩＩ）に必要に応じ、エポキシ樹脂（ＩＶ）を溶解混合する。次いでこの混合物に必要に応じてシランカップリング剤（ＶＩ）を溶解する。次いで有機フィラー（Ｉ）、必要に応じて、熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）、熱硬化剤（Ｖ）、無機フィラー、消泡剤、レベリング剤、溶剤等を添加し、公知の混合装置、例えば３本ロール、サンドミル、ボールミル等により均一に混合し、金属メッシュにて濾過する。

[0040] 本発明の液晶シール剤は、液晶の差し込みへの耐性が非常に良好であり、液晶滴下工法における基板の貼り合わせ工程、加熱工程においても液晶が差し込んだり、シールが決壊したりする現象をおこさない。したがって、安定した液晶表示セルの作成が可能である。また、硬化性樹脂が架橋される速度が速いため、構成成分の液晶への溶出も極めて少なく、液晶表示セルの表示不良を低減することが可能である。また、保存安定性にも優れるため、液晶表示セルの製造に適している。さらに、その硬化物は接着強度、耐熱性、耐湿性等の各種硬化物特性にも優れる、特に透湿度は非常に低い。したがって、本発明の液晶シール剤を用いることにより、信頼性に優れる液晶表示セルを作成することが可能である。また、本発明の液晶シール剤を用いて作成した液晶表示セルは、電圧保持率が高く、イオン密度が低いという液晶表示セルとして必要な特性も充足される。

[0041] 本発明の液晶表示セルの製造方法は、液晶の液晶シール剤への差し込みが極めて少ないため、熱のみによる液晶滴下工法への適用も可能である。熱のみによる液晶滴下工法は、生産タクト等の観点からより好ましい。

実施例

[0042] 以下、合成例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、特別の記載のない限り、本文中「

部」及び「％」とあるのは質量基準である。

また、有機フィラーの１０％変位力は島津製作所製の微小圧縮試験機（ＭＣＴ－５１０）で測定した数値であり、水蒸気透過性はＧＴＲテック株式会社製ＧＴＲ－３０Ｘで測定した数値である。

[0043] ［合成例１］

［レゾルシンジグリシジルエーテルの全アクリル化物の合成］

レゾルシンジグリシジルエーテル１８１．２部（ＥＸ－２０１：ナガセケムテックス株式会社製）をトルエン２６６．８部に溶解し、これに重合禁止剤としてジブチルヒドロキシトルエン０．８部を加え、６０℃まで昇温した。その後、エポキシ基の１００％当量のアクリル酸１１７．５部を加え、さらに８０℃まで昇温し、これに反応触媒であるトリメチルアンモニウムクロライド０．６部を添加して、９８℃で約３０時間撹拌し、反応液を得た。この反応液を水洗し、トルエンを留去することにより、目的とするレゾルシンジグリシジルエーテルのエポキシアクリレート２９３部を得た。得られたエポキシアクリレートの反応性基当量は理論値で１８３である。

[0044] ［合成例２］

［１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタンの合成］

市販ベンゾピナコール（東京化成製）１００部をジメチルホルムアルデヒド３５０部に溶解させた。これに塩基触媒としてピリジン３２部、シリル化剤としてＢＳＴＦＡ（信越化学工業製）１５０部を加え７０℃まで昇温し、２時間撹拌した。得られた反応液を冷却し、撹拌しながら水２００部を入れ、生成物を沈殿させると共に未反応シリル化剤を失活させた。沈殿した生成物を濾別分離した後、十分に水洗した。次いで得られた生成物をアセトンに溶解し、水を加えて再結晶させ、精製した。目的の１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２－テトラフェニルエタンを１０５．６部（収率８８．３％）得た。

ＨＰＬＣ（高速液体クロマトグラフィー）で分析した結果、純度は９９．

０％（面積百分率）であった。

[0045] ［実施例１～２、比較例１～４］

下記表１に示す量の各成分を用い、液晶シール剤の製造を行った。製造方法は以下に示すとおりである。

まず、硬化性化合物（ＩＩ）にエポキシ樹脂（ＩＶ）を加熱溶解混合し、室温まで冷却後、シランカップリング剤（ＶＩ）、有機フィラー（Ｉ）、熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）、熱硬化剤（Ｖ）、無機フィラーを順次添加し、３本ロールにより均一に混合し、金属メッシュ（６３５メッシュ）にて濾過した。

