

(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
2011年10月20日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129087 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/002117
- (22) 国際出願日: 2011年4月11日(11.04.2011)
- (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 2010-092776 2010年4月14日(14.04.2010) 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11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): 木田 昌博(KIDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 太田 英之(OTA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 落 直之(OCHI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 西原 栄一(NISHIHARA, Eiichi) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 橋本 昌典(HASHIMOTO, Masanori) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2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) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 荷見 直美(HASUMI, Naomi) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 並木 務(NAMIKI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区

志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 三輪 広明(MIWA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 吉田 早紀(YOSHIDA, Saki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 今澄 貴公男(IMAZUMI, Kikuo) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-1 2日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 佐伯 憲生(SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目15番8号アミノ酸会館ビル4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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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 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: Disclosed is an ultraviolet-curable liquid crystal sealing agent which is characterized by containing (a) a crystalline silica-free talc, (b) a (meth)acrylated epoxy resin and (c) a photopolymerization initiator, and additionally containing, as optional components, (e) an epoxy resin, (f) a thermally curing agent and (h) an inorganic filler other than the talc (a). The sealing agent rarely disconnects wiring lines on a substrate during the formation of a gap and the curing, while having excellent adhesion to a glass substrate and low possibility of contaminating liquid crystals. In addition, the ultraviolet-curable liquid crystal sealing agent is capable of providing a liquid crystal seal that has excellent moisture resistance.

(57) 要約: 本発明は、(a) 結晶性シリカ非含有タルク、(b) (メタ)アクリル化エポキシ樹脂及び(c) 光重合開始剤を含有し、更に、任意成分として、(e) エポキシ樹脂、(f) 熱硬化剤、上記タルク(a)以外の他の無機充填剤(h)を含有することを特徴とする紫外線硬化型液晶シール剤に関するものであり、該シール剤は、ギャップ形成及び硬化時に、基板上の配線を断線することが少なく、ガラス基板に対する接着性に優れ、液晶汚染性も少なく、更に、形成された液晶シールは耐湿性にも優れる。



WO 2011/129087 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、ＴＦＴ（Thin film Transistor）基板とＣＦ（Color Filter）基板とを接着するため、及び、内部に液晶を封入するために使用される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は、テレビなどの大型表示画面への応用展開もなされ、多用途であり、需要が伸びている。このため、液晶パネル製造に関して、より量産性を高めるため、液晶注入方式に代わり、ＯＤＦ（One Drop F i l l）方式（液晶滴下方式等とも言う）が主流となっている（特許文献１、２、３及び４参照）。

[0003] ＯＤＦ方式では、まず２枚の電極付き透明基板の一方にディスペンスにより長方形の未硬化シール剤からなるシールパターンを形成する。ついで、シール剤が未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板のシールパターンの枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を貼り合わせて、液晶セルを作製する。その液晶セルのシールパターン部に紫外線を照射して光硬化（仮硬化）を行う。その後、必要に応じて加熱して熱硬化（本硬化）を行い、液晶表示セルを作製する。

[0004] 近年においては、ガラス基板サイズの大型化に伴い、ガラス基板に対する高接着性が強く求められているが、従来のＯＤＦ方式のシール剤では、液晶注入方式で用いられる熱硬化型の樹脂組成物からなるシール剤に比べるとガラス基板との接着力が弱く、ガラス基板が剥離するといった問題点があった。

この問題を解決するため、充填剤としてタルクを使用した液晶シール剤が開発されている（特許文献５）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭63－179323

特許文献2：特許2754004

特許文献3：特許3162179

特許文献4：特許3583326

特許文献5：特開2008－40015

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、無機充填剤としてタルクを使用したところ、今度は、シール剤の下にあるアルミ配線の断線が発生するという原因不明の問題が生じることを見出し、原因を種々検討したところ、タルク中に極わずか（通常0.2～0.3%程度）しか含有されない結晶性シリカが影響していることを見出した。

即ち、一般的にタルクは天然に存在する鉱石を粉砕して得られるため、ドロマイト、マグネサイト、結晶性シリカ等の種々の不純物を含有する。本発明者らの検討によれば、これらの不純物の中で、含量としては極わずかであるが、結晶性シリカは硬度が高く、且つ、結晶構造を有することから、ギャップ形成時や硬化時に、ガラス基板との摩擦で、シール剤の下にあるアルミ配線を断線することを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明は、タルクを無機充填剤として使用しながら、セル基板に設けられた配線のシール剤での断線無くし、液晶汚染も少なく、ガラス基板に対する接着性、硬化後の耐湿接着性にも優れる液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討の結果、結晶性シリカ非含有タルクを用いることで前記課題を達するものである事を見出し、本発明を完成させた。

即ち本発明は、次の（１）～（１１）に関するものである。

(1) (a) 結晶性シリカ非含有タルク、(b) (メタ) アクリル化エポキシ樹脂及び(c) 光重合開始剤を含有することを特徴とする紫外線硬化型液晶シール剤。

(2) タルク(a)の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記(1)に記載の液晶シール剤。

(3) タルク(a)を液晶シール剤の総量に対して1~40重量%、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)を液晶シール剤の総量に対して30~90重量%、光重合開始剤(c)を(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)100重量部に対して0.01~20重量部含有する上記(1)又は(2)に記載の液晶シール剤。

