

(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 1 月 6 日(06.01.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/001895 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060759
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)
- (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 2009-156639 2009 年 7 月 1 日(01.07.2009) 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 1 丁目 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 橋本 昌典 (HASHIMOTO, Masanori) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3 丁目 3 1 番 1 2 号 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 丁目 3 1 番 1 2 号 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 丁目 3 1 番 1 2 号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 曽根 真規恵 (SONE, Makie) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3 丁目 3 1 番 1 2 号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 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, 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 FOR LIQUID CRYSTAL DROPPING METHOD AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 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

(57) Abstract: Disclosed is a thermosetting liquid crystal sealing agent for a liquid crystal dropping method, which contains, as essential components, (a) a curable resin that is composed of an epoxy resin and a (meth)acrylated epoxy resin, (b) a polyfunctional hydrazide compound, (c) a curing accelerator, (d) an inorganic filler and (e) a silicone rubber powder that has a true specific gravity of 0.95-1.0 and an average particle diameter of 10-18 μm . The thermosetting liquid crystal sealing agent for a liquid crystal dropping method contains the silicone rubber powder (e) in an amount of 5-40% by mass relative to the liquid crystal sealing agent.

(57) 要約: 本発明の液晶滴下工法用液晶シール剤は、エポキシ樹脂及び（メタ）アクリル化エポキシ樹脂である硬化性樹脂（a）、多官能ヒドラジド化合物（b）、硬化促進剤（c）、無機充填剤（d）、及び真比重が 0.95～1.0、平均粒子径が 10～18 μm であるシリコンゴム粉末（e）を必須成分として含有し、シリコンゴム粉末（e）の含有量が液晶シール剤中に 5～40 質量%である熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤である。



WO 2011/001895 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳しくは、液晶滴下工法による液晶表示セルの製造に好適な液晶シール剤及びそれを用いて製造された液晶表示セルに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示セルの大型化に伴い、近年、液晶表示セルの製造法として、従来の液晶真空注入方式による液晶表示セルの製造方法から、より量産性の高い液晶滴下工法が導入されて、製造が行われてきている（特許文献 1 参照）。具体的には、液晶滴下工法とは、液晶基板に液晶シール剤の堰を塗布形成し（メインシール）、さらに最外周に一周、シール剤を塗布後（ダミーシール）、内部シールの内側に液晶を滴下し、その後、真空中で対向するもう一方の液晶基板を貼り合わせ、大気圧に開放することにより液晶が封止され、シール部をUV照射、加熱により硬化させることにより液晶表示セルを完成させる製造方法である。この製造法で液晶の封止に使用される液晶シール材は、従来の熱硬化型液晶シール剤ではなく、光熱硬化併用タイプの液晶シール剤が一般的に使用されている。従来の熱硬化型液晶シール剤が液晶滴下工法に使用されない理由は、従来の熱硬化型液晶シール剤で液晶滴下工法を行うと、加熱時の液晶の熱膨張と液晶シール剤の加熱による粘度低下と真空減圧下のために、シールがパンクし、液晶を封止することができないためである。

[0003] 光熱硬化併用タイプの液晶シール剤の使用方法は、液晶基板にディスペンサー等で液晶シール剤の堰を塗布形成後、その堰の内側に液晶を滴下し、真空中で対向するもう一方の基板を貼り合わせた後、シール部に紫外線等の光を照射し、仮硬化させ、その後、約 120℃約 1 時間で液晶シール剤を熱硬

化させることにより、液晶セルを製造するものである。

[0004] しかし、光熱硬化併用タイプの場合、液晶シール剤に紫外線等の光を照射しなくてはならないが、近年の液晶セルの狭額縁化に伴い、液晶シール部が配線又はブラックマトリックスによって遮光されるため、液晶シール剤に光が照射されない部分がでてきて、液晶シールの遮光による未硬化部分が加熱硬化工程時に液晶に差し込まれたり、液晶汚染が生じたりする問題が出てきた。そして、液晶セルの設計にあたっては、シール剤に光がなるべく多く照射されるように設計しなくてはならないという制限が生じてきた。また、紫外線照射による液晶や配向膜の劣化が問題となるため、紫外線が液晶に当たらないように、紫外線照射工程時に遮光マスクにより液晶部を遮光する手間がかかったりしている。さらに、液晶ガラス基板サイズの大型化に伴い、紫外線照射装置が大型化することや、紫外線照射装置のランニングコストが増大すること等、問題になってきている。

[0005] 以上のことから、近年、紫外線照射を必要としない熱硬化のみで液晶表示セルを作製できる熱硬化型の液晶滴下工法用液晶シール剤の実現が望まれてきている。

[0006] 現在までに、熱硬化型の液晶滴下工法用液晶シール剤の提案は、既に行われていた。例えば、特許文献2には、1分子中の水素結合性官能基数を分子量で除した値が 3.5×10^{-4} 以上である硬化性樹脂100重量部に対して熱硬化剤を3～40重量部含有する液晶滴下工法用熱硬化液晶シール剤が提案されている。この液晶シール剤を使用することにより、低液晶汚染になることが提案されている。しかし、熱硬化型の液晶滴下工法では、加熱による液晶の熱膨張と真空中での減圧封止のため、加熱により低粘度化した硬化途中の液晶シール剤の堰が破られて液晶が漏れてしまうという問題（シールパンクの問題）と、加熱により低粘度化した液晶シール剤の成分が、やはりNI点以上に加熱されることによりさらに流動しやすくなっている液晶に溶出し汚染してしまうという重大な問題があるが、これらの問題の解決方法は特許文献2では明示されていない。

