

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/014013 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069382
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 17 日(17.07.2013)
- (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 2012-158479 2012 年 7 月 17 日(17.07.2012) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今岡 大輔(IMAOKA, Daisuke); 〒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). 橋本 昌典(HASHIMOTO, Masanori); 〒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(SUGAWARA, Kenta); 〒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). 西原 栄一(NISHIHARA, Eiichi); 〒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). 内藤 正弘(NAITOU, Masahiro); 〒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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIQUID-CRYSTAL SEALANT AND LCD 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 liquid-crystal sealant which is for use in a liquid-crystal dropping method, and as a result of having high adhesion strength and excellent hardness in a light-blocking section, makes it possible to reduce liquid-crystal contamination in wiring, increase resolution and responsiveness of an LCD element, decrease the drive voltage thereof, and increase the life thereof, and exhibits excellent hardened-object properties such as thermal resistance. This liquid-crystal sealant for use in a liquid-crystal dropping method contains a photopolymerization initiator (a) and a thermal radical polymerization agent (b), and has a hardening rate of 60% or less when irradiated with 2000mJ/cm² ultraviolet rays.

(57) 要約: 接着強度が高く、また遮光部硬化性に優れるため、配線下における液晶汚染性を低減化し、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、さらには耐熱性等の硬化物特性にも優れる液晶滴下工法用液晶シール剤を提供する。本発明の液晶滴下工法用液晶シール剤は、光重合開始剤 (a) 及び熱ラジカル重合開始剤 (b) を含有し、2000mJ/cm²の紫外線を照射したときの硬化率が60%以下である。



WO 2014/014013 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、光重合開始剤及び熱ラジカル重合開始剤を含有する液晶シール剤であって、光熱併用型の液晶滴下工法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。より詳細には、光による硬化性は不十分であるにもかかわらず、低液晶汚染性に極めて優れ、かつ接着強度等の硬化物特性が良好である液晶滴下工法用液晶シール剤、及びそれを用いた液晶表示セルに関する。

背景技術

[0002] 近年の液晶表示セルの大型化に伴い、液晶表示セルの製造方法として、より量産性の高い、いわゆる液晶滴下工法が提案されていた（特許文献１、２）。この液晶滴下工法は、具体的には、一方の基板に形成された液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることで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、接着強度不足の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、液晶表示セルの高精細化、高速応答化、低電圧駆動化、長寿命化への要求がより厳しくなっており、それに伴って、液晶シール剤成分の液晶への溶解の問題も要求レベルが上がっている。例えば特許文献5ではエポキシアクリレート成分、特許文献6ではエポキシ樹脂成分の液晶への溶解を抑える発明が開示されている。

[0006] さらに、液晶シール剤自体の硬化物特性、例えば接着強度等への要求も年々厳しくなっている。すなわち、近年の狭額縁設計の液晶パネルでは液晶シール剤の線幅が細くなるため、接着強度の問題が以前よりも深刻なものとなっている。液晶シール剤の線幅が細くなることにより、従来の接着強度では常温及び耐湿信頼性試験後に上下基板が剥離する問題が引き起こされる。したがって、液晶汚染性の低い液晶滴下工法用液晶シール剤であって、高接着強度である液晶シール剤の開発は非常に精力的に行われている。

[0007] また、特許文献7では、光開始剤に着目し、光開始剤の液晶への溶解を抑える試みがなされている。しかし、上記状況に鑑みると、さらなる改良が必要とされる。

[0008] 以上述べたように、液晶シール剤の開発は非常に精力的に行われているにもかかわらず、優れた低液晶汚染性を有し、かつ接着強度等の硬化物特性に優れる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

特許文献4：特開2004-61925号公報

特許文献5：国際公開第2004/104683号

特許文献6：国際公開第2004/090621号

特許文献7：国際公開第2006/027982号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、光重合開始剤及び熱ラジカル重合開始剤を含有する液晶シール剤に関するものであり、遮光部硬化性に優れるため、配線下における液晶汚染性を低減化し、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、さらには接着強度等の硬化物特性にも優れる液晶滴下工法用液晶シール剤、及びそれを用いた液晶表示セルを提案するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意検討の結果、紫外線を照射した後の硬化度が一定以下に抑えられた液晶シール剤が上記課題を解決することを見出し、本発明に至った。なお、本明細書中、「(メタ)アクリル」とは「アクリル及び／又はメタクリル」を意味する。

