

(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
2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/015182 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08F 20/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068284
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 19 日(19.07.2012)
- (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 2011-160892 2011 年 7 月 22 日(22.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 昌典
(HASHIMOTO, Masanori) [JP/JP]; 〒1158588 東京都
北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社
機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 菅原 堅太(SUG-
AWARA, Kenta) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂
3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学
品研究所内 Tokyo (JP). 荷見 直美(HASUMI, Na-
omi) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1
-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 1-7-1 2
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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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, 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 SEALANT 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: Provided is a light- or heat-curable liquid crystal sealant for use in a liquid crystal one-drop fill process, the liquid crystal sealant enabling increased resolution, faster response, lower-voltage driving, and longer service life of liquid crystal display elements due to having extremely low tendency to contaminate liquid crystal, and also having extremely good working efficiency due to having excellent storage stability. This liquid crystal sealant contains (A) a curable resin and (B) a thermosetting agent, wherein component (A) contains (a) a compound having one or more each of an acryloyl group and a methacryloyl group in each molecule thereof.

(57) 要約: 光や熱によって硬化する液晶シール剤であって、低液晶汚染性に極めて優れるため、液晶表示素子の高精細化、高速応答化、低電圧駆動化、長寿命化を可能とし、さらには保存安定性にも優れるため、作業性が非常に良い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は、(A) 硬化性樹脂及び (B) 熱硬化剤を含有する液晶シール剤において、成分 (A) 中に、(a) 一分子中にアクリロイル基及びメタクリロイル基をそれぞれ 1 つ以上有する化合物を含有する。



WO 2013/015182 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、光及び／又は熱によって硬化する液晶シール剤であって、液晶滴下工法に使用される液晶シール剤に関する。より詳細には、低液晶汚染性であり、かつ保存安定性の良い液晶滴下工法用液晶シール剤に関する。

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）。具体的には、一方の基板に形成された液晶シール剤の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るにより液晶が封止される液晶表示セルの製造方法である。

[0003] しかし、液晶滴下工法は、未硬化の状態の液晶シール剤が液晶に接触するため、その際に液晶シール剤の成分が液晶に溶解（溶出）して液晶の抵抗値を低下させ、シール近傍の表示不良を発生させるという問題点がある。

[0004] この課題を解決するため、現在は液晶滴下工法用の液晶シール剤として光熱併用型のものが用いられ、実用化されている（特許文献３、４）。この液晶シール剤を使用した液晶滴下工法では、基板に挟まれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。この方法によれば、未硬化の液晶シール剤を光によって速やかに硬化でき、液晶シール剤成分の液晶への溶解（溶出）を抑えることが可能である。さらに、光硬化のみでは光硬化時の硬化収縮等による接着強度不足という問題も発生するが、光熱併用型であれば加熱による二次硬化によって応力緩和効果を得られ、そういった問題も解消できるという利点を有する。

[0005] しかし、近年では、液晶表示素子の小型化に伴い、液晶表示素子のアレイ基板のメタル配線部分やカラーフィルター基板のブラックマトリックス部分により液晶シール剤に光が当たらない遮光部が生じ、シール近傍の表示不良

の問題が以前よりも深刻なものとなっている。すなわち、遮光部の存在によって上記光による一次硬化が不十分となり、液晶シール剤中に未硬化成分が多量に残存する。この状態で熱による二次硬化工程に進んだ場合、当該未硬化成分の液晶への溶解は、熱によって促進されてしまうという結果をもたらす、シール近傍の表示不良を引き起こす。

[0006] この課題を解決するためには、硬化性樹脂の反応性を改善し、液晶への溶解前に硬化を進行させる手段が非常に有用である。このため、熱反応性を改良する様々な検討がなされている。上記遮光部において、光によって十分に硬化していない液晶シール剤を、低温から速やかに反応させ、液晶汚染を抑えようという試みである。例えば、特許文献5、6では、熱ラジカル開始剤を用いる方法が開示されている。また、特許文献7では、硬化促進剤として多価カルボン酸を用いる方法が開示されている。

[0007] しかし、これら熱ラジカル開始剤や多価カルボン酸のような硬化促進剤の添加は、それ自体の液晶への溶出があるため、低液晶汚染性を充分に実現できるものとは言えない。また、これらの成分は、反応速度を速くする効果に起因し、逆に保存安定性を悪くするといったデメリットを内包する。

[0008] 以上述べたように、液晶滴下工法用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かかわらず、低液晶汚染性を実現しながら、良好な保存安定性をも併せ持つ液晶シール剤は未だ実現していない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 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：特許第3583326号公報