- [0007] また、特許文献3には、ゲル化剤が添加された液晶シール剤により、熱硬化のみの液晶滴下工法で、耐シールパンク、シール形状保持ができるとして提案されている。しかし、熱硬化の液晶滴下工法の問題点である加熱硬化時の液晶シール剤の液晶への汚染については、特許文献3には明示されていない。
- [0008] 特許文献4には熱硬化性樹脂からなる液晶シール剤を塗布後、さらにプレベークをした後、液晶滴下、真空貼り合わせを行う製造方法が提案されているが、液晶シール剤の樹脂組成についての明示はされていない。
- [0009] 特許文献5及び6には、Bステージ化処理として、プレベーク工程を行う熱硬化性の液晶滴下工法用液晶シール剤が提案されているが、80℃で20分間のBステージ化処理を必要とするため、工程時間が長くなってしまふ欠点がある。20分間のBステージ化処理時間を短くするためには、処理温度を例えば100℃以上に上げれば良いが、上記特許文献に記載の液晶シール剤は、100℃以上において、本硬化反応が進んでしまうため、好ましくない。以上、挙げたように、これらの問題を全て解決する加熱硬化型の液晶滴下シール剤の開発は困難なものであり、いまだ熱硬化型液晶滴下工法は実現されていない。
- [0010] その他、近年、基板の外形サイズを大きくしないで、より表示領域を大きくしたいという要望が強くなってきており、液晶シール外周部を狭くする狭額縁化や液晶シール幅を細くする等の液晶セルの設計がなされるようになってきている。そのため、シール幅が細く形成でき且つシール形状が均一で乱れにくい液晶シール剤、或いはシール幅が細くても接着強度が強い液晶シール剤が求められてきている。また、作業時間内で液晶シール剤の塗布条件の変化が小さいポットライフが長い液晶シール剤が求められている。
- [0011] また、近年、液晶テレビ等の普及にともなって、動画の再生に対して、液晶の高速応答性を高めるために、液晶のセルギャップ（液晶が充填される2枚の基板の隙間）が狭くなってきている。このため、液晶基板の真空貼り合わせ時に狭セルギャップ化が容易な液晶シール剤が求められてきている。

[0012] そして、液晶セルの高寿命化の要望に対して、液晶シールの高温条件化での劣化が問題となってきた。このため、高温高湿試験後の液晶シールの接着強度の劣化が小さい液晶シール剤が求められてきている。

[0013] 以上述べてきたように、熱硬化型の液晶滴下工法を実現し、真空加熱によってシールパンクせず、液晶汚染がなく、接着強度及び耐湿試験後の接着強度が強く、シール塗布性に優れ、室温でのポットライフが長く、狭セルギャップ化が容易な熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特公平8-20627号公報

特許文献2：特許第3955038号公報

特許文献3：特許第3976749号公報

特許文献4：特開2005-92043号公報

特許文献5：特開2007-199710号公報

特許文献6：特開2007-224117号公報

発明の概要

[0015] 本発明は、液晶シール部に紫外線照射を必要としない熱硬化の液晶滴下工法用液晶シール剤を提供することにある。さらに、液晶汚染性が低く、接着強度及び耐湿試験後の接着強度が強く、シール直線性に優れ、室温でのポットライフが長く、狭セルギャップ化が容易な熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤を提供することにある。

[0016] 本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。即ち、本発明は、次の(1)～(8)に関するものである。

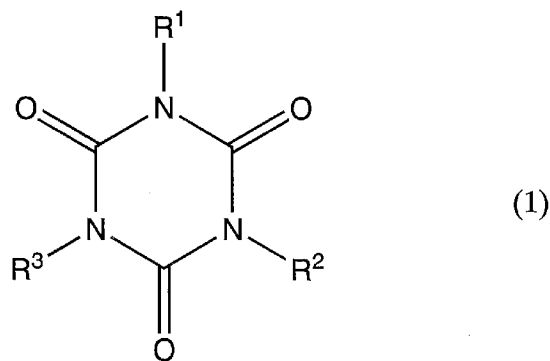
[0017] (1) エポキシ樹脂及び(メタ)アクリル化エポキシ樹脂である硬化性樹脂(a)、多官能ヒドラジド化合物(b)、硬化促進剤(c)、無機充填剤(d)、及び真比重が0.95～1.0、平均粒子径が10～18 μ mであるシリコーンゴム粉末(e)を必須成分として含有し、前記シリコーンゴム

粉末（e）の含有量が液晶シール剤中に5～40質量%である熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[0018] （2） シリコーンゴム粉末（e）がビニル基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンの付加重合物の微粉末である前記（1）に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

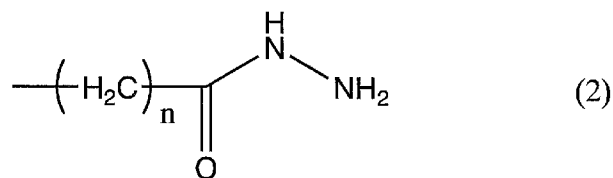
[0019] （3） 多官能ヒドラジド化合物（b）が下記一般式（1）で表されるイソシアヌル環骨格を有する多官能ヒドラジド化合物である前記（1）又は（2）に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[0020] [化1]



（式（1）中、 $R^1 \sim R^3$ は各々独立して水素原子又は下記式（2）で表される分子骨格であり、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくともいずれか2つは式（2）で表される基を示す。）