[0012] すなわち本発明は、次の(1)～(12)に関するものである。

(1) 光重合開始剤(a)及び熱ラジカル重合開始剤(b)を含有し、 2000 mJ/cm^2 の紫外線を照射したときの硬化率が60%以下である液晶滴下工法用液晶シール剤。

(2) 120°C で1時間硬化させたときの硬化率が70%以上である上記(1)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(3) さらに(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(c)、エポキシ樹脂(d)、熱硬化剤(e)、及びゴム微粒子(f)を含有する上記(1)又は(2)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(4) 上記熱ラジカル重合開始剤(b)が、1,2-ビス(トリメチルシロキシ)-1,1,2,2-テトラフェニルエタンである上記(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(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(c)がレゾルシンジグリシジルエーテルの(メタ)アクリルエステル化物である上記(3)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(6) 上記熱硬化剤(e)が有機酸ヒドラジド化合物である上記(3)又は(5)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(7) 上記(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(c)と上記エポキシ樹脂(d)との総和のうち70質量%以上が上記エポキシ樹脂(d)である上記(3)、(5)、(6)のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(8) 上記光重合開始剤(a)を0.001~3質量%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) さらにシランカップリング剤(g)を含有する上記(1)乃至(8)のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

(10) さらにラジカル重合防止剤(h)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) 2枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に形成された上記(1)乃至(10)のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、その後紫外線及び／又は熱により上記液晶滴下工法用液晶シール剤を硬化する液晶表示セルの製造方法。

(12) 上記(1)乃至(10)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接着された液晶表示セル。

発明の効果

[0013] 本発明は、光重合開始剤及び熱ラジカル重合開始剤を含有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、かつ接着強度等の硬化物特性が良好である液晶滴下工法用液晶シール剤に関する。この液晶滴下工法用液晶シール剤は、光及び熱を併用する液晶滴下工法に特に好ましく用いられ、長期信頼性に優れた液晶表示セルを実現するものである。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の液晶滴下工法用液晶シール剤(以下、単に「液晶シール剤」という。)は、光重合開始剤(a)及び熱ラジカル重合開始剤(b)を含有し、 $2000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射したときの硬化率が60%以下である。

[0015] 本明細書において、硬化率はゲル分率とも表現される場合がある。

このゲル分率は、本発明の液晶シール剤を $100\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、紫外線を照射することによって得られた試験片をアセトンに 10 時間浸漬し、アセトン浸漬前後の質量比から算出する。すなわち、本発明の液晶シール剤においては、アセトン浸漬後の質量がアセトン浸漬前の質量の 60% 以下である。

紫外線照射によるゲル分率が 60% 以下である液晶シール剤は、熱硬化後において非常に高い接着力を示す。この結果については実施例において詳述する。

[0016] 本発明の液晶シール剤は、光重合開始剤 (a) 及び熱ラジカル重合開始剤 (b) を含有する。

[0017] 上記光重合開始剤 (a) は、紫外線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、カンファークイノン、9-フルオレノン、ジフェニルジスルフィド等を挙げることができる。具体的には、IRGACURE^{RTM} 651、184、2959、127、907、396、379EG、819、784、754、500、OXE01、OXE02、DAROCURE^{RTM} 1173、LUCIRIN^{RTM} TPO (以上、BASF 社製)、セイクオール^{RTM} Z、BZ、BEE、BIP、BBI (以上、精工化学株式会社製) 等を挙げることができる。なお、本明細書において上付きの「RTM」は登録商標を意味する。

また、液晶汚染性の観点から、分子内に (メタ) アクリル基を有するものを使用することが好ましく、例えば 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートと 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルー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。

[0018] 本発明の液晶シール剤で使用し得る光重合開始剤(a)の液晶シール剤中の含有量は、液晶シール剤の全体を100質量%とした場合、通常0.001~3質量%、好ましくは0.002~2質量%である。光重合開始剤(a)を0.5質量%以下しか含有しない態様は、本発明の好ましい態様の1つであり、さらに好ましくは0.2質量%以下である。