(4) タルク(a)が、(d) シランカップリング剤により表面処理されたタルクである上記(1)乃至(3)のいずれか一項に記載の液晶シール剤。

(5) シランカップリング剤(d)がエポキシシランカップリング剤である上記(4)に記載の液晶シール剤。

(6) 更に、(e) エポキシ樹脂及び(f) 熱硬化剤を含有することを特徴とする上記(1)乃至(4)の何れか一項に記載の液晶シール剤。

[0008] (7) 液晶シール剤の総量に対して、タルク(a)を1~40重量%、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)を30~90重量%及び(e) エポキシ樹脂を3~50重量%を含み、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)100重量部に対して、光重合開始剤(c)を0.01~20重量部及びエポキシ樹脂(e)100重量部に対して、熱硬化剤(f)を10~80重量部の割合で含有する上記(1)乃至(6)のいずれか一項に記載の液晶シール剤。

(8) (a) 結晶性シリカ非含有タルクにおける結晶性シリカ含量がX線回折測定で0.1%以下である上記(1)乃至(7)のいずれか一項に記載の紫外線硬化型液晶シール剤。

(9) 結晶性シリカ非含有タルク(a)と共に他の無機充填剤(h)を含み、無機充填剤の総量がシール剤の総量に対して、10~40重量%であり、

無機充填剤の総量に対して、結晶性シリカ非含有タルク（a）の含量が5～90重量%であり、他の無機充填剤（h）の含量が10～95重量%である上記（1）乃至（8）のいずれか一項に記載の紫外線硬化型液晶シール剤。

（10）更に、（メタ）アクリレートモノマー（g）を含む上記（1）乃至（9）のいずれか一項に記載の紫外線硬化型液晶シール剤。

（11）上記（1）乃至（10）の何れか一項に記載の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

[0009] 本発明の液晶シール剤は接着性に優れ、且つ、基板上配線の断線を防止することが可能である。また、該液晶シール剤は液晶汚染性も少なく、接着強度及び耐湿接着強度にも優れている。従って、このシール剤を使用することにより、信頼性に優れた液晶表示パネルを容易に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の液晶表示素子用シール剤組成物は結晶性シリカ非含有タルク（a）、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）、光重合開始剤（c）を必須成分として含有する。

[0011] タルクは、水酸化マグネシウムとケイ酸塩からなり、滑石を微粉碎して得られる。そのためタルクは通常、結晶性シリカを不純分として含有する。

本発明における結晶性シリカ非含有タルク（a）（以下、単に「タルク（a）」とも言う）とは、例えば通常のX線回折測定で、結晶性シリカの含有量が検出限界以下（具体的には0.1重量%以下）のタルクを言い、より好ましくは、結晶性シリカの含有量が0.1重量%未満のタルクである。このようなタルクは、一般に市場から入手可能である。

タルク中の結晶性シリカ含有量は、X線回折測定において、結晶性シリカ由来の回折角 2θ 6.8°のピークの面積比から求められる（±0.2°程度の誤差は許容されるものとする）。該X線回折測定の測定条件の具体例は次の通りである。

測定機器：X'Pert-PRO-MPD（スペクトリス株式会社製）

ターゲット：Cu

走査角度： $5^{\circ} \sim 60^{\circ}$

走査速度： $2^{\circ} / \text{分}$

管電圧：40 kV

管電流：30 mA

入射側スリット： 0.04° ソーラスリット、自動可変型ダイバージェンススリット、 $AS1^{\circ}$

受光側スリット： 0.04°

なお、この測定条件によるタルク中の結晶性シリカの含有率の検出限界は、0.1%である。

[0012] 本発明で使用されるタルク（a）の平均粒径は $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。タルクの平均粒径が大きすぎると、液晶セルの製造時において、上下の基板を貼り合わせてギャップを形成する際、支障が出る可能性がある。また、本発明で使用されるタルク（a）の平均粒径の下限は、通常、 $0.3 \mu\text{m}$ 程度である。

好ましいタルク（a）の平均粒径は、 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度であり、より好ましくは $0.4 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 程度である。

なお、平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2000J 島津製作所株式会社製）によって測定されるメディアン径を意味する。

[0013] 本発明で使用されるタルク（a）は予めシランカップリング剤で表面処理したものを使用しても良い。表面処理することにより（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）との相溶性が良くなり、耐湿信頼性も向上する。従って、予めシランカップリング剤で表面処理されたタルク（a）はより好ましい。

本発明で用いられるタルク（a）の市販品としては、NANO ACERTTMD-600F（日本タルク株式会社製）が挙げられる。また、予めシランカップリング剤で表面処理されたタルク（a）の市販品としては、NANO ACERTTMD-600FC3BM43、NANO ACERTTMD-600FC

3 BM 6 3（いずれも日本タルク株式会社製）等が挙げられる。

なお、本明細書において上付きの「RTM」は、登録商標であることを示す。

[0014] 本発明のタルク（a）を表面処理するためのシランカップリング剤（d）（以下、単に「シランカップリング剤（d）」とも言う）は、無機充填剤の表面改質に使用されるシランカップリング剤であれば、本発明の効果を妨げない限りいずれも使用できる。

該シランカップリング剤（d）としては、例えば、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、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等のエポキシ基を有するシランカップリング剤；N-フェニル-3-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等のアミノ基を有するシランカップリング剤；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するシランカップリング剤；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等のビニル基を有するシランカップリング剤；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリロキシ基を有するシランカップリング剤；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の等のハロゲン原子を有するシランカップリング剤等が挙げられる。これらシランカップリング剤（d）は単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。これらのうちアミノ基を有するシランカップリング剤及びエポキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。なかでも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、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等のエポキシ基を有するシランカップリング剤はより好ましい。該シランカップリング剤で処理された

タルク（a）を用いることにより、本発明のシール剤はより良好な耐湿信頼性を得ることができる。

タルク（a）のシランカップリング剤での表面処理は、タルク（a）の粉末に、シランカップリング剤を噴霧するなどの方法で、タルク（a）の表面をシランカップリング剤でコーティングすることにより行われる。