[0021] [化2]



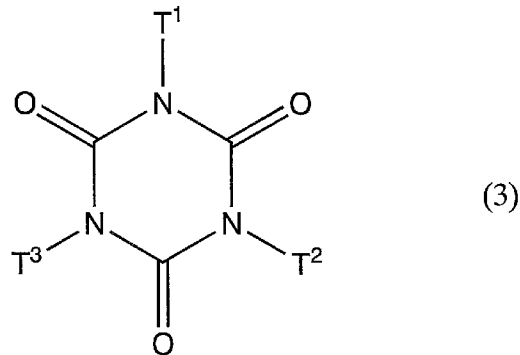
（式（2）中、 n は1～6の整数を示す。）

[0022] （4） 無機充填剤（d）がアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方である前記（1）乃至（3）のいずれかに記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[0023] （5） 硬化促進剤（c）が下記一般式（3）で表されるイソシアヌル環骨

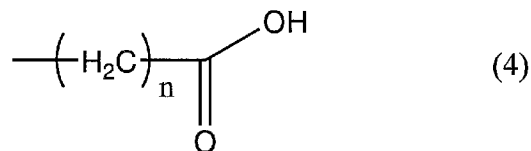
格を有する多価カルボン酸化合物である前記（１）乃至（４）のいずれかに記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[0024] [化3]



（式（３）中、 $\text{T}^1 \sim \text{T}^3$ は各々独立して水素原子又は下記式（４）で表される分子骨格であり、 $\text{T}^1 \sim \text{T}^3$ のうち少なくともいずれか２つは式（４）で表される基を示す。）

[0025] [化4]



（式（４）中、 n は１～６の整数を示す。）

[0026] （６） ポリチオール化合物を含有する前記（１）乃至（５）のいずれかに記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[0027] （７） カップリング剤を含有する前記（１）乃至（６）のいずれかに記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[0028] （８） 前記（１）乃至（７）のいずれかに記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル。

[0029] 本発明の液晶シール剤により、液晶シール部への紫外線照射を必要としない熱硬化型の液晶滴下工法が可能になり、さらに、液晶汚染性が低く、接着強度及び耐湿試験後の接着強度が強く、シール直線性に優れ、室温でのポットライフが長く、狭セルギャップの液晶セル製造が容易になることにより、

高信頼性、高品質の液晶表示セル製造が歩留まり高く、生産することが可能になった。

発明を実施するための形態

- [0030] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤（以下、単に「液晶シール剤」ともいう）は、硬化性樹脂（a）、多官能ヒドラジド化合物（b）、硬化促進剤（c）、無機充填剤（d）、及び真比重が0.95～1.0、平均粒子径が10～18 μm であるシリコーンゴム粉末（e）を必須成分として含有し、シリコーンゴム粉末（e）の含有量が液晶シール剤中に5～40質量%である。
- [0031] 本発明の液晶シール剤において、上記硬化性樹脂（a）としては、エポキシ樹脂及び（メタ）アクリル化エポキシ樹脂を用いる。（ここで「（メタ）アクリル」とは「アクリル」及び「メタクリル」のうちの少なくとも一方を意味する。）本発明で用いる硬化性樹脂（a）は、いずれも液晶に対する汚染性、溶解性が低く、樹脂粘度が低いものが好ましい。
- [0032] 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、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、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、レゾルシンジグリシジルエーテル、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、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、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等が挙げられる。エポキシ樹脂は単独で用いても2種以上混合して用いても良い。これらのうち液晶汚染性及び粘度の観点から、より好ましいものはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF

型エポキシ樹脂、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、レゾルシンジグリシジルエーテルであり、中でもレゾルシンジグリシジルエーテルが特に好ましい。

[0033] (メタ) アクリル化エポキシ樹脂はエポキシ樹脂と(メタ) アクリル酸の反応により得られるものであり、エポキシ樹脂のエポキシ基が全て(メタ) アクリル化されたエポキシ樹脂や、エポキシ樹脂のエポキシ基に等量未満の(メタ) アクリル酸成分を反応させ意図的にエポキシ基を残した部分(メタ) アクリル化エポキシ樹脂をも含む。(メタ) アクリル化エポキシ樹脂は、二官能以上の(メタ) アクリロイル基をもつ化合物が好ましい。また、1分子中に(メタ) アクリロイル基及びエポキシ基を併せ持った構造のものでも良い。この場合、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、工程適合性および液晶汚染性の観点から適切に選択される。また、(メタ) アクリル化エポキシ樹脂は単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

[0034] (メタ) アクリル化エポキシ樹脂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、二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、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、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、レゾルシンジグリシジルエーテル、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、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、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等が挙げられるが、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型

エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテルであり、中でもレゾルシンジグリシジルエーテルがより好ましい。（メタ）アクリル化エポキシ樹脂は、硬化性の観点から、エポキシ樹脂とアクリル酸の反応により得られるアクリル化エポキシ樹脂が好ましい。さらに好ましいのは、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアクリル酸付加物、レゾルシンジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物である。