[0019] 上記熱ラジカル重合開始剤(b)は、加熱によりラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物であれば特に限定されないが、有機過酸化物、アゾ化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾピナコール等が挙げられ、ベンゾピナコールが好適に用いられる。例えば、有機過酸化物としては、カヤメック^{RTM}A、M、R、L、LH、SP-30C、パーカドックスCH-50L、BC-FF、カドックスB-40ES、パーカドックス14、トリゴノックス^{RTM}22-70E、23-C70、121、121-50E、121-LS50E、21-LS50E、42、42LS、カヤエステル^{RTM}P-70、TMPO-70、CND-C70、OO-50E、AN、カヤブチル^{RTM}B、パーカドックス16、カヤカルボン^{RTM}BIC-75、AIC-75（以上、化薬アクゾ株式会社製）、パーメック^{RTM}N、H、S、F、D、G、パーヘキサ^{RTM}H、HC、パTMH、C、V、22、MC、パーキュアー^{RTM}AH、AL、HB、パーブチル^{RTM}H、C、ND、L、パークミル^{RTM}H、D、パーロイル^{RTM}IB、IPP、パーオクタ^{RTM}ND（以上、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（以上、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。

上記熱ラジカル重合開始剤(b)として好ましいのは、ベンゾピナコール系の熱ラジカル重合開始剤（ベンゾピナコールを化学的に修飾したものを含む）である。具体的には、ベンゾピナコール、1,2-ジメトキシ-1,1

、 2, 2-テトラフェニルエタン、 1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラ(4-メチルフェニル)エタン、 1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラ(4-メトキシフェニル)エタン、 1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1, 2-ビス(トリエチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1, 2-ビス(t-ブチルジメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1-ヒドロキシ-2-トリエチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1-ヒドロキシ-2-t-ブチルジメチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン等が挙げられ、好ましくは1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1-ヒドロキシ-2-トリエチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1-ヒドロキシ-2-t-ブチルジメチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンであり、さらに好ましくは1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、 1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンであり、特に好ましくは1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンである。

上記ベンゾピナコールは東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社等から市販されている。また、ベンゾピナコールのヒドロキシ基をエーテル化した化合物は、周知の方法によって容易に合成可能である。また、ベンゾピナコールのヒドロキシ基をシリルエーテル化した化合物は、対応するベンゾピナコールと各種シリル化剤とをピリジン等の塩基性触媒下で加熱させる方法により合成して得ることができる。シリル化剤としては、一般に知られているトリメチルシリル化剤であるトリメチルクロロシラン(TMCS)、ヘ

キサメチルジシラザン（HMDS）、N，Oービス（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クロシラン（TECS）、tーブチルジメチルシリル化剤であるtー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水酸基 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。

[0020] 本発明の液晶シール剤は、120℃で1時間熱硬化した硬化物のゲル分率が70%以上である場合が好ましい。この場合の熱硬化とは、紫外線を照射することなく、液晶シール剤に120℃の熱をかけることを意味し、上記紫外線照射後のゲル分率測定と同様の方法で試験片の作成や試験を行う。熱硬化後のゲル分率が70%以上であることにより、低液晶汚染性を示し、高い信頼性を得ることができる。この結果についても実施例において詳述する。

[0021] 本発明の液晶シール剤は、さらに（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）、エポキシ樹脂（d）、熱硬化剤（e）、及びゴム微粒子（f）を含有することが好ましい。

（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）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。例えば、エポキシ樹脂に所定の当量比の（メタ）アクリル酸と触媒（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）と、重合防止剤（例えば、メトキノ、ハイドロキノ、メチルハイドロキノ、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等）とを添加して、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

ばレゾルシノール（レゾルシン）のジグリシジルエーテル、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、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等が挙げられる。これらのうち液晶汚染性の観点から、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、レゾルシノール（レゾルシン）のジグリシジルエーテルである。

[0022] （メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）の含有量は、液晶シール剤の作業性、物性を考慮して適宜決定され、通常、液晶シール剤中に 25～80 質量％程度であり、好ましくは 25～75 質量％である。

[0023] エポキシ樹脂（d）は、特に限定されるものではないが、液晶に対する汚染性、溶解性が低いものが好ましい。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、レゾルシノール（レゾルシン）のジグリシジルエーテル、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、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、及びそれらのハロゲン化物、水素添加物等が

挙げられる。

[0024] エポキシ樹脂（d）の含有量は、液晶シール剤の作業性、物性を考慮して適宜決定され、通常、液晶シール剤中に25～80質量％程度であり、好ましくは25～75質量％である。また、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）とエポキシ樹脂（d）との総和のうちエポキシ樹脂（d）が70質量％以上を占めるのが本発明の好ましい態様の1つであり、80質量％以上である場合がより好ましい。