上記シランカップリング剤（d）を使用してタルク（a）の表面処理を行う場合、シランカップリング剤（d）の使用量は、タルク（a）100重量部に対して、通常0.1～10重量部程度であり、好ましくは1～5重量部である。

[0015] 本発明で使用されるタルク（a）の液晶シール剤中の含有量は、通常1～40重量%、好ましくは3～20重量%である。タルク（a）は本発明のシール剤において、無機充填剤として使用される。本発明において、無機充填剤として、該タルク（a）単独でも、また、他の無機充填剤を併用してもよい。通常、他の無機充填剤を併用するのが好ましい。他の無機充填剤（h）としては、液晶シール剤に一般に使用されるタルク以外の無機充填剤であれば何れも使用することが出来る。そのような他の無機充填剤（h）としては、例えばシリカ（溶融シリカ等）、窒化ケイ素、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、アルミナ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム及びケイ酸アルミニウム等が挙げられる。これらの中でシリカが好ましく、溶融シリカ（非晶質シリカ）がより好ましく、球状の非晶質シリカ（溶融球状シリカ）が更に好ましい。

上記他の無機充填剤（h）の平均粒径は1 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.9 μ m以下が好ましい。下限は特に限定されないが、通常0.1 μ m以上であり、好ましくは0.2 μ m以上である。

本発明のシール剤において、タルク（a）を含めた無機充填剤の含量は、シール剤の総量に対して、5～40重量%程度であり、好ましくは10～40重量%程度であり、より好ましくは15～30重量%程度である。

[0016] タルク（a）と他の無機充填剤（h）を併用する場合、無機充填剤の総量

に対して、タルク（a）の含量は通常5～90重量%程度であり、好ましくは26～80重量%程度であり、より好ましくは41～80重量%程度、最も好ましくは41～60重量%程度であり、他の無機充填剤（h）は通常10～95重量%程度、好ましくは20～74重量%程度であり、より好ましくは20～59重量%程度、最も好ましくは40～59重量%程度である。

タルク（a）と他の無機充填剤（h）を併用する場合においても、タルク（a）のシール剤総量に対する含量は、3～35重量%程度が好ましく、より好ましくは3～20重量%程度であり、更に好ましくは、6～20重量%程度である。また、上記他の無機充填剤（h）の含有量は、液晶シール剤の総量に対して通常2～30重量%、好ましくは5～20重量%、より好ましくは5～15重量%である。

また、本発明のシール剤において、タルク（a）と他の無機充填剤（h）を併用する場合、タルク（a）を、他の無機充填剤（h）よりも多く含有する態様はより好ましい態様の1つである。

タルク（a）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。又、タルク（a）を含め、無機充填剤の含有量が多すぎる場合、液晶シール剤がつぶれにくくなって、液晶セルのギャップ形成が困難になったり、樹脂強度が弱くなり、接着強度が低下する等の不都合が生じるおそれがある。

[0017] 本発明で使用される（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）は、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応により得られる。即ち、エポキシ樹脂のエポキシ基に（メタ）アクリル酸を開環付加させればよい。該（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）としては、エポキシ基が部分的に残っている部分（メタ）アクリル化エポキシ樹脂でもよいが、好ましくは全てのエポキシ基に（メタ）アクリル酸を開環付加させた（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（エポキシ（メタ）アクリレートともいう）が好ましい。

なお、「（メタ）アクリル化」又は「（メタ）アクリル酸」等における「

（メタ）アクリル」とは、「アクリル」及び／又は「メタクリル」を意味する。

本発明の（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）は、液晶に対する汚染性及び溶解性が低いものが好ましい。該（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）の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い。該エポキシ樹脂のエポキシ当量は、特に限定されるものではないが、通常50～1000 g／eq程度、好ましくは100～500 g／eq程度である。

該エポキシ樹脂の具体例としては、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、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、及び、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、並びに、それらのハロゲン化物又は水素添加物などが挙げられる。

これらのうち、液晶汚染性の観点から好ましいものは、ビスフェノール型エポキシ樹脂およびノボラック型エポキシ樹脂であり、より好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂（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型エポキシ樹脂及びビスフェノールS型エポキシ樹脂等）である。最も好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

[0018] 好ましい該（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）としては、上記の好ましい又はより好ましい、又は最も好ましいエポキシ樹脂へ（メタ）アクリル酸を開環付加させたエポキシ（メタ）アクリレートである。具体的には、ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート又はノボラック型エポキシ（

メタ) アクリレートが好ましく、ビスフェノール型エポキシ(メタ) アクリレートがより好ましく、ビスフェノールA型エポキシ(メタ) アクリレートが特に好ましい。

該(メタ) アクリル化エポキシ樹脂(b)のエポキシ当量は通常50~1000 g/eq程度、好ましくは100~500 g/eq程度である。

本発明で用いる(メタ) アクリル化エポキシ樹脂(b)の液晶シール剤中の含有量(シール剤総量に対する含有量)は、30~90重量%、好ましくは40~80重量%、更に好ましくは50~80重量%程度である。(メタ) アクリル化エポキシ樹脂(b)の含有量が少なすぎると、液晶シール剤の熱硬化時に、硬化不足による基板剥がれが生じることがある。