[0035] エポキシ樹脂及び（メタ）アクリル化エポキシ樹脂である硬化性樹脂（a）のその液晶シール剤中の含有量は、通常30～70質量%、好ましくは40～60質量%である。含有量が30質量%より少ないと熱硬化時の反応が遅くなり、液晶滴下工法で液晶セル作製時にシールの堰が液晶の熱膨張とシール樹脂の加熱低粘度化により、シールパンクしてしまう。含有量が70質量%より多いと、十分な接着強度が得られない。また、硬化性樹脂（a）中のエポキシ樹脂の含有量は、通常3～30質量%、好ましくは5～20質量%、さらに好ましくは8～15質量%である。エポキシ樹脂含有量が3質量%より少ないと接着強度が弱くなり、エポキシ樹脂含有量が30質量%より多いと硬化が遅くなり、シールパンクが発生しやすくなってしまう。

[0036] 本発明の液晶シール剤は多官能ヒドラジド化合物（b）を含有する。多官能ヒドラジド化合物（b）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ものを指し、その具体例としては、例えば、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、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ニヒダントイン骨格を有するヒドラジド化合物、更には前記一般式（1）で表されるトリス（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が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いても良い。これらの多官能ヒドラジド化合物のうち好ましいのは、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、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、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）イソシアヌレートが挙げられ、より好ましくは一般式（1）で表されるトリス（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のイソシアヌル環骨格を有する多官能ヒドラジド化合物が挙げられ、さらに好ましくは、トリス（2-ヒドラジノカルボニルエチル）イソシアヌレートが挙げられる。

[0037] 多官能ヒドラジド化合物（b）は、速硬化の潜在性硬化剤とするために、粒径を細かくして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セル製造時に上下ガラス基板を貼り合わせる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 μm 以下が好ましく、より好ましくは2 μm 以下である。硬化剤の粒径はレーザー一回折・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）により測定した。なお、平均粒径は小さすぎると凝集を起こしやすくなるため、極端に小さく（例えば、0.1 μm 以下）ならないように調製するのが好ま

しい。

[0038] 本発明の液晶シール剤中、多官能ヒドラジド化合物（b）の配合比は、エポキシ樹脂及び（メタ）アクリル化エポキシ樹脂である硬化性樹脂（a）の合計100質量部に対して5～70質量部程度である。（b）成分の量が5質量部より少ないと熱硬化反応が不十分となり、接着力、ガラス転移点が低くなる。一方、（b）成分の量が70質量部より多いと、硬化剤が残留して接着力が低下し、またポットライフも悪化する。

[0039] 本発明の液晶シール剤は熱硬化反応の硬化性を促進するために、硬化促進剤（c）を含有する。硬化促進剤（c）としては、加熱時の熱硬化反応促進性が高いこと、液晶に対する汚染性が低いこと、常温保管時に液晶シール剤のポットライフを悪化させないものであれば限定されないが、例えば、前記一般式（3）で表されるイソシアヌル環骨格を有する多価カルボン酸やエポキシ樹脂アミンアダクト物などが挙げられる。これらのものは、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。これらの硬化促進剤のうち好ましいものは、一般式（3）で表されるトリス（1-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（3-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）イソシアヌレートが挙げられ、中でもトリス（3-カルボキシプロピル）イソシアヌレートがより好ましい。

[0040] 硬化促進剤（c）は、即硬化の潜在性硬化促進剤とするために、粒径を細かくして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セル製造時に上下ガラス基板を貼り合わせる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 μm 以下が好ましく、より好ましくは2 μm 以下である。また、小さすぎると室温保存安定性が悪くなるため、硬化促進剤の平均粒径の下限は通常1 μm 程度である。

[0041] 本発明において、硬化促進剤（c）の液晶シール剤に占める含有量は、0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.3～8質量%である。含有量が0.1質量%より少ないと硬化性が悪くなり、シールパンクが発生し

、含有量が10質量%より多いと室温保存安定性が悪くなる。

[0042] 本発明で使用される無機充填剤（d）としては、アルミナ、シリカ、タルク、クレー、ベントナイト、有機ベントナイト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸化ニッケル、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム等のケイ酸塩等が挙げられ、単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。これらの無機充填剤のうち、特に好ましいのは、アルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方である。

[0043] 本発明で使用される無機充填剤（d）の平均粒径は、3 μm 以下が好ましい。平均粒径が3 μm より大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成に支障が出る。無機充填剤の平均粒径の下限は通常0.01 μm 程度である。本発明で使用される無機充填剤の液晶シール剤中の含有量は、通常1～40質量%、好ましくは2～30質量%である。無機充填剤の含有量が1質量%より少ない場合、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。又、無機充填剤の含有量が40質量%より多い場合、充填剤含有量が多すぎるため、シールが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。

[0044] 本発明に使用されるシリコーンゴム粉末（e）とは、ポリシロキサンを架橋させたゴム状シリコーン樹脂をいい、例えばビニル基含有オルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンの付加重合物の微粉末などが挙げられる。これらのものは、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。これらのシリコーンゴム粉末のうち、好ましいものは、ビニル基含有ジメチルポリシロキサンとメチルハイドロジェンポリシロキサンの付加重合物の微粉末である。その具体例としては、KMP598、X-52-875（信越化学工業株式会社製）などが挙げられる。