特許文献4：特開2004-61925号公報

特許文献5：特開2004-126211号公報

特許文献6：特開2009-8754号公報

特許文献7：国際公開第2008/004455号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、光や熱によって硬化する液晶シール剤に関するものであり、低液晶汚染性に極めて優れるため、液晶表示素子の高精細化、高速応答化、低電圧駆動化、長寿命化を可能とし、更には保存安定性にも優れるため、作業性が非常に良い液晶滴下工法用液晶シール剤を提案するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、一分子中にアクリロイル基及びメタクリロイル基をそれぞれ1つ以上有する化合物を含有する液晶シール剤が上記課題を解決するものであることを発見し、本発明に至ったものである。

すなわち本発明は、次の(1)～(14)に関するものである。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」と記載した場合には、「アクリル」及び「メタクリル」の一方又は両方を意味するものとする。同様に、「(メタ)アクリレート」と記載した場合には「アクリレート」及び「メタクリレート」の一方又は両方を、「(メタ)アクリロイル」と記載した場合には「アクリロイル」及び「メタクリロイル」の一方又は両方を意味するものとする。

[0012] (1)

(A) 硬化性樹脂及び(B) 熱硬化剤を含有する液晶滴下工法用液晶シール剤において、

成分(A)中に、(a) 一分子中にアクリロイル基及びメタクリロイル基をそれぞれ1つ以上有する化合物を含有する液晶滴下工法用液晶シール剤。

(2)

上記成分(a)が分子中にさらに水素結合性官能基を有する化合物である上記(1)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(3)

上記水素結合性官能基がヒドロキシ基又はアミド基である上記(2)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(4)

上記成分 (a) が、(a-1) グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物及び (a-2) 上記 (a-1) とイソシアネート化合物との反応生成物の一方又は両方である上記 (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)

上記イソシアネート化合物がジイソシアネート化合物である上記 (4) に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(6)

上記イソシアネート化合物がトリレンジイソシアネートである上記 (4) 又は (5) に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(7)

上記成分 (a) が、上記成分 (a-1) と上記成分 (a-2) との混合物である上記 (4) に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(8)

上記成分 (A) 中に上記成分 (a) を 60 質量%以上含有する上記 (1) 乃至 (7) のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(9)

液晶シール剤の総質量中における上記成分 (A) の含有量が 40~90 質量%である上記 (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)

更に、(C) シランカップリング剤を含有する上記 (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。

(11)

更に、(D) 無機フィラーを含有する上記 (1) 乃至 (10) の何れか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(12)

更に、（Ｅ）熱ラジカル重合開始剤を含有する上記（１）乃至（１１）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

（１３）

更に、（Ｆ）光ラジカル重合開始剤を含有する上記（１）乃至（１２）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

（１４）

上記（１）乃至（１３）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

[0013] 本発明の液晶シール剤は、液晶表示特性に与える影響が極めて小さいため、液晶表示素子の高精細化、高速応答化、低電圧駆動化、長寿命化を可能とし、更に保存安定性に優れるため、液晶表示セルの製造の容易化に貢献するものである。また、接着強度等の硬化物特性に優れるため、信頼性の高い液晶表示素子の製造を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の液晶シール剤は、（Ａ）硬化性樹脂を含有し、かつその硬化性樹脂は、（ａ）一分子中にアクリロイル基及びメタクリロイル基をそれぞれ１つ以上有する化合物を含有する。

この化合物は、アクリロイル基部分が良好な反応性に寄与し、メタクリロイル基部分が保存安定性に寄与する。すなわち、アクリロイル基の反応性の速さから、当該分子が光又は熱によって早期に架橋されるため、液晶に溶出するのを抑えることができ、また一方でメタクリロイル基を分子内に有するため、硬化反応が速くなり過ぎ、保存安定性を損なうことを抑制できる。また、メタクリロイル基は緩やかに架橋を進めるため、硬化収縮を抑え、接着強度等の硬化物特性をも向上させる。

[0015] 成分（ａ）一分子中にアクリロイル基及びメタクリロイル基をそれぞれ１つ以上有する化合物は、例えば、グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応、グリシジルメタクリレートとヒドロキシ基を有するアクリル樹脂（

例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート等)との反応、メタクリル酸とヒドロキシ基を有するアクリル樹脂とのエステル化反応、アクリル酸とヒドロキシ基を有するメタクリル樹脂(例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート等)とのエステル化反応等によって得ることができる。また、ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂とヒドロキシ基を有するメタクリル樹脂、又はヒドロキシ基を有するメタクリル樹脂とヒドロキシ基を有するアクリル樹脂を、イソシアネートを介して結合することによって、すなわちウレタン化反応によって得ることもできる。更には、グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応物のように、分子内にヒドロキシ基を有する場合には、更にウレタン結合を介して、当該分子どうしを、あるいは別のアクリル樹脂やメタクリル樹脂と結合させてもよい。

[0016] 上記成分(a)としては、分子内に、更に水素結合性官能基を有する化合物であることが好ましい。水素結合性官能基としては、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、チオール基等が挙げられ、更にはヒドロキシ基及びアミド基の一方又は両方を有するものが非常に好適である。この観点から、成分(a)としては、上記化合物の例のうち、グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応物やウレタン結合を有する化合物等が好適に用いられる。