[0019] 本発明で使用される光重合開始剤(c)は、光照射によりラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤である。該光重合開始剤(c)の具体例としては、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-プロパン及び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。市販されている光重合開始剤(c)の具体例としては、イルガキュアー^{RTM}184、イルガキュアー^{RTM}369、イルガキュアー^{RTM}651、イルガキュアー^{RTM}2959、イルガキュアー^{RTM}819(いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、ルシリン^{RTM}TPO(BASF社製)、アデカ^{RTM}オプトマーN-1414、アデカ^{RTM}オプトマーN-1717(いずれも旭電化工業株式会社製)、エサキュアーKIP150、エサキュアーKK(いずれも日本シーベルヘグナー株式会社製)等が挙げられる。

これらは、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また使用量としては、(メタ) アクリル化エポキシ樹脂(b)100重量部に対して0.01~20重量部が好ましい。使用量が少なすぎると本発明のシール剤を十分に硬化できないことがある。又、使用量が多すぎると開始剤由来の液

晶に対する汚染や硬化後の樹脂特性の低下が問題となる。

[0020] 本発明の液晶シール剤における、前記タルク（a）、前記（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）及び前記光重合開始剤（c）以外の残部は任意の添加成分であり、その含有量は、液晶シール剤の総量に対して通常0～60重量%、好ましくは0～40重量%である。

任意の添加成分としては、前記他の無機充填剤（h）、下記のエポキシ樹脂（e）及び熱硬化剤（f）、後記する（メタ）アクリレートモノマー（g）及びその他の添加剤等を挙げることが出来る。

本発明の液晶シール剤は、熱硬化後の接着強度向上のために、エポキシ樹脂（e）及び熱硬化剤（f）を含有していても良く、これらを含む態様は好ましい態様の1つである。

[0021] 本発明の液晶シール剤に用いるエポキシ樹脂（e）（以下、単に「エポキシ樹脂（e）」と言う）は、通常液晶シール剤に使用することができるエポキシ樹脂であれば何れも使用でき、液晶に対する汚染性及び溶解性が低いものが好ましい。好適なエポキシ樹脂（e）の例としては、(i) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂又はビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、(ii) ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂又はビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂等のビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、(iii) 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又は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等のノボラック型エポキシ樹脂、及び(iv) その他のエポキシ樹脂、例えば、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、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、及び、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、並びに、それらのハロゲン化物及び水素添加物などが挙げられる。エポキシ樹脂（e）は、必ずしもこれらに限定されるものではない。

該エポキシ樹脂（e）としては、上記（i）～（iii）のものが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂およびノボラック型エポキシ樹脂がより好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂が更に好ましく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。

本発明の液晶シール剤にエポキシ樹脂（e）を使用する場合の含有量は、液晶シール剤総量に対して通常1重量%以上、好ましくは3重量%以上であって、通常50重量%以下、好ましくは25重量%以下である。更に好ましくは、液晶シール剤総量に対して、3～15重量%である。

該エポキシ樹脂（e）の使用量が少なすぎると接着強度向上の効果が現れないことがある。又、使用量が多すぎるとエポキシ樹脂（e）由来の液晶に対する汚染が問題となる。

[0022] 熱硬化剤（f）は、エポキシ樹脂（e）と反応して硬化物を形成するものであれば特に限定されるものではないが、加熱した時に液晶シール剤が液晶を汚染することなく均一に且つ速やかに反応を開始すること、及び、使用時には室温下における経時的な粘度変化が少ないことが重要である。熱硬化剤（f）の熱硬化条件としては、液晶滴下方式の場合、封入される液晶の特性低下を最小限に留める為、一般に120℃、1時間程度での低温硬化能が求められている。以上の点を鑑みて、本発明の液晶シール剤における熱硬化剤（f）としては、多官能ヒドラジド類又は多価アミン類が好ましい。

本発明の液晶シール剤に熱硬化剤（f）を使用する場合の含有量は、エポキシ樹脂（e）100重量部に対して10～80重量部程度が好ましく、より好ましくは15～60重量部程度である。また、エポキシ樹脂（e）の有するエポキシ基1当量に対して、熱硬化剤（f）におけるエポキシ基に対する反応基が0.1～1.5当量となる量の熱硬化剤（f）を使用するのも好ましい。エポキシ樹脂（e）に対する熱硬化剤（f）の使用量が少なすぎるとエポキシ樹脂を十分に硬化できないことがある。又、該使用量が多すぎるとシール剤の耐湿性能が問題となる。

[0023] 上記多官能ヒドラジド類とは、この場合、分子中に2個以上のヒドラジド

基を有する化合物を指す。多官能ヒドラジド類の具体例としては、例えば、カルボヒドラジド、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、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオジヒドラジド、ヘキサデカンジオヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4-ビスベンゼンジヒドラジド、1, 4-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、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド、及び、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バリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

多官能ヒドラジド類を熱硬化剤（f）として使用する場合には、潜在性硬化剤とするために、粒径を小さくして均一に分散することが好ましい。このときの平均粒径は0.3～3 μm 程度であるのが好ましい。

熱硬化剤（f）としては多官能ヒドラジド類が好ましく、多官能ヒドラジド類のうち、好ましいのはジヒドラジドである。液晶汚染性の観点から、熱硬化剤（f）としてはセバシン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド及びバリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類がより好ましく、セバシン酸ジヒドラジドが特に好ましい。

[0024] 更に、反応性及び粘度の制御のために（メタ）アクリル酸エステルのモノマー（又はオリゴマーであってもよい）（g）（以下、（メタ）アクリレートモノマー（g）とも言う）を使用しても良い。そのような、（メタ）アクリレートモノマー（g）としては、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が、例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール又はカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールと（メタ）アクリ