- [0045] 本発明で使用されるシリコーンゴム粉末（e）の真比重は、好ましくは、0.95～1.0である。真比重が1.0より大きいとゴム粒子が硬くなり、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成に支障が出ることもある。真比重が0.95より小さいとセル作製時に液晶のシールパンクが発生しやすくなることもある。真比重はイソプロピルアルコールを用いた液浸法（アルキメデス法）により測定することができる。シリコーンゴム粉末（e）の平均粒径は、10～18 μm が好ましい。さらに好ましくは10～15 μm である。平均粒径が18 μm より大きいと、シールがつぶれにくくなる。平均粒径が10 μm より小さいと特に5 μm 以上のセルギャップが必要なセル作製時に液晶のシールパンクが発生しやすくなることもある。
- [0046] 平均粒径が上記範囲であるものはセルギャップが1～8 μm のいずれにおいてもギャップ確保ができ、且つシールパンクを発生しないセル作製が可能となる。シリコーンゴム粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡による写真から求めることができる。
- [0047] 本発明において、シリコーンゴム粉末（e）の液晶シール剤に占める含有量は5～40質量%、好ましくは10～35質量%である。含有量が5質量%より少ないと液晶セル製造の加熱時に液晶シール剤の粘度低下により、シールパンクが生じ、液晶が漏れてしまう。含有量が40質量%より多いと、液晶シール剤の粘度が高くなりすぎ、塗布することができなくなってしまう。
- [0048] 本発明の液晶シール剤には、ヒュームドシリカを添加しても良い。ヒュームドシリカの添加により、樹脂組成物のチキソ性が増加し、液晶シール剤の塗布性、作業性、シールパンク性を適宜調整することができる。本発明に使用されるヒュームドシリカとしては、四塩化珪素を原料として高温で加水分解することにより得られる無水非晶質シリカ微粒子を挙げることができる。また、ヒュームドシリカを、ヘキサメチルジシラザン、メチルクロロシラン類、シリコーンオイル類等で表面処理した疎水性ヒュームドシリカを添加し

ても良い。上記したヒュームドシリカ及び疎水性ヒュームドシリカのうちの少なくとも一方が本発明の液晶シール剤に添加される場合、その平均一次粒子径は、 $0.07\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、添加されるヒュームドシリカ（上記疎水性ヒュームドシリカを含む）の液晶シール剤中の含有量は、 $0.5\sim 10$ 質量％程度が好ましい。

[0049] 本発明の液晶シール剤は、硬化性を向上させるためにポリチオール化合物を含有しても良い。ポリチオール化合物とは、この場合、分子中に2個以上のチオール基を有するものを指し、その具体例としては、例えば、メタンジチオール、1,2-ジメルカプトエタン、1,2-ジメルカプトプロパン、2,2-ジメルカプトプロパン、1,3-ジメルカプトプロパン、1,2,3-トリメルカプトプロパン、1,4-ジメルカプトブタン、1,6-ジメルカプトヘキサン、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1,5-ジメルカプト-3-オキサペンタン、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メルカプトメチル-1,3-ジメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1,4-ジメルカプトブタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3-ジメルカプトプロパン、1,1,1-トリス(メルカプトメチル)プロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ブタンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1,4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,1-ジメルカプトシクロヘキサン、1,4-ジメルカプトシクロヘキサン、1,3-ジメ

ルカプトシクロヘキサン、1, 2-ジメルカプトシクロヘキサン、ジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (2-メルカプトアセテート)、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ヒドロキシメチルトリス (メルカプトエチルチオメチル) メタン、ヒドロキシエチルチオメチルトリス (メルカプトエチルチオ) メタン、エチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、プロピレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、ブタンジオールビス (3-メルカプトプロピオネート)、オクタンジオールビス (3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス (4-メルカプトブチレート)、プロピレングリコールビス (4-メルカプトブチレート)、ブタンジオールビス (4-メルカプトブチレート)、オクタンジオールビス (4-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス (4-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス (4-メルカプトブチレート)、エチレングリコールビス (6-メルカプトバレレート)、プロピレングリコールビス (6-メルカプトバレレート)、ブタンジオールビス (6-メルカプトバレレート)、オクタンジオールビス (6-メルカプトバレレート)、トリメチロールプロパントリス (6-メルカプトバレレート)、ペンタエリスリトールテトラキス (6-メルカプトバレレート)、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、1, 10-デカンジチオール、4, 4'-ビス (メルカプトメチル) フェニルスルフィド、2, 4'-ビス (メルカプトメチル) フェニルスルフィド、2, 4, 4'-トリ (メルカプトメチル) フェニルスルフィド、2, 2', 4, 4'-テトラ (メルカプトメチル) フェニルスルフィド、1, 3, 5-トリス [2- (3-メルカプトプロピオニルオキシ) エチル] -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン、1, 3, 5-トリス (3-メルカプトブチルオキシエチル) -

1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート)、1, 4-ビス (3-メルカプトブチリルオキシ) ブタン等が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いても良い。これらのポリチオール化合物のうち、好ましいものは、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート)、1, 3, 5-トリリス [2- (3-メルカプトプロピオニルオキシ) エチル]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリリス (3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) が好ましく、さらに好ましくは、液晶汚染性及び室温保存安定性の観点から、2級チオール構造を持つ1, 3, 5-トリリス (3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) が特に好ましい。かかるポリチオール化合物の液晶シール剤に占める含有量は通常0.1~20質量%、好ましくは0.3~10質量%であり、さらに好ましくは0.5~10質量%である。含有量が0.1質量%より少ないと硬化性が悪くなり、シールパンクが発生し、含有量が20質量%より多いと室温保存安定性が悪くなる。