[0017] 更に、成分(a)としては、(a-1)グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物や(a-2)上記(a-1)とイソシアネート化合物との反応生成物である場合が特に好ましく、(a-1)成分と(a-2)成分との混合物である場合が最も好ましい態様である。

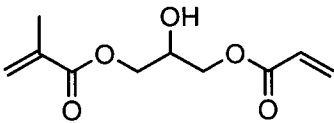
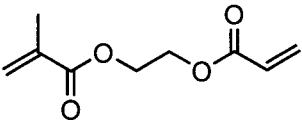
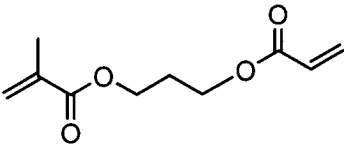
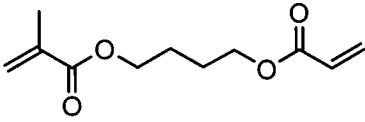
[0018] 上記イソシアネートとしては、イソシアネート基を有するものであれば特に限定されず、例えば2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メチルメタフェニレンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、5-クロロ-2,4-トルレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチン-

4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、メターキシリレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（フェニルイソシアナート）、トリレン-2, 5-ジイソシアネート、1, 12-ジイソシアネートドデカン、4, 4'-メチレンビス（2-クロロフェニルイソシアナート）、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリメチルーヘキサメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 5-ジイソシアネート2-メチルペンタン、1, 4-ジイソシアネートブタン、1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、1-クロロメチルー2, 4-ジイソシアネートベンゼン、2, 2-ビス（4-イソシアナートフェニル）ヘキサフルオロプロパンメタンジイソシアネート、1, 8-ジイソシアネートクタン、オキシビス（4-フェニルイソシアネート）、2, 4, 6-トリメチルー1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4'-メチレンビス（フェニルイソシアナート）を挙げることができる。このうち、ジイソシアネート化合物であるイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネート等が好ましく、更に好ましくはトリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネートである。これらのイソシアネートは、市販品としては、例えばトリレンジイソシアネート（コロネート：日本ポリウレタン工業株式会社製）等を市場より入手することができる。

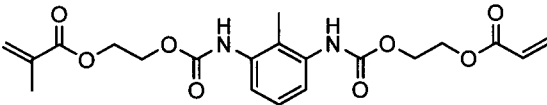
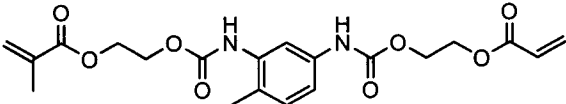
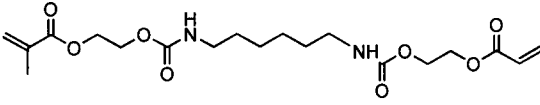
[0019] 下記表1～3に成分（a）の化合物の具体例を示すが、一分子中にアクリロイル基及びメタクリロイル基をそれぞれ1つ以上有する化合物である限り、これらに限定されるものではない。

[0020]

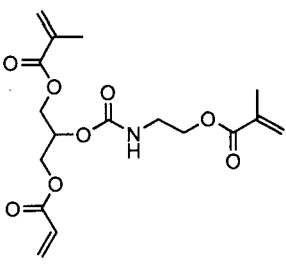
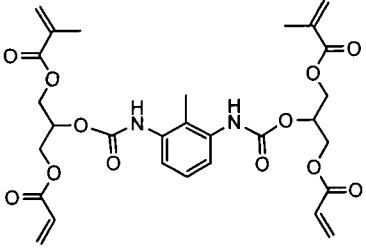
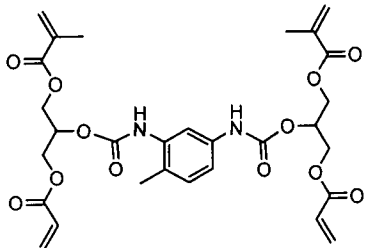
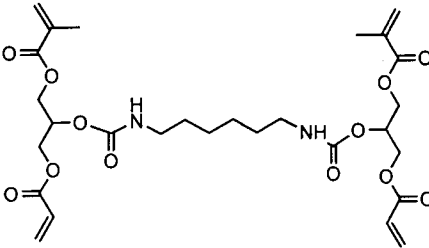
[表1]

化合物番号	構造式
1	
2	
3	
4	

[表2]

化合物番号	構造式
5	
6	
7	

[表3]

化合物番号	構造式
8	
9	
10	
11	

[0021] 成分（a）の含有量の観点からは、上記（A）成分中、（a）成分を60質量%以上含有する場合が好ましく、更に好ましくは70質量%以上である。成分（a）の含有量が少なくなり過ぎると本発明の効果、すなわち反応性による低液晶汚染性の実現と保存安定性との両立という特性が十分に得られなくなる。