ル酸との反応物等が挙げられる。これらの中で、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸との反応物が好ましく、より具体的にはペンタエリスリトールモノ～テトラアクリレート又はジペンタエリスリトールモノ～ヘキサアクリレートを挙げることができる。より好ましくは、ペンタエリスリトールジ～テトラアクリレート又はジペンタエリスリトールジ～ヘキサアクリレートであり、最も好ましくはペンタエリスリトールジ～テトラアクリレートである。

（メタ）アクリレートモノマー（g）は、本発明の液晶シール剤において単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。（メタ）アクリレートモノマー（g）を使用するときの含有量は、液晶シール剤の総量に対して、1～30重量%が好ましく、5～20重量%がより好ましい。

[0025] 本発明の液晶シール剤には、さらに必要に応じて、有機充填剤、顔料、カップリング剤、レベリング剤及び消泡剤などのその他の添加剤を配合することができる。該その他の添加剤の使用量は、液晶シール剤の総量に対して0～10重量%程度である。

本発明の液晶シール剤の粘度は特に限定されないが、ディスペンス性等の観点から、10～500 Pa・s（25℃）が好ましく、100～300 Pa・s（25℃）がより好ましい。

[0026] 本発明の液晶シール剤の好ましい態様を下記に例示する。なお、「%」は重量%を、「部」は重量部をそれぞれ示す。

（I）結晶性シリカ非含有タルク（a）、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）及び光重合開始剤（c）を含有する液晶シール剤。

（I I）タルク（a）の平均粒径が0.3～1 μmである上記（I）に記載の液晶シール剤。

（I I I）（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）として、ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート又はノボラック型エポキシ（メタ）アクリレートを含有する上記（I）又は（I I）に記載の液晶シール剤。

（I V）タルク（a）が、シランカップリング剤（d）により表面処理され

たタルクである上記（Ⅰ）～（ⅠⅠⅠ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（Ⅴ）シランカップリング剤（ｄ）が、エポキシ基を含有するシランカップリング剤である上記（ⅠⅤ）に記載の液晶シール剤。

[0027] （ⅤⅠ）さらにエポキシ樹脂（ｅ）及び熱硬化剤（ｆ）を含有する上記（Ⅰ）～（Ⅴ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（ⅤⅠⅠ）エポキシ樹脂（ｅ）として、ビスフェノール型エポキシ樹脂を含有する上記（ⅤⅠ）に記載の液晶シール剤。

（ⅤⅠⅠⅠ）ビスフェノール型エポキシ樹脂がビスフェノールＡ型エポキシ樹脂である上記（ⅠⅠⅠ）又は（ⅤⅠⅠ）に記載の液晶シール剤。

（ⅠⅩ）熱硬化剤（ｆ）として、ジヒドラジド類を含有する上記（ⅤⅠ）～（ⅤⅠⅠⅠ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（Ⅹ）さらに（メタ）アクリレートモノマー（ｇ）を含有する上記（Ⅰ）～（ⅠⅩ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（ⅩⅠ）（メタ）アクリレートモノマー（ｇ）として、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール又はカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールの（メタ）アクリル酸との反応物を含有する上記（Ⅹ）に記載の液晶シール剤。

[0028] （ⅩⅠⅠ）さらに他の無機充填剤（ｈ）を含有する上記（Ⅰ）～（ⅩⅠ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（ⅩⅠⅠⅠ）他の無機充填剤（ｈ）の平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である上記（ⅩⅠⅠ）に記載の液晶シール剤。

（ⅩⅠⅤ）無機充填剤（ｈ）が溶融球状シリカである上記（ⅩⅠⅠ）又は（ⅩⅠⅠⅠ）に記載の液晶シール剤。

（ⅩⅤ）結晶性シリカ非含有タルク（ａ）を液晶シール剤の総量に対して $1 \sim 40\%$ 、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（ｂ）を液晶シール剤の総量に対して $30 \sim 90\%$ 、光重合開始剤（ｃ）を（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（ｂ） 100 部に対して $0.01 \sim 20$ 部含有し、残部が任意の添加成分

である上記（Ⅰ）～（XⅠⅤ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（XⅤⅠ）タルク（a）の含量が液晶シール剤の総量に対して3～20%である上記（XⅤ）に記載の液晶シール剤。

[0029] （XⅤⅠⅠ）（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）の含量が液晶シール剤の総量に対して50～80%である上記（XⅤ）又は（XⅤⅠ）に記載の液晶シール剤。

（XⅤⅠⅠⅠ）液晶シール剤が、更にエポキシ樹脂（e）及び熱硬化剤（f）を含有し、エポキシ樹脂（e）の含有量が液晶シール剤の総量に対して3～50%であり、熱硬化剤（f）の含有量がエポキシ樹脂（e）100部に対して10～80部である上記（XⅤ）～（XⅤⅠⅠ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（XⅠⅩ）液晶シール剤が、更に、（メタ）アクリレートモノマー（g）を含有し、その含有量が液晶シール剤の総量に対して1～30%である上記（XⅤ）～（XⅤⅠⅠⅠ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（XⅩ）（メタ）アクリレートモノマー（g）として、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール又はカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸との反応物を、液晶シール剤の総量に対して1～30%含有する上記（XⅠⅩ）に記載の液晶シール剤。

[0030] （XⅩⅠ）ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸との反応物がペンタエリスリトールジ～テトラアクリレート又はジペンタエリスリトールジ～ヘキサアクリレートである上記（XⅩ）に記載の液晶シール剤。

（XⅩⅠⅠ）液晶シール剤が他の無機充填剤（h）を含有し、タルク（a）を含めた無機充填剤の総量が、液晶シール剤の総量に対して5～40%である上記（XⅤ）～（XⅩⅠ）の何れか一項に記載の液晶シール剤。

