

(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
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/010152 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) C08F 20/30 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08G 59/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070618
- (22) 国際出願日: 2015年7月17日(17.07.2015)
- (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 2014-147183 2014年7月17日(17.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内藤 伸彦(NAITOU, Nobuhiko); 〒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). 土方 大地(HIJIKATA, Daichi); 〒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). 山本 和義(YAMAMOTO, Kazuyoshi); 〒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). 小淵 香津美(OBUCHI, Kazumi); 〒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). 鏑本 麻衣(TSUBAMOTO, Mai); 〒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1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

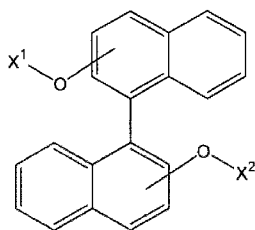
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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,

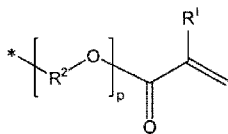
[続葉有]

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

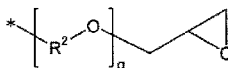
(54) 発明の名称: 液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セル



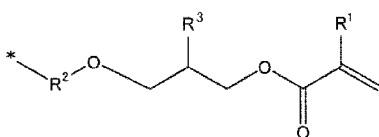
(1-1)



(1-a)



(1-b)



(1-c)

(57) Abstract: Provided is a liquid crystal sealing agent for liquid crystal dropping methods, which exhibits excellent application workability, low water vapor permeability and low water absorption, while having high T_g. A liquid crystal sealing agent for liquid crystal dropping methods, which contains (A) a compound represented by general formula (1-1) and (B) a radical polymerization initiator and/or (C) a thermal curing agent. In formula (1-a), each of X¹ and X² independently represents a group represented by one of general formulae (1-a) to (1-c), wherein R¹ represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1-4 carbon atoms, R² represents a hydrocarbon group having 1-5 carbon atoms, R³ represents a hydroxyl group or a substituent obtained by reacting a hydroxyl group with an acid anhydride, and each of p and q represents an average repetition number that is a number of 0-6.

(57) 要約: 液晶の液晶シール剤への、塗布作業性、低透湿性、低吸水性にも優れ、更に高いT_gを有する液晶滴下工法用液晶シール剤を提供

すること。(A) 下記一般式(1-1)で表される化合物と、(B) ラジカル重合開始剤及び/又は(C) 熱硬化剤とを含有する液晶滴下工法用液晶シール剤。式(1-a)中、X¹及びX²はそれぞれ独立して、下記一般式(1-a)乃至一般式(1-c)のいずれかを表す。R¹は水素原子または炭素数1から4の炭化水素基を表し、R²は炭素数1から5の炭化水素基を表し、R³は水酸基または水酸基に酸無水物を反応させた置換基を表し、p及びqは平均の繰返し数であり、0~6をそれぞれ表す。

WO 2016/010152 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セル

技術分野

[0001] 本発明は、液晶滴下工法に使用される液晶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、塗布作業性、また、特に水蒸気透過度と吸水率とに優れることから信頼性の高い液晶表示セルの製造を可能にする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、特許文献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、その後液晶シール剤を硬化する液晶表示セルの製造方法である。

[0003] 液晶滴下工法用液晶シール剤（以下、単に「液晶シール剤」又は「シール剤」と表記する場合もある）には、低い水蒸気透過度（以下、透湿度と表記する）と低吸水率が求められている。これは、液晶セルの信頼性、特に高温高湿下での液晶表示機能の長期耐久性向上にシール剤の透湿度が寄与するためである。現在、小型または中型液晶ディスプレイを中心として液晶材料にネガ型液晶を適用することと、酸化物半導体等の電力消費量の少ない半導体を使用した低電圧駆動とが技術トレンドであるが、ネガ型液晶はポジ型液晶と比較し一般的に耐湿性が弱いことが広く知られている。即ち、ネガ型液晶は高温高湿下での耐久性が低いことからシール剤の透湿度や吸水率の影響を受け易いと言える。さらに、低電圧駆動では液晶材料の抵抗値低下の許容値下限が従来よりも高くなり、より高い信頼性がシール剤に要求されている。

[0004] また、シール剤には、高いガラス転移点（以下、 T_g と表記する）が求められている。これは、加速試験条件：高温試験 80°C 、ヒートサイクル試験 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、高温高湿試験 $60^{\circ}\text{C} 90\% \text{RH}$ 、ヒートショック試験－

20℃×30分～60℃×30分、プレッシャークッカー試験120℃×2 atm、等において、T_gの低いシール剤は機械特性の変化により液晶セルの信頼性に影響を与えるからである。

[0005] これら課題を解決するため、様々な技術が提案されている。

特許文献3では、エポキシ樹脂、（メタ）アクリル樹脂、アクリル重合体を用いる高いT_gを有するシール剤が開示されている。しかし、透湿度に関する記載がなく、また、該技術で使用されているアクリル重合体は透湿度が高いため液晶セルの高い信頼性を得ることができない。