[0022] また、成分（A）中、成分（a）を除いた残部は、成分（a）に該当しな

いエポキシ樹脂、（メタ）アクリル樹脂等、又はこれらの混合物である。これらの硬化性樹脂は、いずれも液晶に対する汚染性、溶解性が低いものが好ましく、好適なエポキシ樹脂の例としては、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、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が、これらに限定されるものではない。

[0023] （メタ）アクリル樹脂としては、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との周知の反応により得ることができるエポキシ（メタ）アクリレートが好適である。また、この場合、エポキシ基の全部を（メタ）アクリル化してもよいし、一部を（メタ）アクリル化してもよい。エポキシ（メタ）アクリレートは、例えば、エポキシ樹脂に、所定の当量比の（メタ）アクリル酸、触媒（例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン等）、及び重合防止剤（例えば、メトキノン、ハイドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等）を添加して、例えば80～110℃でエステル化反応を行うことにより得られる。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、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から、より好ましいも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。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。

[0024] 液晶シール剤総量中における成分（A）の含有量は、40～90質量％が好ましく、更に好ましくは50～85質量％である。

[0025] 本発明の液晶シール剤は、成分（B）熱硬化剤を含有する。熱硬化剤としては、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、ヒドラジド化合物等を挙げる事ができるが、多価ヒドラジド化合物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事ができる。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、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(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。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、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(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、トリス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)イソシアヌレートである。かかる(B)熱硬化剤の含有量としては、液晶シール剤の総量を100質量%とした場合に、0.5~5質量%であることが好ましく、更に好ましくは1~3質量%であり、2種以上を混合して用いてもよい。

[0026] 本発明の液晶シール剤では、成分(C)シランカップリング剤を用いて、接着強度向上や耐湿信頼性向上を図ることができる。シランカップリング剤としては、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メトキシシラン、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-アミノプロピルメチ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。(C)シランカッ

プリング剤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総量を100質量%とした場合、0.05～3質量%が好適である。

[0027] 本発明の液晶シール剤では、成分(D)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。この(D)無機フィラーとしては、熔融シリカ、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、好ましくは熔融シリカ、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、更に好ましくは熔融シリカ、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貼り合わせ時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、3 μ m以下が適当であり、好ましくは2 μ m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。

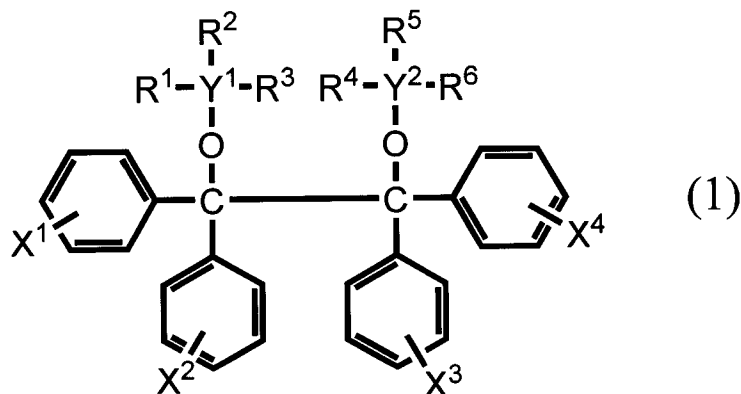
[0028] 本発明の液晶シール剤で使用し得る無機フィラー(D)の液晶シール剤中の含有量は、本発明の液晶シール剤の総量を100質量%とした場合、通常3～60質量%、好ましくは5～50質量%である。無機フィラーの含有量が少な過ぎる場合、ガラス基板に対する接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる場合がある。一方、無機フィラーの含有量が多過ぎる場合、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなってしまう場合がある。

[0029] 本発明の液晶シール剤では、成分(E)熱ラジカル重合開始剤を用いて、熱反応性を向上させることもできる。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A、カヤメックM、カヤメックR、カヤメックL、カヤメックLH、カヤメックSP-30C、パードックスCH-50L、パードックスBC-FF、カドックスB-40ES、パードックス14、トリゴノックス22-70E、トリゴノックス23-C70、トリゴノックス121、トリゴノックス121-50E、トリゴノックス121-LS50E、トリゴノックス21-LS50E、トリゴノックス42、トリゴノックス42LS、カヤエステルP-70、カヤエステルTMPO-70、カヤエステルCND-C70、カヤエステルO、カヤエステO-50E、カヤエステルAN、カヤブチルB、パードックス16、カヤカルボンBIC-75、カヤカルボンAIC-75（化薬アクゾ株式会社製）、パーメックN、パーメックH、パーメックS、パーメックF、パーメックD、パーメックG、パーヘキサH、パーヘキサHC、パーヘキサTMH、パーヘキサC、パーヘキサV、パーヘキサ22、パーヘキサMC、パーキュアーAH、パーキュアーAL、パーキュアーHB、パーブチルH、パーブチルC、パーブチルND、パーブチルL、パークミルH、パークミルD、パーロイルIB、パーロイルIPP、パーオクタND、（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等（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。また、更には、反応性や液晶への溶解性の観点より、下記式（1）で表される化合物が特に好適に用いられる。