（XⅩⅠⅠⅠ）無機充填剤の総量に対するタルク（a）の含量が41～80%である上記（XⅩⅠⅠ）に記載の液晶シール剤。

（XⅩⅠⅤ）他の無機充填剤（h）が溶融球状シリカである上記（XⅩⅠⅠ

）又は（X X I I I）に記載の液晶シール剤。

[0031] 本発明の液晶シール剤は、樹脂成分（（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）、必要に応じてエポキシ樹脂（e）及び（メタ）アクリレートモノマー（g））及び光重合開始剤（c）を溶解混合して得られた樹脂組成物に、無機充填剤（フィラー成分）（タルク（a）及び、必要に応じて無機充填剤（h））及び、必要に応じて熱硬化剤（f）を、公知の混合装置、例えば3本ロール、サンドミル、ボールミル又はプラネタリーミキサ等により均一に混合することにより、製造することができる。混合後、得られた液晶シール剤から夾雑物を除く為に、濾過処理を施すことが好ましい。

[0032] 本発明の液晶表示セルは、所定の電極を形成した一対の基板を、所定の間隔を空けて互いに対向するように配置し、その基板の周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶を封入することにより作製される。本発明の液晶表示セルに封入される液晶の種類は特に限定されない。

本発明の液晶表示セルに使用される基板は、液晶表示セルの基板として使用可能であれば何れも使用でき、例えば通常使用されているガラス、石英、プラスチック又はシリコン等を原料とする基板を挙げることができる。本発明の液晶表示セルに使用される一対の基板のうち少なくとも一方は、光透過性を有する基板である。

本発明の液晶表示セルは、例えば下記の製法により製造することができる。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ー（間隙制御材）を添加した後、該一対の基板の一方にディスペンサー等により該液晶シール剤を堰状に塗布する。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、ギャップを形成する。ギャップを形成した後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させて液晶シール剤を光硬化させる。このときの紫外線照射量は、積算光量で、通常 $200\text{ mJ/cm}^2 \sim 6000\text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $500\text{ mJ/cm}^2 \sim 4000\text{ mJ/cm}^2$ である。その後、 $90 \sim 140^\circ\text{C}$ で1～2時間の条件で液晶シール剤を熱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。

本発明の液晶表示セルの製造に用いるスペーサーとしては、例えばガラスファイバー、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、液晶表示セルの目的に応じ異なるが、通常 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 7 \mu\text{m}$ である。その使用量は、本発明の液晶シール剤100重量部に対し、通常0.1～4重量部、好ましくは0.5～2重量部程度である。

実施例

[0033] 以下に実施例により本発明を更に詳しく説明する。なお本発明は、下記の実施例により限定されるものではない。

なお実施例及び比較例の液晶シール剤の粘度はR型粘度計（東機産業株式会社製）により測定した。

[0034] 実施例 1

（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（b）としてKAYARADTMR-93100（日本化薬株式会社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸との反応により得られるエポキシアクリレート）を58.4重量部、（メタ）アクリレートモノマー（g）としてKAYARADTMPET-30（日本化薬株式会社製、ペンタエリスリトールトリアクリレート）を10.0重量部、エポキシ樹脂（e）としてYD-8125（東都化成株式会社製：エポキシ当量175 g/e q、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）5.5重量部、光重合開始剤（c）としてイルガキュアーTM2959（チバ・スペシャリティケミカルズ社製）3.7重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を室温に冷却した後、該樹脂組成物に、熱硬化剤（f）としてSDH（商品名、日本ファインケム株式会社製：セバシン酸ジヒドライドをジェットミルで微粉碎したもの）1.8重量部、他の無機充填剤（h）としてSO-C2（株式会社アドマテックス製、溶融球状シリカ、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ ）9.6重量部、タルク（a）としてNANO ACERTMD-600FC3BM43（商品名：日本タルク株式会社製）を11.0重量

部を添加した。得られた樹脂組成物を3本ロールにより混練して、本発明の液晶シール剤を得た。得られた液晶シール剤の粘度（25℃）は230 Pa・sであった。

なお、本実施例で使用したNANO ACETMD-600FC3BM43はNANO ACETMD-600F（結晶性シリカを含有しないタルク）（商品名：日本タルク株式会社製）を、タルクに対して3重量%の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランで表面処理して得られた平均粒径0.6 μmのシランカップリング剤処理タルクである。

[0035] 参考合成例

上記実施例で使用したビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシアクリレート（KAYARADTMR-93100）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トルエン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0.6 gを添加して、98℃で約30時間攪拌した。得られた反応液を水洗し、トルエンを留去することにより、エポキシ基が全てアクリレート化された、目的のビスフェノールA型エポキシアクリレート395 gを得た（R-93100）。

[0036] 実施例2

実施例1で添加したタルク（a）NANO ACETMD-600FC3BM43の代わりに、NANO ACETMD-600FC3BM63を用いたこと以外は実施例1と全く同様にして、本発明の液晶シール剤を得た。得られた液晶シール剤の粘度（25℃）は230 Pa・sであった。

なお、本実施例で使用したNANO ACETMD-600FC3BM63は、NANO ACETMD-600F（日本タルク株式会社製）（結晶性シリカを含有しないタルク）を、タルクに対して3重量%の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で表面処理して得られた平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ のシランカップリング剤処理タルクである。

[0037] 実施例 3

実施例 1 で用いたタルク (a) NANO ACETMD-600FC3BM 43 の代わりに、NANO ACETMD-600F (商品名、日本タルク株式会社製; シランカップリング剤無処理、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、結晶性シリカを含有しない) を用いたこと以外は実施例 1 と全く同様にして、本発明の液晶シール剤を得た。得られた液晶シール剤の粘度 (25°C) は $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