[0046] [表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
成分(I)	(I)－1	6				2	
	(I)－2		6				
	(I)－3			6			
	(I)－4						6
成分(II)	(II)－1	17	17	17	17	17	17
成分(III)	(III)－1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
成分(IV)	(IV)－1	3	3	3	3	3	3
成分(V)	(V)－1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
成分(VI)	(VI)－1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(VI)－2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
その他成分	O－1	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	O－2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	O－3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

(I)－1 ： UCN－5050D （大日精化工業製）
（10%変位力;0．1MPa、 水蒸気透過度;90cc／m^2・24h・atm、
90%D；7．1μm、平均粒径；4．9μm）

(I)－2 ： JB－800T （根上工業製）
（10%変位力;1．4MPa、 水蒸気透過度;80cc／m^2・24h・atm、
90%D；9．6μm、平均粒径；6．0μm）

(I)－3 ： KMP－594 （信越化学工業株式会社製）
（10%変位力;0．6MPa、 水蒸気透過度;210cc／m^2・24h・atm、
90%D；7．0μm、平均粒径；5．0μm）

(I)－4 ： SE－3107A （住友精化株式会社製）
（10%変位力;3．1MPa、 水蒸気透過度;10cc／m^2・24h・atm、
90%D；約20．0μm、平均粒径；12．0μm）

(II)－1 ： レゾルシン骨格を有するエポキシアクリレート （合成例1で合成）

(III)－1 ： 1，2－ビス(トリメチルシロキシ)－1，1，2，2－テトラフェニルエタン （合成例2で合成）

(IV)－1 ： エチレンオキサイド付加ビスフェノールS型エポキシ樹脂(特許第4211942号記載の方法にて合成)

(V)－1 ： トリス(2－ヒドラジノカルボニルエチル)イソシアヌレート微粉砕品
（株式会社日本ファインケム製:HCIC、ジェットミルで平均粒径1．5μmに微粉砕したもの）

(VI)－1 ： 3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(チッソ株式会社製:サイラエースS－510)

(VI)－2 ： N－2(アミノエチル)3－アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製:KBM－603)

O－1 ： 球状シリカ(信越化学工業株式会社製:X－24－9163A;一次平均粒径110nm)

O－2 ： トリス(3－カルボキシエチル)イソシアヌレート
（四国化成工業株式会社製:CIC酸、ジェットミルで平均粒径1．5μmに微粉砕したもの）

O－3 ： ポリストップ7300P(伯東株式会社製)

[0047] ［液晶の差込耐性評価］

実施例、比較例で製造された液晶シール剤を用いて、シールギャップ５μｍ、セルギャップ５μｍの液晶表示セルを作成し、差し込み性について観察した。試験方法を以下に示す。

液晶シール剤各１００部にスペーサとして直径５μｍのグラスファイバー１部を添加して混合撹拌脱泡を行い、シリンジに充填した。ＩＴＯ透明電極付きガラス基板に先にシリンジに充填した液晶シール剤をディスペンサー（ＳＨＯＴＭＡＳＴＥＲ３００：武蔵エンジニアリング株式会社製）を使って、シールパターン及びダミーシールパターンの塗布を行い、次いで液晶（ＭＬＣ－３００７；メルク株式会社製）の微小滴をシールパターンの枠内に滴下した。さらにもう一枚のラビング処理済みガラス基板に面内スペーサ（ナトコスペーサＫＳＥＢ－５２５Ｆ；ナトコ株式会社製；貼り合せ後のギャップ幅５μｍ）を散布、熱固着し、貼り合せ装置を用いて真空中で先の液晶滴下済み基板と貼り合せた。大気開放してギャップ形成した後、１０分間放置し、１２０℃のオーブンに投入して１時間加熱硬化させた後に偏光顕微鏡にてシールと液晶との界面を観察し、以下の基準に従って評価を行った。結果を表２に示す。

○：シール剤に液晶の差し込みが観察されない。

×：シール剤に液晶の差し込みが観察される。

[0048] ［透湿度評価］

実施例、比較例で製造された液晶シール剤を離型フィルム（ＰＥＴ－３８ＡＬ－５；リンテック株式会社製）で挟み、ラミネーターを通して１００μｍの厚みに成型した後に、１２０℃で６０分間加熱硬化させた。その後、Ｌｙｓｓｙ水蒸気透過度計Ｌ８０型（Ｓｙｓｔｅｃｈ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製）を用い、６０℃の環境下において、ＪＩＳ Ｋ７１２９Ａに準拠した方法で、透湿度の測定を行った。結果を表２に示す。