[0030]

[化1]



[式(1)中、 Y^1 、 Y^2 は各々独立して水素原子、フェニル基、又は珪素原子を示し、 $R^1 \sim R^6$ は各々独立して水素原子又は炭素数1～4の直鎖若しくは分岐アルキル基を示し、 $X^1 \sim X^4$ は各々独立して水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、又はハロゲン原子を示す。但し、 Y^1 又は Y^2 にそれぞれ結合する $R^1 \sim R^3$ 又は $R^4 \sim R^6$ は、 Y^1 又は Y^2 が水素原子の場合は存在しない。]

[0031] 上記式(1)において、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、水素原子、フェニル基、又は珪素原子を示し、好ましいのは少なくとも一方が珪素原子の場合である。本発明の式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ における炭素数1～4の直鎖又は分岐アルキル基(以下単にC1～C4アルキル基ともいう)としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*t*-ブチル等を挙げることができる。また、 $X^1 \sim X^4$ におけるハロゲンとしてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

式(1)の Y^1 又は Y^2 が水素原子以外の場合、 $R^1 R^2 R^3 Y^1$ —又は $R^4 R^5 R^6 Y^2$ —は、フェニル基、1～3個のC1～C4アルキル基で置換されたフェニル基、ジC1～C4アルキルシリル基、又はトリC1～C4アルキルシリル基が好ましく、より好ましくは、ジC1～C4アルキルシリル基又はトリC1～C4アルキルシリル基であり、更に好ましくはトリC1～C4アルキルシリル基である。

式(1)の $R^1 R^2 R^3 Y^1$ —、 $R^4 R^5 R^6 Y^2$ —におけるジ又はトリC1～C

4 直鎖又は分岐アルキルシリル基において、2 個又は3 個のC 1～C 4 アルキル基は同一でも異なってもよい。該シリル基としては、例えば、ジメチルシリル、ジエチルシリル、メチルエチルシリル等のジC 1～C 4 アルキルシリル基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルエチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル等のトリC 1～C 4 アルキルシリル基；が挙げられる。これらの中で、トリC 1～C 4 アルキルシリル基が最も好ましく、より好ましくはトリメチルシリル基である。

式(1)のX¹～X⁴は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、又はハロゲン原子を示し、好ましいのはX¹～X⁴が全て水素原子の場合である。

[0032] 式(1)で表される化合物として、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る。但し、式(1)の構造を有する限り、これらの化合物に限定されるものではない。また、2種以上を併用することも可能である。

[0033] 上記熱ラジカル重合開始剤のうち、ベンゾピナコールは東京化成工業(株)、和光純薬工業(株)等から市販されている。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ものは、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。

[0034] 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。

[0035] 塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン等が挙げられる。塩基性触媒は反応時に発生する塩化水素をトラップし、反応系を塩基性下に保つ効果や、ヒドロキシ基の水素を引き抜き、より反応を促進させる効果がある。含有量としては対象のヒドロキシ基に対して0.5倍モル以上あればよく、溶媒として用いてもよい。

[0036] 溶媒としてはヘキサン、エーテル、トルエン等の非極性有機溶媒は反応に関与しないため優れている。また、ピリジン、ジメチルホルムアルデヒド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)

F)、アセトニトリル等の極性溶媒も好ましい。含有量としては溶質の重量濃度が5～40%になる程度が好ましい。さらに好ましくは10～30%である。5%より少ないと反応が遅く、熱による分解が促進され収率が落ちてしまう。40%より多いと副生成物が多くなり、収率が落ちてしまう。

[0037] 成分(E)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時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、5 μ m以下が好ましく、より好ましくは3 μ m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0.1 μ m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。

[0038] 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%とした場合、0.0001～10質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.0005～7質量%であり、0.001～3質量%が特に好ましい。

[0039] 本発明の液晶シール剤は、光熱併用硬化型の液晶シール剤とするために、成分(F)光ラジカル重合開始剤を含有してもよい。光ラジカル重合開始剤は、UVや可視光の照射によって、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、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-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー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フィンオキサイド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)アクリロイ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-メチルー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。

[0040] 本発明の液晶シール剤で使用し得る成分（F）光重合開始剤の液晶シール剤中の含有量は、本発明の液晶シール剤の総量を100質量%とした場合、通常0.5～20質量%、好ましくは1～15質量%である。