特許文献4では、透湿度の低いシール剤の技術が開示されているが、T_g、吸水率に関する記載がなく、T_gが低い、または吸水率の高いシール剤は、加速試験において時間の経過とともに表示ムラや応答速度の低下など液晶表示セルの機能障害が生ずる。

[0006] 以上述べたように、液晶シール剤の開発は非常に精力的に行われているにも拘わらず、高いT_gを有し、低透湿性、低吸水性に優れる液晶シール剤は未だ完成していない。液晶シール剤は、また、シール形状に影響する塗布作業性が良好であることが望ましい。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭63－179323号公報

特許文献2：特開平10－239694号公報

特許文献3：特開2013－76967号公報

特許文献4：特開2013－218168号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、液晶滴下工法に使用される液晶シール剤に関し、より詳細には高いT_gを有しながら、塗布作業性、低透湿性、低吸水性にも優れる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

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の骨格を持つ化合物を含有する液晶滴下工法用液晶シール剤が、塗布作業性、低透湿性、低吸水性に優れることを発見し、本発明に至ったものである。

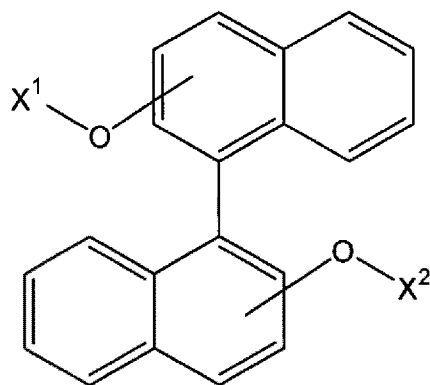
なお、本明細書中、「(メタ) アクリル」とは「アクリル及び／又はメタクリル」を意味し、「(メタ) アクリロイル基」とは「アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基」を意味し、「エポキシ (メタ) アクリレート」とは「エポキシアクリレート及び／又はエポキシメタクリレート」を意味する。

[0010] 即ち本発明は、次の１）～１２）に関するものである。

１）

(Ａ) 下記一般式（１－１）で表される化合物と、(Ｂ) ラジカル重合開始剤及び／又は (Ｃ) 熱硬化剤とを含有する液晶滴下工法用液晶シール剤。

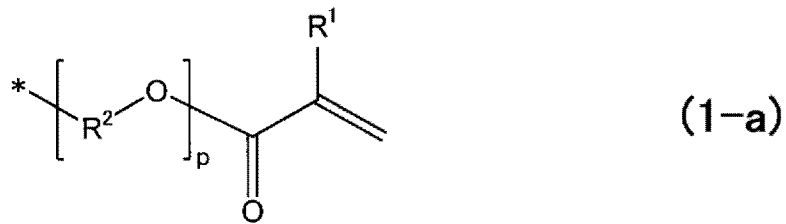
[化１]



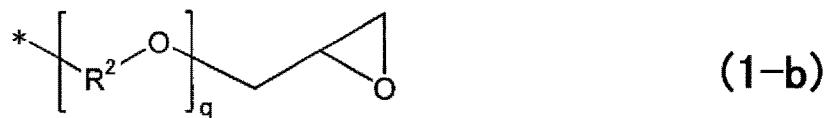
(1-1)

(式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、下記一般式（１－a）乃至一般式（１－c）のいずれかを表す。)

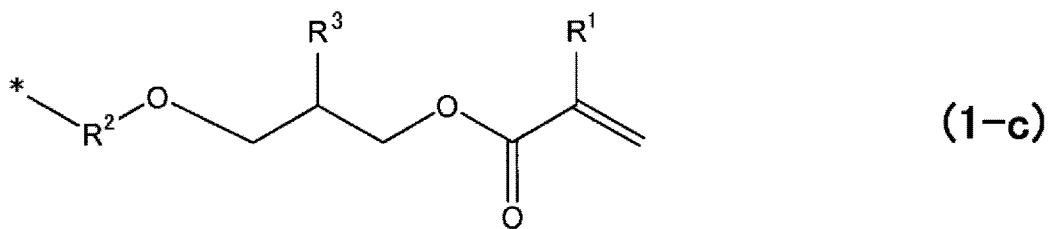
[化2]



[化3]



[化4]



(R¹は水素原子または炭素数1から4の炭化水素基を表し、R²は炭素数1から5の炭化水素基を表し、R³は水酸基または水酸基に酸無水物を反応させた置換基を表し、p及びqは平均の繰り返し数であり、0～6をそれぞれ表す。)

2)

上記一般式(1-a)乃至一般式(1-c)において、R²が炭素数2または3の炭化水素基である上記1)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

3)

さらに(D)上記成分(A)以外のエポキシ基を有する化合物(但し、脂環式エポキシ化合物を除く)を含有する上記1)または2)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

4)

さらに（E）フィラーを含有する上記１）乃至３）の何れか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

５）

上記成分（E）フィラーの平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以下である上記４）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