○：測定結果が１００ｇ／ｍ^2・２４ｈ未満。

×：測定結果が１００ｇ／ｍ^2・２４ｈ以上。

[0049] [表2]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
液晶の差込性評価	○	○	○	×	×	×
透湿度評価	○	○	×	○	×	○
(g/m^2・24h)	75	80	130	53	100	55

[0050] 表２の結果より、実施例１及び２では、液晶が差し込むことなく液晶表示セルが作成でき、また、透湿性も低かった。比較例１では、液晶の差し込みへの耐性はあるものの、高い透湿性を示した。比較例２乃至４では、液晶の差し込みによって液晶表示セルが作成できなかった。したがって、本発明の優位性が確認できる。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明の液晶シール剤は、液晶の差し込みへの耐性に非常に優れるため、液晶表示セルの製造を容易にすることができる。また、特に低透湿性に優れるため、完成した液晶表示セルは長期信頼性の高いものである。さらに、接着強度等の液晶シール剤としての一般特性にも優れる。すなわち、本発明の液晶シール剤は、優れた液晶表示セルを容易に製造することを可能とするものである。

請求の範囲

[請求項1] 有機フィラー（Ｉ）及び（メタ）アクリロイル基を有する硬化性化合物（ＩＩ）を含有する液晶滴下工法用液晶シール剤であって、

前記有機フィラー（Ｉ）は、１０％変位力が２．０ＭＰａ以下であり、かつ水蒸気透過率が１００ｃｃ／ｍ^2・２４ｈ・ａｔｍ未満であり、

前記硬化性樹脂（ＩＩ）の総量を１００質量部とした場合に、前記有機フィラー（Ｉ）の含有量が２０質量部以上である液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項2] 前記硬化性化合物（ＩＩ）がレゾルシン骨格を有する化合物を含有する請求項１に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項3] さらに熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）を含有する請求項１又は２に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項4] さらにエポキシ樹脂（ＩＶ）を含有する請求項１乃至３のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項5] さらに熱硬化剤（Ｖ）を含有する請求項１乃至４のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項6] 前記有機フィラー（Ｉ）がポリウレタン微粒子である請求項１乃至５のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項7] 前記熱ラジカル重合開始剤（ＩＩＩ）が１，２－ビス（トリメチルシロキシ）－１，１，２，２，－テトラフェニルエタンである請求項３に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項8] 前記熱硬化剤（Ｖ）が有機酸ヒドラジド化合物である請求項５に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項9] さらにシランカップリング剤（ＶＩ）を含有する請求項１乃至８のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項10] ２枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に形成された請求項１乃至９のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液

晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、その後、熱により前記液晶滴下工法用液晶シール剤を硬化する液晶表示セルの製造方法。

[請求項11] 請求項１乃至９のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤を硬化して得られる硬化物でシールされた液晶表示セル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/055835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1339(2006.01)i, *C08F20/30*(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, C08F20/30, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2006-023419 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 January 2006 (26.01.2006), paragraphs [0067], [0071] to [0076] (Family: none)	1-11
A	WO 2011/001895 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claim 1; paragraphs [0059] to [0061] & CN 102472928 A & TW 201105736 A & KR 10-2012-0094894 A	1-11
A	WO 2001/044342 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 June 2001 (21.06.2001), claims 2, 20; examples 1 to 26 & JP 2002-69160 A & US 2004/0075802 A1 & EP 1153952 A1 & CN 1346375 A	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 May, 2014 (15.05.14)	27 May, 2014 (27.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５５８３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/1339(2006.01)i, C08F20/30(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02F1/1339, C08F20/30, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 2006-023419 A（信越化学工業株式会社）2006.01.26, 段落【００６７】,【００７１】－【００７６】 （ファミリーなし）	1-11
A	WO 2011/001895 A1（日本化薬株式会社）2011.01.06, 請求項１、段落【００５９】－【００６１】 & CN 102472928 A & TW 201105736 A & KR 10-2012-0094894 A	1-11

☑　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	国際調査報告の発送日
１５．０５．２０１４	２７．０５．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　２Ｌ　３４１１
磯野　光司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９３

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	WO 2001/044342 A1（三井化学株式会社）2001.06.21, 請求項２，２０、実施例１－２６ & JP 2002-69160 A & US 2004/0075802 A1 & EP 1153952 A1 & CN 1346375 A	1-11