[0041] 本発明の液晶シール剤には、更に必要に応じて、（メタ）アクリル酸エステルのモノマーやオリゴマーを使用してもよい。そのようなモノマー、オリゴマーとしては、例えば、ジペンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸との反応物、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンと（メタ）アクリル酸との反応物等が挙げられるが、液晶に対する汚染性が低いものならば特に制限されるものではない。

[0042] 本発明の液晶シール剤には、更に必要に応じて、有機酸やイミダゾール等の硬化促進剤、有機フィラー、並びに顔料、レベリング剤、消泡剤、溶剤等の添加剤を配合することができる。

[0043] 本発明の液晶シール剤を得る方法の一例としては、次に示す方法がある。まず、（a）成分に必要なに応じて他の硬化性樹脂を混合し（A）成分とし、さらに必要に応じて（F）成分を加熱溶解する。次いで室温まで冷却後、（B）成分を添加し、更に必要に応じて（C）成分、（D）成分、（E）成分、並びに有機フィラー、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ことにより本発明の液晶シール剤を製造することができる。

[0044] 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对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、本発明の液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサ（間隙制御

材)を添加後、該一对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、該液晶シール剤の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、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。また、光熱併用型として使用する場合は、紫外線照射機により液晶シール剤部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、好ましくは500～6000 mJ/cm²であり、より好ましくは1000～4000 mJ/cm²である。その後必要に応じて、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。スペーサーとしては、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2～8 μm、好ましくは4～7 μmである。その使用量は、本発明の液晶シール剤100質量%に対し通常0.1～4質量%、好ましくは0.5～2質量%、更に好ましくは0.9～1.5質量%程度である。

[0045] 本発明の液晶シール剤は、反応性が良好であり、光又は熱によって速やかに分子間の架橋がなされるため、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。更に、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ため、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。

実施例

[0046] 以下、合成例、実施例により本発明を更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。

[0047] [合成例 1 : グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物（上記表 1 中の化合物番号 1）の合成]

グリシジルメタクリレート（製品名：ブレンマーGH、日油株式会社製）298.2 g と重合禁止剤としてジブチルヒドロキシルエン0.9 g とをトルエン450 g に溶解し、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151.2 g を加え、更に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0.85 g を添加して、98℃で約30時間攪拌し、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、目的とするグリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物438 g を得た。

[0048] [合成例 2 : グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物とイソシアネート化合物との反応生成物（上記表 3 中の化合物番号 8 及び 9 の混合物）の合成]

合成例 1 で得られたグリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物200 g と重合禁止剤としてジブチルヒドロキシルエン0.13 g とを入れ混合した。次に発熱に気をつけながら徐々にトリレンジイソシアネート（製品名：コロネートT-100、日本ポリウレタン工業株式会社製）を64.5 g 入れ、80℃で7時間攪拌し、反応液を得た。この反応液を水洗し、目的とするグリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物とイソシアネート化合物との反応生成物186 g を得た。

[0049] [参考合成例 1 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシアクリレートの合成]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂282.5 g（製品名：YD-8125、新日鉄化学株式会社製）をトルエン266.8 g に溶解し、これに重合禁止剤としてジブチルヒドロキシルエン0.8 g 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 g を加え、

更に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0.6gを添加して、98℃で約30時間攪拌し、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、目的とするビスフェノールA型のエポキシアクリレート395gを得た（KAYARAD[®]TM R-93100）。

[0050] [参考合成例2：ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシメタクリレートの合成]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂282.5g（製品名：YD-8125、新日鉄化学株式会社製）をトルエン266.8gに溶解し、これに重合禁止剤としてジブチルヒドロキシルトルエン0.8gを加え、60℃まで昇温した。その後、エポキシ基の100%当量のメタクリル酸140.4gを加え、更に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0.6gを添加して、98℃で約30時間攪拌し、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、目的とするビスフェノールA型のエポキシアクリレート395gを得た（KAYARAD[®]TM RM-93100）。

[0051] [参考合成例3：1-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の合成]

市販ベンゾピナコール（東京化成製）100部（0.28モル）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（0.4モル）、シリル化剤としてBSTFA（信越化学工業製）150部（0.58モル）を加え、70℃まで昇温し、2時間攪拌した。得られた反応液を冷却し、攪拌しながら、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-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。

[0052]（液晶滴下工法用液晶シール剤の調製）

[実施例1～3、比較例1～3]

下記表4に示す割合で各硬化性樹脂成分（成分（a）及びその他硬化性樹脂）を混合攪拌した後、90℃に加熱した。そこへ、光ラジカル重合開始剤（成分（F））を加熱溶解させた後、室温まで冷却し、シランカップリング剤（成分（C））、無機フィラー（成分（D））、熱硬化剤（成分（B））、熱ラジカル重合開始剤（成分（E））を添加し、攪拌した後、3本ロールミルにて分散させ、金属メッシュ（635メッシュ）で濾過し、実施例1～3の液晶滴下工法用液晶シール剤を調製した。また、同様にして、下記表4に示す割合で比較例1～3の液晶滴下工法用液晶シール剤を調製した。