[0025] 熱硬化剤（e）は、上記熱ラジカル重合開始剤（b）とは異なり、ラジカルを発生しない熱硬化剤を意味する。具体的には、非共有電子対や分子内のアニオンによって、求核的に反応するものであって、例えば多価アミン類、多価フェノール類、有機酸ヒドラジド化合物等を挙げることができる。ただしこれらに限定されるものではない。これらのうち有機酸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ことができる。また、脂肪族ヒドラジド化合物であれば、例えば、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、1，4-シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、N，N'-ヘキサメチレンビスセミカルバジド、クエン酸トリヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、1，3-ビス（ヒドラジノカルボノエチル）-5-イソプロピルヒダントイン等のヒダントイン骨格、好ましくはバリンヒダントイン骨格（ヒダントイン環の炭素原子がイソプロピル基で置換された骨格）を有するジヒドラジド化合物、イソシアヌル酸骨格を有する化合物等を挙げることができる。イソシ

アナル酸骨格を有する化合物としては、例えばトリス（１－ヒドラジノカルボニルメチル）イソシアヌレート、トリス（２－ヒドラジノカルボニルエチル）イソシアヌレート、トリス（３－ヒドラジノカルボニルプロピル）イソシアヌレート、ビス（２－ヒドラジノカルボニルエチル）イソシアヌレート等を挙げることができる。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（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である。かかる熱硬化剤（e）を使用する場合の含有量としては、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）とエポキシ樹脂（d）との総量を１００質量部とした場合に、１～２０質量部含有する場合が好ましく、さらに好ましくは２～１５質量部であり、２種以上を混合して用いてもよい。

[0026] ゴム微粒子（f）は、例えば天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、ブタジエングム（BR）、スチレン・ブタジエングム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、ニトリルゴム（NBR）、エチレン・プロピレングム（EPM、EP）、クロロプレングム（CR）、アクリルゴム（ACM、ANM）、クロロスルホン化ポリエチレングム（CSM）、ウレタングム（PUR）、シリコングム（Si、SR）、フッ素ゴム（FKM、FPM）、多硫化ゴム（チオコール）等が挙げられ、単独のゴム微粒子でもよいし、２種以上を用いてコアシェル構造としてもよい。また２種以上を併用してもよい。これらのうち、好ましくは、アクリルゴム、シリコングムである。

[0027] アクリルゴムを使用する場合、２種類のアクリルゴムからなるコアシェル構造のアクリルゴムである場合が好ましく、特にコア層がｎ－ブチルアクリレートであり、シェル層がメチルメタクリレートであるものが好ましい。これはゼフィアック[®] F-351としてアイカ工業株式会社から販売されている。

[0028] また、上記シリコンゴムとしては、オルガノポリシロキサン架橋物粉体、直鎖のジメチルポリシロキサン架橋物粉体等が挙げられる。また、複合シリコンゴムとしては、上記シリコンゴムの表面にシリコン樹脂（例えば、ポリオルガノシルセスキオキサン樹脂）を被覆したものが挙げられる。これらのゴム微粒子のうち、特に好ましいのは、直鎖のジメチルポリシロキサン架橋粉末のシリコンゴム又はシリコン樹脂被覆直鎖ジメチルポリシロキサン架橋粉末の複合シリコンゴム微粒子である。これらのものは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、好ましくは、ゴム粉末の形状は、添加後の粘度の増粘が少ない球状が良い。

[0029] 上記シリコンゴム粉末の真比重は、好ましくは、0.9～1.1である。真比重が1.1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。また、シリコンゴム粉末の平均粒径は、4～9 μm が好ましい。平均粒径が9 μm より大きいと、セルギャップがつぶれにくくなる。平均粒径が4 μm より小さいとセル作成時に液晶のシールパンクが発生しやすくなる。シリコンゴム粉末のJIS-Aゴム硬度は、デュロメータにより測定されるが、10～50が好ましい。JIS-Aゴム硬度が50より大きいと硬すぎて、セルギャップがつぶれにくくなる。JIS-Aゴム硬度が10より小さいとセル作成時に液晶のシールパンクが発生しやすくなる。