[0050] 本発明の液晶シール剤は接着強度を向上させるために、カップリング剤を添加しても良い。用いるカップリング剤に特段の限定はないが、シランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、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、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のシランカップリング剤、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、チタニウムジ(ジオクチルピロフォスフェート)オキシアセテート、テトライソプロピルジ(ジオクチルフォスファイト)チタネート、ネオアルコキシトリ(p-N-(β -アミノエチル)アミノフェニル)チタネート等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネート、Zr-メタクリレート、Zr-プロピオネート、ネオアルコキシジルコネート、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネート、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ベンゼンスルフォニルジルコネート、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネート、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネート、アンモニウムジルコニウムカーボネート、Al-アセチルアセトネート、Al-メタクリレート、Al-プロピオネート等のジルコニウム、或いはアルミニウム系カップリング剤が挙げられ、これらを単独で用いても2種以上混合して用いても良い。好ましくはシラン系カップリング剤であり、更に好ましくはアミノシラン系カップリング剤又はエポキシシラン系カップリング剤である。カップリング剤を使用することにより耐湿信頼性が優れ、吸湿後の接着強度の低下が少ない液晶シール剤が得られる。かかるカップリング剤の液晶シール剤に占める含有量は、0.05～3質量%程度である。

[0051] 本発明の液晶シール剤には、液晶シール剤の特性に影響を与えない範囲で有機充填剤を添加しても良い。有機充填剤としては、例えばポリマービーズ、コアシェルタイプのアクリルゴムフィラー等が挙げられる。これら充填剤

は単独で用いても２種以上を混合して用いても良い。

[0052] 添加される有機充填剤の平均粒径は、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ より大きい場合は、セルギャップの形成が難しくなってしまう。また、添加できる有機充填剤の添加量は、無機充填剤（ d ）の質量の３０質量％以下が好ましい。３０質量％より多い場合では粘度が高くなりセルギャップの形成が難しくなってしまう。

[0053] 本発明による液晶シール剤には、さらに必要に応じて、光ラジカル重合開始剤、熱ラジカル発生剤、有機溶媒、顔料、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を配合することができる。

[0054] 本発明の液晶シール剤は、例えば、エポキシ樹脂及び（メタ）アクリル化エポキシ樹脂である硬化性樹脂（ a ）、必要に応じてカップリング剤や添加剤を溶解混合したものに、多官能ヒドラジド化合物（ b ）、硬化促進剤（ c ）、無機充填剤（ d ）、シリコーンゴム粉末（ e ）及びヒュームドシリカ等のその他の任意成分を適宜加えて、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することにより製造することができる。混合が終わった後、異物を除くためにろ過処理を施すことが好ましい。

[0055] 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。即ち、液晶シール剤の硬化物でシールされたものである。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基板から構成される。

[0056] 熱硬化型液晶滴下工法での液晶表示セルの製造方法は、まず、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、混合する。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 $2\sim 8\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 6\ \mu\text{m}$ 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

、更に好ましくは0.9～1.5質量部程度である。スペーサーを配合した液晶シール剤を、基板の一方にディスペンサー等により塗布して堰を形成した後（メインシール）、液晶封止基板を真空中に保持するために、さらに最外周に一周、シール剤を塗布する（ダミーシール）。その後、内部シール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た後、大気圧に開放することにより、ギャップ出しを行う。液晶封止基板を真空中に保持するためのダミーシール剤は、液晶と接触せず、かつ、液晶セル完成後は切り落とされるため、液晶シール剤と同じものを使用しても、別のUV硬化型シール剤、可視光硬化型シール剤又は熱硬化型シール剤を使用しても良い。真空ギャップ形成後、ダミーシールにUV硬化型シール剤又は可視光硬化型シール剤を使用した場合、ダミーシール部に紫外線照射機又は可視光照射装置により紫外線又は可視光を照射させてダミーシール部を光硬化させる。ダミーシールに光硬化型シール剤を使用しなかった場合は、光照射工程は省かれる。ギャップ形成した基板を、90～130℃で1～2時間加熱させ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。

実施例

[0057] 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、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0058] 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樹脂をトルエンに溶解し、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を添加して、98℃で約50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、レゾルシンのエポキシアクリレートを得た。

[0059] 実施例1及び2、比較例1乃至3：

表 1 に記載のアクリル化エポキシ樹脂、エポキシ樹脂、シランカップリング剤を混合して樹脂液を得た。次に実施例 1 では無機充填剤、多官能ヒドラジド化合物、硬化促進剤、シリコーンゴム粉末、ポリチオール化合物を混合し、液晶シール剤を得た。実施例 2 では無機充填剤、多官能ヒドラジド化合物、硬化促進剤、シリコーンゴム粉末を混合し、液晶シール剤を得た。比較例 1 では無機充填剤、多官能ヒドラジド化合物、硬化促進剤、シリコーンゴム粉末、ポリチオール化合物を混合し、液晶シール剤を得た。比較例 2 では無機充填剤、多官能ヒドラジド化合物、シリコーンゴム粉末、ポリチオール化合物を混合し、液晶シール剤を得た。比較例 3 では無機充填剤、多官能ヒドラジド化合物、硬化促進剤を混合し、液晶シール剤を得た。

[0060] [表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
アクリル化エポキシ樹脂 * 1	180	180	180	180	180
エポキシ樹脂 * 2	20	20	20	20	20
多官能ヒドラジド化合物 * 3	61	61	61	61	61
硬化促進剤 * 4	30	30	30	—	30
無機充填剤 * 5	13	13	13	13	13
シリコーンゴム粉末 A * 6	110	110	—	110	—
シリコーンゴム粉末 B * 7	—	—	110	—	—
シランカップリング剤 * 8	3	3	3	3	3
ポリチオール化合物 * 9	7	—	7	7	—