[0053]（保存安定性試験）

得られた液晶シール剤の25℃における粘度変化を測定した。25℃50RH%の条件下で120時間放置した後に粘度測定を行い、初期粘度に対する粘度増加率（%）を算出した。結果を表4に示す。粘度はE型粘度計（東機産業株式会社製）を用いて測定した。

[0054]（評価用液晶セルの作成）

透明電極付き基板に配向膜液（PIA-5540-05A；チッソ株式会社製）を塗布、焼成し、ラビング処理を施した。この基板に、貼り合わせ後の線幅が1mmとなるように液晶シール剤をディスペンスしてメインシール及びダミーシールとし、次いで液晶（JC-5015LA；チッソ株式会社製）の微小滴をシールパターンの枠内に滴下した。更にもう一枚のラビング処理済み基板に面内スペーサー（ナトコスパーサ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、貼り合わ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、シールパターン枠内のみマスクをしてUV照射機により3000mJ/cm²の紫外線を照射後、オーブンに投入して120℃1時間熱硬化させ、評価用液晶テストセルを作成した。

[0055] 作成した評価用液晶セルのシールの耐差込み性及びシール近傍の液晶配向乱れを偏光顕微鏡にて観察し、耐差込み性及びシール近傍の液晶配向について以下に示す基準に従って評価を行った。結果を表4に示す。

[0056] (シール近傍の液晶配向の評価)

◎：液晶の配向乱れがシールから0.2mm未満である。

○：液晶の配向乱れがシールから0.2mm以上0.4mm未満である。

△：液晶の配向乱れがシールから0.4mm以上0.6mm未満である。

×：液晶の配向乱れがシールから0.6mm以上1.0mm未満である。

××：シールが決壊し、セルが形成できない。

[0057] (硬化速度試験)

得られた液晶シール剤について、動的粘弾性率測定装置(Rheosol-G5000、株式会社ユービーエム製)にて複素粘性率を測定した。動的粘弾性率測定装置の設定は、以下のとおりである。コーン：直径20mmの平行コーン、周波数：1Hz、歪み角度：3deg.、測定温度30℃から120℃まで18℃/分の速度で昇温させ、その後120℃を維持させた。粘度が10000Pa・sに到達したときの時間を表4に示す。

[0058] (接着強度テスト)

得られた液晶シール剤1gにスペーサーとして5μmのガラスファイバー0.01gを添加して混合攪拌した。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に1.5mm×1.5mmのガラス片を貼り合わせ、3000mJ/cm²のUV照射により光硬化させた後、120℃のオーブンに1時間投入してさらに熱硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度をボンドテスター(SS-30WD：西進商事株式会社製)を使用して測定した。その結果を表4に示す。

[0059]

[表4]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
成分(A) 成分(a)	①	グリシジルメタクリレートとアクリル酸の反応生成物	6部	5部	16部		
	②	グリシジルメタクリレートとアクリル酸の反応生成物とイソシアネート化合物との反応生成物	10部	8部			
成分(A) その他の硬化性樹脂	③	KAYATAD R-93100		3部	16部		8部
	④	KAYARAD RM-93100				16部	8部
	⑤	レゾルシンジシジグリシジルエーテル	1.5部	1.5部	1.5部	1.5部	1.5部
成分(B)	⑥	マロン酸ジヒドランド	0.49部	0.49部	0.49部	0.49部	0.49部
成分(C)	⑦	3-グリシドキシプロピルトリメチルシリラン	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部	0.05部
成分(D)	⑧	タルク	3部	3部	3部	3部	3部
成分(E)	⑨	1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシー-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン	0.01部	0.01部	0.01部	0.01部	0.01部
成分(F)	⑩	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	1部	1部	1部	1部	1部
25°C5rpm初期粘度(Pa・s)		380	360	80	320	340	330
保存安定性試験(%)		10.9	20.2	8.5	32.1	5.3	14.9
シール近傍の液晶配向の評価		○	○	○	○	×	×
硬化速度(秒)		20	18	20	9	600以上	600以上
接着強度(MPa)		68	65	59	60	56	58

- ①合成例1により合成
 ②合成例2により合成
 ③参考合成例1により合成
 ④参考合成例2により合成
 ⑤1,3-ビス(オキシラニルメチル)ベンゼン (ナガセケムテックス㈱販売)
 ⑥MDH (大塚化学㈱社製)
 ⑦サイラエス S-510 (チッソ㈱社製)
 ⑧D-600 (日本タルク㈱社製)
 ⑨参考合成例3により合成
 ⑩国際公開WO2006/027982号記載の方法で合成