[0030] 複合シリコンゴム粉末の平均粒径は、1～9 μm が好ましい。平均粒径が9 μm より大きいと、セルギャップがつぶれにくくなる。平均粒径が1 μm より小さいとセル作成時に液晶のシールパンクが発生しやすくなる。複合シリコンゴム粉末のJIS-Aゴム硬度は、デュロメータにより測定されるが、10～90が好ましい。JIS-Aゴム硬度が90より大きいと硬すぎて、セルギャップがつぶれにくくなる。JIS-Aゴム硬度が10より小さいとセル作成時に液晶のシールパンクが発生しやすくなる。

[0031] 上記ゴム微粒子（f）の液晶シール剤に占める含有量は2～20質量%、好ましくは5～15質量%である。含有量が少なすぎる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。含有量が多すぎると、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。

[0032] 本発明の液晶シール剤ではシランカップリング剤（g）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エトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピル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。これらのシランカップリング剤はKBMシリーズ、KBEシリーズ等として信越化学工業株式会社等によって販売されているため、市場から容易に入手可能である。シランカップリング剤（g）の液晶シール剤に占める含有量は、本発明の液晶シール剤の全体を100質量%とした場合、0.05～3質量%が好適である。

[0033] 本発明の液晶シール剤は、さらにラジカル重合防止剤（h）を含有してもよい。このラジカル重合防止剤（h）は、光重合開始剤や熱ラジカル重合開始剤等から発生するラジカルと反応して重合を防止する化合物であれば特に限定されるものではなく、キノン系、ピペリジン系、ヒンダードフェノール系、ニトロソ系等を用いることができる。具体的には、ナフトキノン、2-ヒドロキシナフトキノン、2-メチルナフトキノン、2-メトキシナフトキノン、2，2，6，6，-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2，2，6，6，-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、2

、2, 6, 6, -テトラメチル-4-メトキシピペリジン-1-オキシ、
 2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-フェノキシピペリジン-1-オキシ
 シル、ハイドロキノ、2-メチルハイドロキノ、2-メトキシハイドロキ
 ノン、パラベンゾキノ、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-
 ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルクレゾール、ス
 テアリルβ-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ
 ネート、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール
)、4, 4'-チオビス-3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,
 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 9-
 -ビス[1, 1-ジメチル-2-[β-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ
 -5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]、2, 4, 8, 10-
 -テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、テトラキス-[メチレン-3-
 -(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネー
 ト)メタン、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒ
 ドロキシベンジル)-sec-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5
 H)トリオン、パラメトキシフェノール、4-メトキシ-1-ナフトール、
 チオジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアルミニ
 ウム塩、商品名アデカスタブLA-81、商品名アデカスタブLA-82 (株
 式会社アデカ製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
 これらのうちナフトキノ系、ハイドロキノ系、ニトロソ系ピペラジン系
 のラジカル重合防止剤が好ましく、ナフトキノ、2-ヒドロキシナフトキ
 ノン、ハイドロキノ、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-P-クレゾール、
 ポリストップ7300P (伯東株式会社製)が更に好ましく、ポリストップ
 7300P (伯東株式会社製)が最も好ましい。

ラジカル重合防止剤(h)は、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(c)を
 合成する際に添加する方法や、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(c)及び
 /又はエポキシ樹脂(d)に対して添加して溶解させる方法があるが、より
 有効な効果を得るためには、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(c)及び/

又はエポキシ樹脂（d）に対して添加して溶解させることが好ましい。

ラジカル重合防止剤（h）の含有量としては、本発明の液晶シール剤総量中、0.0001～1質量％が好ましく、0.001～0.5質量％がさらに好ましく、0.01～0.2質量％が特に好ましい。

[0034] 本発明の液晶シール剤では、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。この無機フィラーとしては、溶融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレイ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレイ、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、さらに好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルクである。これら無機フィラーは2種以上を混合して用いてもよい。その平均粒径は、大きすぎると狭ギャップの液晶セル製造時に上下ガラス基板を貼り合わせる際のギャップ形成がうまくできない等の不良要因となるため、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）により測定することができる。

[0035] 本発明の液晶シール剤において、無機フィラーを使用する場合の含有量は、液晶シール剤の全体を100質量％とした場合、通常10～60質量％、好ましくは20～50質量％である。無機フィラーの含有量が5質量％より低い場合、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。一方、無機フィラーの含有量が60質量％より多い場合、フィラー含有量が多すぎるため、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。