[0061] 表 1 中の数値は質量部である。また、表 1 中の各成分は、以下に示すものである。

* 1 : レゾルシンジグリシジルエーテルの全アクリル化物（日本化薬株式会社製：合成例 1）。

* 2 : レゾルシンジグリシジルエーテル（日本化薬株式会社製：RGE-HH）。

* 3 : 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（HCIC）微粉碎品（株式会社日本ファインケム製：をジェットミルで平均粒径 1.5 μ m に微粉碎したもの）。

* 4 : トリス (3 - カルボキシプロピル) イソシアヌレート (C 3 - C I C 酸) 粉碎品 (四国化成工業株式会社製 : ジェットミルで平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ に微粉碎したもの) 。

* 5 : 球状シリカ (信越化学工業株式会社製 : X - 2 4 - 9 1 6 3 A ; 一次平均粒径 110nm) 。

* 6 : シリコーンゴム粉末 A (ビニル基含有ジメチルポリシロキサンとメチルハイドロジェンポリシロキサンの付加重合物の微粉末、信越化学工業株式会社製 : K M P - 5 9 8 ; 一次平均粒径 $13 \mu\text{m}$ 、真比重 0.97) 。

* 7 : シリコーンゴム粉末 B (ビニル基含有ジメチルポリシロキサンとメチルハイドロジェンポリシロキサンの付加重合物の微粉末、信越化学工業株式会社製 : K M P - 5 9 4 ; 一次平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、真比重 0.97) 。

* 8 : 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 - 5 1 0) 。

* 9 : ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトブチレート) (昭和電工株式会社製 : カレンズ M T P E 1) 。

[0062] シリコーンゴム粉末の真比重の測定 :

シリコーンゴム粉末の真比重は、環境温度 25°C 、相対湿度 25% の雰囲気下においてイソプロピルアルコールを用いた液浸法 (アルキメデス法) により測定した。

[0063] 平均粒子径の測定 :

電子顕微鏡による写真から、シリコーンゴム粉末の平均粒子径を求めた。

[0064] 評価用液晶セルの作製 :

実施例及び比較例の液晶シール剤各 100g にスペーサーとして直径 $5 \mu\text{m}$ のガラスファイバー 1g を添加して混合攪拌脱泡を行い、シリンジに充填する。また、ITO 透明電極付きガラス基板に配向膜液 (P I A - 5 5 4 0 - 0 5 A ; チッソ株式会社製) を塗布、焼成し、ラビング処理を施した。この基板に先にシリンジに充填した実施例及び比較例の液晶シール剤をディスペンサー (S H O T M A S T E R 3 0 0 : 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（J C - 5 0 1 5 L A ; 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ガラス基板に面内スペーサ（ナトコスパーサK S E B - 5 2 5 F ; ナトコ株式会社製 ; 貼り合せ後のギャップ幅 $5 \mu\text{m}$ ）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、 120°C オープンに投入して1時間加熱硬化させ評価用液晶テストセルを作製した。

[0065] 作製した評価用液晶セルのシール形状および液晶配向乱れ（液晶汚染性の評価）を偏光顕微鏡にて観察した結果を表2に示す。また、作製した液晶セルのギャップは、液晶特性評価装置（O M S - N K 3 : 中央精機株式会社製）を用いて測定した結果を表2に示す。シール形状、液晶配向乱れ及び液晶セルのギャップの評価は下記の4段階とした。

[0066] シール形状の評価 :

○ : シールの直線性に乱れが無い。

△ : シールの変形が認められるが、液晶の封止には問題が無いレベルである。

× : シールに液晶が差し込み、液晶の封止に問題が発生しうるレベルである。

×× : シールが決壊しセルが形成できない。

[0067] 液晶セルギャップの評価 :

○ : セル内が均一に $5 \mu\text{m}$ のセルギャップとなっている。

△ : セル内に $5 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度のギャップがでていない場所がある。

× : セル内に $6 \mu\text{m}$ 以上のギャップがでていない場所がある。

×× : シールが決壊しセルが形成出来ない。

[0068] 液晶配向の評価 :

○ : シール近傍に液晶の配向乱れがない。

△ : シール近傍に僅かに液晶の配向乱れがある。

×：シール近傍に液晶の配向乱れがある。

××：シールが決壊しセルが形成出来ない。

[0069] [表2]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
シール形状	○	○	×	×	××
液晶セルギャップ	○	○	○	○	××
液晶配向	○	○	△	×	××

[0070] 表2で示されるように、本発明による実施例の液晶シール剤は、熱硬化の液晶滴下工法に適用できる。比較例1ではシリコンゴム粒径が小さいためにシールへの液晶差込もしくはシールラインのがたつきが生じ、比較例2では硬化が遅く不十分のため樹脂の液晶に対する汚染性を抑えられない。比較例3ではシールの決壊が生じ、セルを作製することができない。

[0071] 液晶シール剤接着強度テスト〔接着強度（120℃1時間硬化後）〕：

液晶シール剤100gにスペーサーとして直径5 μ mのグラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。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、120℃オープンに1時間投入して硬化させた。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。接着強度（120℃1時間硬化後）の結果を表3に示す。

[0072] 液晶シール剤耐湿接着強度テスト〔接着強度（PCT後）〕：

前記の液晶シール剤接着強度テストと同一の測定サンプルを作製する。その測定サンプルを121℃、2気圧、湿度100%の条件で、プレッシャークッカー試験（PCT）機（TPC-411：タバイエスペック株式会社製）に20時間投入し、この20時間経過後のサンプル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。接着強度（PCT後）の結果を表3に示す。