[0038] 比較例 1

実施例 1 で用いたタルク (a) NANO ACETMD-600FC3BM 43 の代わりに、NANO ACETMD-600 (日本タルク株式会社製; 平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、結晶性シリカ 0.2% 含有) を用いたこと以外は実施例 1 と全く同様にして、液晶シール剤を得た。得られた液晶シール剤の粘度 (25°C) は $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

[0039] 比較例 2

実施例 1 で用いたタルク (a) NANO ACETMD-600FC3BM 43 の代わりに、P-4 (日本タルク株式会社製; 平均粒径 $4.6 \mu\text{m}$ 、結晶性シリカ 0.2% 含有) を用いたこと以外は実施例 1 と全く同様にして、液晶シール剤を得た。得られた液晶シール剤の粘度 (25°C) は $220 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

[0040] 比較例 3

実施例 1 で用いたタルク (a) NANO ACETMD-600FC3BM 43 の代わりに、HTP ultra 5c (巴工業株式会社製; 平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、結晶性シリカ 0.3% 含有) を用いたこと以外は実施例 1 と全く同様にして、液晶シール剤を得た。得られた液晶シール剤の粘度 (25°C) は $270 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

[0041] (評価)

作製した実施例 1～3 及び比較例 1～3 のシール剤について以下の試験を行い、各項目について評価を行った。表 1 に評価の結果を纏める。

[0042] (1) 配線断線試験

上記実施例 1～3 及び比較例 1～3 で得られた液晶シール剤 1 g に、スパーサーとして平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のグラスファイバー 0.01 g を添加して、それらを混合攪拌した。アルミのスリットパターン（スリット総数 500 本、 L/S （スリット幅(Line)／スリット間隔(Space)）= $5\ \mu\text{m} / 15\ \mu\text{m}$ 、膜厚 0.1 μm ）を備えたガラス基板と、スリットパターンを有さないガラス基板を用意した。ディスペンサーを使用して、該基板の外周においてシール剤とスリットとが垂直に交差するように、直線状に、シール剤を塗布した。このとき、塗布断面積が $3800 \sim 4200\ \mu\text{m}^2$ となるようにシール剤を塗布した。真空中で、スリットパターンを有さないガラス基板をシール剤を塗布したガラス基板に重ね合わせ、ギャップ形成を行った。ギャップ形成後、紫外線照射機によりシール部に積算光量 $3000\ \text{mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射して、シール剤を光硬化させた。得られたセルを顕微鏡にて観察し、アルミのスリットが削られているスリットパターンの本数を確認した。

実施例 1 のものは断線数 0 本、実施例 2 のものは断線数 1 本、実施例 3 のものは断線数 0 本、比較例 1 のものは断線数 7 本、比較例 2 のものは断線数 12 本、比較例 3 のものは断線数 13 本であった。

下記の基準によりアルミ配線の断線について比較例のものと共に判定し、その結果を表 1 に示した。

○（1 本以下）

△（2 本～4 本）

×（5 本以上）

[0043] (2) 比抵抗測定

サンプル瓶に前記実施例 1～3 及び比較例 1～3 で得られたシール剤 0.1 g を入れ、積算光量 $3000\ \text{mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射し、シール剤を硬化した。その後、そこに液晶（メルク社製、MLC-6866-100）1

mlを加え、サンプル瓶を120℃のオーブンに1時間置いた。その後、0.5時間、室温にてサンプル瓶を放置した。上記の処理が終わったサンプル瓶から液晶のみを取り出し、液体電極LE21（安藤電気株式会社製）に液晶を入れて、株式会社アドバンテスト製エレクトロメーターR-8340により、測定電圧10Vの電流を流してから4分後の液晶の比抵抗を測定した。

実施例1のものの比抵抗値： 3.21×10^{12} 、実施例2のものの比抵抗値： 2.12×10^{12} 、実施例3のものの比抵抗値： 2.85×10^{12} 、比較例1のものの比抵抗値： 2.92×10^{12} 、比較例2のものの比抵抗値： 1.23×10^{12} 、比較例3のものの比抵抗値： 2.05×10^{12} 、であった。

比抵抗の測定値から、下記基準により液晶の汚染の程度を比較例のものと共に判定し、その結果を表1に示した。

○（ 1.00×10^{12} 以上）

△（ $5.00 \times 10^{11} \sim 9.99 \times 10^{11}$ ）

×（ 4.99×10^{11} 以下）

[0044] （3）接着強度

前記実施例1～3及び比較例1～3で得られたシール剤1gに、スペーサーとして平均粒径5μmのグラスファイバー0.01gを添加して、それらを混合攪拌した。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤の塗布膜上に1.5mm×1.5mmのガラス片を貼り合わせた。UV照射機により、積算光量3000mJ/cm²の紫外線をガラス基板のシール部に照射した後、ガラス基板を120℃のオーブンに1時置いて、液晶シール剤を硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度をボンドテスターSS-30WD（セイシン企業株式会社製）により10mm/secで測定した。

実施例1のもののせん断接着強度：75MPa、実施例2のもののせん断接着強度：78MPa、実施例3のもののせん断接着強度：68MPa、比較例1のもののせん断接着強度：68MPa、比較例2のもののせん断接着