[0060] 表4の結果より、硬化性樹脂のうち(メタ)アクリル成分がエポキシアクリレートのみで構成されている比較例1は、非常に保存安定性に劣る結果を示した。また、硬化性樹脂のうち(メタ)アクリル成分がエポキシメタクリレートのみで構成されている比較例2は、保存安定性は良好であるものの、反応が遅いため、当該樹脂が液晶へ溶出し、液晶の配向不良を引き起こしている。また、硬化性樹脂のうち(メタ)アクリル成分としてエポキシアクリレートとエポキシメタクリレートとを混合した比較例3では、各成分のそれぞれの短所により、保存安定性、液晶の配向不良ともに悪い結果となっている。これに比べ、実施例1～3の液晶シール剤は保存安定性と低液晶汚染性とを両立した液晶シール剤であることが分かる。さらに、実施例1、2の液晶シール剤は硬化物の接着強度にも非常に優れる。

このことから、本発明の液晶シール剤は作業性に優れ、またこれを用いて

製造された液晶表示セルの信頼性も優れたものであるといえる。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の液晶シール剤は、液晶表示特性に与える影響が極めて小さいため、液晶表示素子の高精細化、高速応答化、低電圧駆動化、長寿命化を可能とし、更に保存安定性に優れるため、液晶表示セルの製造の容易化に貢献するものである。また、接着強度等の硬化物特性に優れるため、信頼性の高い液晶表示素子の製造を実現することができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 硬化性樹脂及び (B) 熱硬化剤を含有する液晶滴下工法用液晶シール剤において、
- 成分 (A) 中に、(a) 一分子中にアクリロイル基及びメタクリロイル基をそれぞれ 1 つ以上有する化合物を含有する液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項2] 前記成分 (a) が分子中にさらに水素結合性官能基を有する化合物である請求項 1 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項3] 前記水素結合性官能基がヒドロキシ基又はアミド基である請求項 2 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項4] 前記成分 (a) が、(a-1) グリシジルメタクリレートとアクリル酸との反応生成物及び (a-2) 前記 (a-1) とイソシアネート化合物との反応生成物の一方又は両方である請求項 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] 前記イソシアネート化合物がジイソシアネート化合物である請求項 4 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項6] 前記イソシアネート化合物がトリレンジイソシアネートである請求項 4 又は 5 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項7] 前記成分 (a) が、前記成分 (a-1) と前記成分 (a-2) との混合物である請求項 4 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項8] 前記成分 (A) 中に前記成分 (a) を 60 質量%以上含有する請求項 1 乃至 7 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9] 液晶シール剤の総質量中における前記成分 (A) の含有量が 40～90 質量%である請求項 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] 更に、(C) シランカップリング剤を含有する請求項 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。
- [請求項11] 更に、(D) 無機フィラーを含有する請求項 1 乃至 10 の何れか一

項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項12] 更に、（E）熱ラジカル重合開始剤を含有する請求項1乃至11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13] 更に、（F）光ラジカル重合開始剤を含有する請求項1乃至12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14] 請求項1乃至13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/JP2012/068284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F20/20(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1339, C08F2/44, C08F20/20, C08F290/06, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-88167 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0108] to [0572], [0575], [0577] to [0651] & WO 2008/029893 A1 & KR 10-2009-0067159 A & CN 101512421 A & CN 101914349 A & KR 10-2011-0036112 A & TW 200825113 A	1-3, 8-14 4-7
A	JP 2010-170069 A (JSR Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), entire text & KR 10-2009-0119690 A & TW 201003257 A	1-14
A	JP 2008-310116 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), entire text (Family: none)	1-14

☒ 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
06 September, 2012 (06.09.12)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2012 (18.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-40015 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2005-15758 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), entire text & US 2011/0068932 A1 & EP 1640396 A1 & WO 2004/108790 A1 & KR 10-0935774 B & CN 101369098 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F20/20(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/1339, C08F2/44, C08F20/20, C08F290/06, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

CA/REGISTRY (STN)

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
X A	JP 2008-88167 A (三井化学株式会社) 2008.04.17, 【0108】 - 【0572】, 【0575】, 【0577】 - 【0651】 & WO 2008/029893 A1 & KR 10-2009-0067159 A & CN 101512421 A & CN 101914349 A & KR 10-2011-0036112 A & TW 200825113 A	1-3, 8-14 4-7
A	JP 2010-170069 A (J S R株式会社) 2010.08.05, 全文 & KR 10-2009-0119690 A & TW 201003257 A	1-14

☒ 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

0 6 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高 松 大

2 L

3 3 1 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-310116 A (住友化学株式会社) 2008. 12. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-40015 A (信越化学工業株式会社) 2008. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2005-15758 A (積水化学工業株式会社) 2005. 01. 20, 全文 & US 2011/0068932 A1 & EP 1640396 A1 & WO 2004/108790 A1 & KR 10-0935774 B & CN 101369098 A	1-14