- [0036] 本発明の液晶シール剤には、さらに必要に応じて、（メタ）アクリル酸エステルモノマー及び／又は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。
- [0037] 本発明の液晶シール剤には、さらに必要に応じて、有機酸やイミダゾール等の硬化促進剤、有機フィラー、あるいは顔料、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。
- [0038] 本発明の液晶滴下工法用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、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）、エポキシ樹脂（d）に、光重合開始剤（a）を加熱溶解混合する。冷却後、熱ラジカル重合開始剤（b）を添加し、次いで必要に応じて熱硬化剤（e）、ゴム微粒子（f）、シランカップリング剤（g）、有機フィラー、消泡剤、及びレベリング剤、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。
- [0039] 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、基板とはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法としては、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、該液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、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 $500 \sim 6000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $1000 \sim 4000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。その後必要に応じて、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ で1～2時間硬化することにより、本発明の液晶表示セルを得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものである。スペーサとしては、例えばガラスファイバー、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、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。その含有量は、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%、さらに好ましくは0.9～1.5質量%程度である。

[0040] 本発明の液晶シール剤は、接着強度に非常に優れる。また、熱硬化性が非常に良好であり、液晶滴下工法における加熱工程において速やかに硬化する。したがって、構成成分の液晶への溶出も極めて少なく、液晶表示セルの表示不良を低減することが可能である。また、保存安定性にも優れるため、液晶表示セルの製造に適している。さらに、その硬化物は耐熱性、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。なお、耐熱性はガラス転移温度を測定することにより確認でき、耐湿性は、高湿度環境下に置いた後の接着強度を測定することで確認できる。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

[0041] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、特別の記載のない限り、本文中「部」及び「%」とあるのは質量基準である。

[0042] [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282.5g（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ソトルエン0.8gを加え、60℃まで昇温した。その後、エポキシ基の100%当量のアクリル酸117.5gを加え、さらに80℃まで昇温し、これに反応触媒であるトリメチルアンモニウムクロライド0.6g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(アクリル化ビスフェノールA型エポキシ樹脂)395gを得た(KAYARAD[®]TM R-93100)。

[0043] [合成例2]

[レゾルシンジグリシジルエーテルのエポキシアクリレートの合成]

レゾルシンジグリシジルエーテル181.2g(EX-201:ナガセケムテックス株式会社)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ソトルエン0.8gを加え、60℃まで昇温した。その後、エポキシ基の100%当量のアクリル酸117.5gを加え、さらに80℃まで昇温し、これに反応触媒であるトリメチルアンモニウムクロライド0.6g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、目的とするレゾルシンジグリシジルエーテルのエポキシアクリレート293gを得た。

[0044] [実施例1～3、比較例1～2]

下記表1に示す割合で(メタ)アクリル化エポキシ樹脂(c)及びエポキシ樹脂(d)を混合攪拌した後、90℃で加熱溶解した。そこへ、光重合開始剤(a)とラジカル重合防止剤(h)を加熱溶解させた後、室温まで冷却し、熱ラジカル重合開始剤(b)、熱硬化剤(e)、ゴム微粒子(f)、シランカップリング剤(g)、無機フィラー、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の液晶シール剤を調製した。また、同様の工程により、表1に示す材料を配合して、比較例1及び2の液晶シール剤を調製した。なお、各液晶シール剤について、2000mJ/cm²の紫外線を照射したとき及び120℃

で1時間硬化させたときの硬化率（ゲル分率）を上述の方法により測定した。結果を表1に示す。

[0045] [液晶シール剤の評価]

[接着強度測定]

得られた液晶シール剤100gにスパーサとして5 μ mのグラスファイバー（PF-50S：日本電気硝子株式会社製）1gを添加して混合攪拌を行った。この液晶シール剤を50mm $\times$ 50mmのガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に1.5mm $\times$ 1.5mmのガラス片を貼り合わせた。これを120℃のオーブンに投入し、1時間熱硬化させたものを試験片1とし、UV照射機により2000mJ/cm²の紫外線を照射した後、オーブンに投入して120℃1時間熱硬化させたものを試験片2とした。これら試験片のガラス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）にて測定した。結果を表1に示す。