強度：43 MPa、比較例3のもののせん断接着強度：62 MPaであった。
。

測定値から、各液晶シール剤の接着強度を下記基準により判定し、比較例のものと共に判定し、その結果を表1に示した。

○（60 MPa以上）

△（59 MPa～40 MPa）

×（39 MPa以下）

[0045] （4）耐湿接着強度

上記の（3）接着試験と同様にして作製した接着試験片について、121℃、2気圧、湿度100%、24時間の条件で、プレッシャークッカーテストを行い、そのガラス片のせん断接着強度をボンドテスターSS-30WD（セイシン企業株式会社製）により10mm/secで測定した。

実施例1のもののせん断接着強度：55 MPa、実施例2のもののせん断接着強度：41 MPa、実施例3のもののせん断接着強度：46 MPa、比較例1のもののせん断接着強度：39 MPa、比較例2のもののせん断接着強度：32 MPa、比較例3のもののせん断接着強度：40 MPaであった。
。

測定値から、各液晶シール剤の接着強度を下記基準により判定し、比較例のものと共に判定し、その結果を表1に示した。

○（50 MPa以上）

△（49 MPa～30 MPa）

×（29 MPa以下）

[0046]

[表1]

表1

組成		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
(a)タルク (結晶性シリカ含有なし)	D-600FC3BM43	11.0					
	D-600FC3BM63		11.0				
	D-600F			11.0			
タルク (結晶性シリカ含有)	D-600				11.0		
	P-4					11.0	
	HTPultra 5C						11.0
(b)エポキシ(メタ)アクリレート	KAYARAD R-93100	58.4	58.4	58.4	58.4	58.4	58.4
(c)光重合開始剤	イルガキュア2959	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
(e)エポキシ樹脂	YD-8125	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
(f)熱硬化剤	SDH	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
(h)他の無機充填剤	SO-C2 (溶融シリカ)	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
(g)(メタ)アクリレートモノマー	KAYARAD PET-30	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
粘度 (Pa·s)		230	230	250	250	220	270
評価							
(1)配線断線試験		○	○	○	×	×	×
(2)比抵抗測定		○	○	○	○	○	○
(3)接着強度		○	○	○	○	△	○
(4)耐湿接着強度		○	△	△	△	△	△

[0047] 以上のように、本発明のシール剤はガラス基板に対する接着強度に優れ、基板配線の断線を解消するものであることが確認された。また、液晶汚染性、接着剤及び耐湿接着強度にも優れており、液晶シール剤としての特性は優れたものであった。さらに、タルク（a）として、エポキシ基を有するシランカップリング剤で表面処理を行ったタルクを使用した実施例1の液晶シール剤は、耐湿接着強度に特に優れていた。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 結晶性シリカ非含有タルク、(b) (メタ) アクリル化エポキシ樹脂及び(c) 光重合開始剤を含有することを特徴とする紫外線硬化型液晶シール剤。
- [請求項2] タルク(a)の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の液晶シール剤。
- [請求項3] タルク(a)を液晶シール剤の総量に対して1～40重量%、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)を液晶シール剤の総量に対して30～90重量%、光重合開始剤(c)を(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)100重量部に対して0.01～20重量部含有する請求項1に記載の液晶シール剤。
- [請求項4] タルク(a)が、(d) シランカップリング剤により表面処理されたタルクである請求項1に記載の液晶シール剤。
- [請求項5] シランカップリング剤(d)がエポキシシランカップリング剤である請求項4に記載の液晶シール剤。
- [請求項6] 更に、(e) エポキシ樹脂及び(f) 熱硬化剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の液晶シール剤。
- [請求項7] 液晶シール剤の総量に対して、タルク(a)を1～40重量%、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)を30～90重量%及び(e) エポキシ樹脂を3～50重量%を含み、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(b)100重量部に対して、光重合開始剤(c)を0.01～20重量部及びエポキシ樹脂(e)100重量部に対して、熱硬化剤(f)を10～80重量部の割合で含有する請求項1に記載の液晶シール剤。
- [請求項8] (a) 結晶性シリカ非含有タルクにおける結晶性シリカ含量がX線回折測定で0.1%以下である請求項1に記載の紫外線硬化型液晶シール剤。
- [請求項9] 結晶性シリカ非含有タルク(a)と共に他の無機充填剤(h)を含み

、無機充填剤の総量がシール剤の総量に対して、10～40重量%であり、無機充填剤の総量に対して、結晶性シリカ非含有タルク（a）の含量が5～90重量%であり、他の無機充填剤（h）の含量が10～95重量%である請求項1に記載の紫外線硬化型液晶シール剤。

[請求項10] 更に、（メタ）アクリレートモノマー（g）を含む請求項1又は請求項6に記載の紫外線硬化型液晶シール剤。

[請求項11] 請求項1乃至請求項9の何れか1項に記載の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/JP2011/002117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(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

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 2009-192560 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text (Family: none)	1-11
A	WO 2009/84718 A1 (Three Bond Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), entire text & JP 2009-155589 A	1-11
A	JP 2006-106385 A (Three Bond Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), entire text & WO 2006/009308 A1 & KR 10-2007-0044029 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
10 May, 2011 (10.05.11)Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002117

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 2004-37937 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 05 February 2004 (05.02.2004), entire text (Family: none)	1-11

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

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

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2009-192560 A (三井化学株式会社) 2009.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	WO 2009/84718 A1 (株式会社スリーボンド) 2009.07.09, 全文 & JP 2009-155589 A	1 - 1 1
A	JP 2006-106385 A (株式会社スリーボンド) 2006.04.20, 全文 & WO 2006/009308 A1 & KR 10-2007-0044029 A	1 - 1 1

☒ 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

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

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 2004-37937 A (日本化薬株式会社) 2004.02.05, 全文 (ファミリーなし)	1 - 11