[0073] ポットライフ（対初期値粘度増加率）：

R型粘度計（東機産業株式会社製）を使用して、得られた液晶シール剤を25℃で1日保管した後、その粘度（以下、「1日後粘度」ということがある）を測定し、製造した直後の粘度（以下、「初期粘度」ということがある）からの増加率（ポットライフ）を算出した。初期粘度の値（Pa・s）、及びポットライフの値（%）を表3に示す。なお、ポットライフは、下記式（5）によって算出される値である。

$$\text{ポットライフ} = (\text{1日後粘度} - \text{初期粘度}) / (\text{初期粘度}) \times 100 \cdots (5)$$

[0074] [表3]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
初期粘度(Pa・s) (25℃/5rpm)	383	390	412	320	250
ポットライフ (対初期値粘度増加率)	7%	5%	6%	7%	6%
接着強度（せん断接着強度）					
120℃1時間硬化後	55MPa	50MPa	45MPa	40MPa	45MPa
PCT後	35MPa	40MPa	30MPa	15MPa	30MPa

[0075] 表3に示されるように、本発明による実施例の液晶シール剤は、初期及び耐湿接着性に優れ、且つ粘度変化が少なく作業性良好なシール剤である。

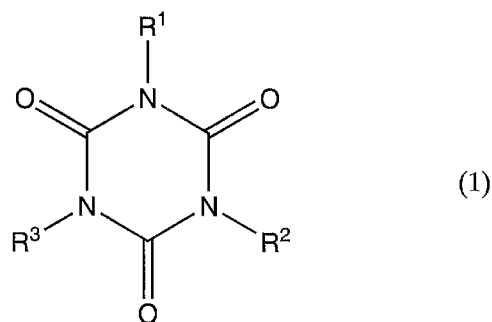
産業上の利用可能性

[0076] 本発明の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤は、液晶表示セルの製造に利用することができる。

請求の範囲

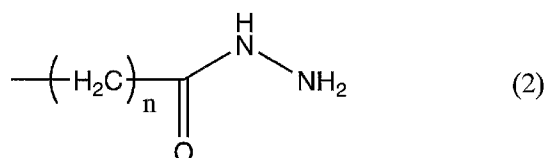
- [請求項1] エポキシ樹脂及び（メタ）アクリル化エポキシ樹脂である硬化性樹脂（a）、多官能ヒドラジド化合物（b）、硬化促進剤（c）、無機充填剤（d）、及び真比重が0.95～1.0、平均粒子径が10～18 μm であるシリコーンゴム粉末（e）を必須成分として含有し、前記シリコーンゴム粉末（e）の含有量が液晶シール剤中に5～40質量％である熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項2] シリコーンゴム粉末（e）がビニル基含有オルガノポリシロキサンとオルガノヒドロジェンポリシロキサンの付加重合物の微粉末である請求項1に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項3] 多官能ヒドラジド化合物（b）が下記一般式（1）で表されるイソシアヌル環骨格を有する多官能ヒドラジド化合物である請求項1又は2に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[化1]



（式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各々独立して水素原子又は下記式（2）で表される分子骨格であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくともいずれか2つは式（2）で表される基を示す。）

[化2]

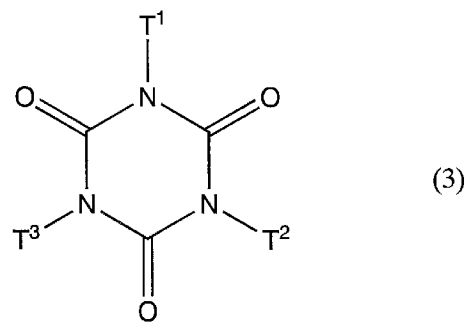


（式（2）中、 n は1～6の整数を示す。）

[請求項4] 無機充填剤（d）がアルミナ及びシリカのうちの少なくとも一方である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

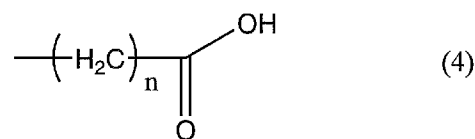
[請求項5] 硬化促進剤（c）が下記一般式（3）で表されるイソシアヌル環骨格を有する多価カルボン酸化合物である請求項1乃至4のいずれか一項に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[化3]



（式（3）中、 $\text{T}^1 \sim \text{T}^3$ は各々独立して水素原子又は下記式（4）で表される分子骨格であり、 $\text{T}^1 \sim \text{T}^3$ のうち少なくともいずれか2つは式（4）で表される基を示す。）

[化4]



（式（4）中、 n は1～6の整数を示す。）

[請求項6] ポリチオール化合物を含有する請求項1乃至5のいずれか一項に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項7] カップリング剤を含有する請求項1乃至6のいずれか一項に記載の熱硬化型液晶滴下工法用液晶シール剤。

[請求項8] 請求項1乃至7のいずれか一項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08G59/50(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, C08G59/50, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2009-139922 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims 1 to 15; paragraphs [0001], [0069] to [0071] (Family: none)	1-8



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
28 July, 2010 (28.07.10)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, C08G59/50 (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, C08G59/50, 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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2009-139922 A (日本化薬株式会社) 2009.06.25, 請求項 1-15、段落【0001】、【0069】-【0071】 (ファミリーなし)	1-8

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

2 8 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 0

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)

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 3