[0046] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
光重合開始剤 (a)	① 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	0.05	0.05	0.05	0.05	1
熱ラジカル重合開始剤 (b)	② 1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン	0.2	0.2	0.2		
アクリル化エポキシ樹脂 (c)	③ 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合成 ④ レゾルシンジグリシジルエーテルのエポキシアクリレート合成			14		14
エポキシ樹脂 (d)	⑤ 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 ⑥ レゾルシンジグリシジルエーテル		6			
熱硬化剤 (e)	⑦ マロン酸ジヒドРАЗド	1.23	2.14	1.23	1.23	1.23
ゴム微粒子 (f)	⑧ シリコーンゴム	6	6	6	6	6
シランカップリング剤 (g)	⑨ 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ラジカル重合防止剤 (h)	⑩ ニトロソ系ピベリジン誘導体	0.01	0.01	0.01		
無機フィラー	⑪ シリカ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ゲル分率 (%)	硬化条件：2000mJ/cm ²	52.9	38.9	54.7	72.3	77.1
ゲル分率 (%)	硬化条件：120℃ $\times$ 1時間	97.3	95.3	98.3	76.1	48.6
評価結果						
試験片1 接着強度 (MPa)		26.1	14.4	25.7	0.8	0.3
試験片2 接着強度 (MPa)		33.2	30.6	32.4	27	23.6

①国際公開2006/027982号記載の方法により合成

②国際公開2011/06190号記載の方法にて合成

③合成例1により合成

④合成例2により合成

⑤特許第4211942号記載の方法にて合成

⑥EX-201（ナガセケムテックス株式会社製）

⑦MDH（株式会社日本ファインケム製）

⑧KMP-594（信越化学工業株式会社製）

⑨サイラエース S-510（株式会社チッソ製）

⑩ポリストップ7300P（伯東株式会社製）

⑪X-24-9163（信越化学工業株式会社製）

[0047] 表1の結果より、実施例1～3の液晶シール剤は、紫外線と熱との併用による硬化の場合も、熱のみによる硬化の場合も非常に高い接着強度を有し、

従来にない優れた特性を有することが確認できた。したがって、本発明の液晶シール剤は、液晶表示セルの長期高信頼性を実現できることが言える。

産業上の利用可能性

[0048] 本発明の液晶シール剤は、高い接着強度を有するため、上下基板の剥離を引き起こさず長期信頼性に優れる液晶表示パネルを実現することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 光重合開始剤（a）及び熱ラジカル重合開始剤（b）を含有し、 $2000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射したときの硬化率が60%以下である液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項2] 120℃で1時間硬化させたときの硬化率が70%以上である請求項1に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項3] さらに（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）、エポキシ樹脂（d）、熱硬化剤（e）、及びゴム微粒子（f）を含有する請求項1又は2に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項4] 前記熱ラジカル重合開始剤（b）が、1, 2-ビス（トリメチルシロキシ）-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンである請求項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（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）がレゾルシンジグリシジルエーテルの（メタ）アクリルエステル化物である請求項3に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項6] 前記熱硬化剤（e）が有機酸ヒドラジド化合物である請求項3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（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（c）と前記エポキシ樹脂（d）との総和のうち70質量%以上が前記エポキシ樹脂（d）である請求項3、5、6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8] 前記光重合開始剤（a）を0.001～3質量%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] さらにシランカップリング剤（g）を含有する請求項1乃至8のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項10] さらにラジカル重合防止剤（h）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] 2枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に

形成された請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤からなる堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、その後紫外線及び／又は熱により前記液晶滴下工法用液晶シール剤を硬化する液晶表示セルの製造方法。

[請求項12] 請求項 1 乃至 10 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接着された液晶表示セル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08F4/00(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, C08F4/00, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-197654 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0077] to [0091]	1, 2, 8, 9, 11, 12
Y		3, 5, 6
A	(Family: none)	4, 7, 10
Y	WO 2011/61910 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 May 2011 (26.05.2011), paragraphs [0063] to [0066]	3, 5, 6
A	& CN 102612521 A & KR 10-2012-0085855 A	4, 7, 10

☐ 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 October, 2013 (10.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

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, C08F4/00(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, C08F4/00, 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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X	JP 2011-197654 A（積水化学工業株式会社）2011. 10. 06, 段落【0077】－【0091】	1, 2, 8, 9, 11, 12
Y	（ファミリーなし）	3, 5, 6
A		4, 7, 10
Y	WO 2011/61910 A1（日本化薬株式会社）2011. 05. 26, 段落【0063】－【0066】	3, 5, 6
A	& CN 102612521 A & KR 10-2012-0085855 A	4, 7, 10

☐ 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 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3293