６）

上記成分（E）フィラーが、ウレタン微粒子、アクリル微粒子、シリコン微粒子、スチレン微粒子、及びスチレンオレフィン微粒子からなる群より選択される１または２以上のフィラーである上記４）または５）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

７）

粘弾性測定装置を使用し昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定したガラス転移温度（ T_g ）が 100°C 以上である上記１）乃至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。

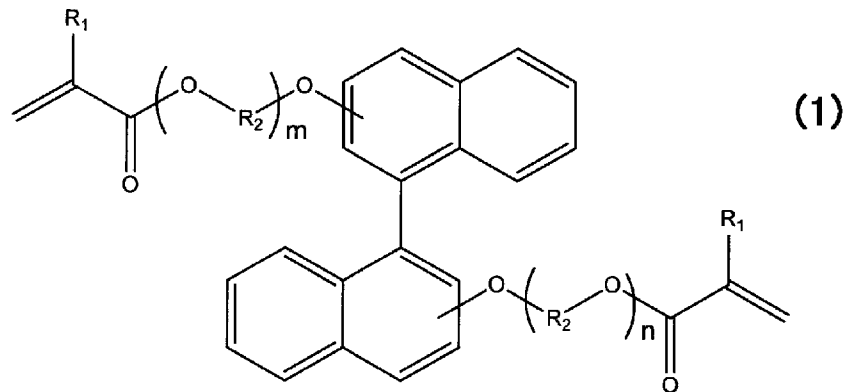
８）

60°C $90\%\text{RH}$ 条件下で測定した膜厚 $100\mu\text{m}$ の硬化膜の透湿度が $150\text{g}/\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{q}\cdot\text{day}$ 以下である上記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）

上記一般式（１－１）で表される化合物が、下記一般式（１）で表されるナフタレン骨格を有する（メタ）アクリル化合物である上記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。

[化5]



(式中、 R^1 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1から4の炭化水素基を表し、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数1から5の炭化水素基を表し、 m 及び n は平均の繰り返し数であり、 $m+n$ は0.4～1.2をそれぞれ表す。

)

10)

60℃90%RH条件下での24時間後の質量変化により算出した吸水率が1.3%以下である上記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)

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を硬化せしめて得られる硬化物でシールされた液晶表示セル。

12)

2枚の基板により構成される液晶表示セルの製造方法において、一方の基板に形成された上記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、その後、熱により硬化する液晶表示セルの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の液晶シール剤は、低透湿性、低吸水性において非常に優れる。また、高い T_g を有し、塗布作業性、低透湿性、低吸水性に優れる。更に、所望により、液晶の差込への耐性（差込耐性）を良好にし、液晶配向に影響す

る液晶汚染性を低くすることもできる。従って、この液晶シール材を用いた液晶表示セルは、長期信頼性の高いものである。すなわち本発明は、優れた液晶表示セルの製造を可能とするものである。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の液晶シール剤は、上記一般式（１－１）で表される化合物（成分Ａ）を含有するものである。上記一般式（１－１）において、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、下記一般式（１－ａ）乃至一般式（１－ｃ）のいずれかを表す。上記一般式（１－ａ）乃至一般式（１－ｃ）において、 R^1 は水素原子または炭素数１から４の炭化水素基を表し、 R^2 は炭素数１から５の炭化水素基を表し、 R^3 は水酸基または水酸基に酸無水物を反応させた置換基を表し、 p 及び q は平均の繰り返し数であり、０～６をそれぞれ表す。 p 及び q は繰り返し数の平均であるため、小数である場合もある。好ましくは０～２であり、さらに好ましくは０又は１である。
- [0013] 上記 R^1 は、好ましくは水素原子またはメチル基であり、更に好ましくは水素原子である。
- [0014] 上記 R^2 は、好ましくはエチレン基、 n －プロピレン基、 i －プロピレン基、 n －ブチレン基であり、更に好ましくはエチレン基（炭素数２の炭化水素基）、 n －プロピレン基（炭素数３の炭化水素基）である。
- [0015] 本明細書において、上記一般式（１－１）で表される化合物は、 X^1 及び X^2 がそれぞれ独立して上記一般式（１－ａ）を表す場合、「ナフタレン骨格を有する（メタ）アクリル化合物」ということがあり、上記一般式（１）で表される化合物であってもよい。
- [0016] 上記一般式（１）中、 m 及び n は、平均の繰り返し数であり、 $m+n$ は０、４～１２をそれぞれ表す。 m 及び n は繰り返し数の平均であるため、小数である場合もある。好ましくは０～２であり、さらに好ましくは０または１である。
- [0017] 本発明の液晶シール剤に含有されるナフタレン骨格を有する（メタ）アクリル化合物（成分（Ａ））における X^1 及び X^2 が上記一般式（１－ａ）を表す

場合)は、1, 1'-ビーナフトールとアルキレンオキサイドまたはアルキレンカーボネートとを反応させ、続いて、(メタ)アクリル酸と酸触媒存在下で脱水縮合反応させることにより得ることが好ましい。本発明において、1, 1'-ビーナフトールは、S & R CHIRAL CHEMICAL社等から入手可能である。1, 1'-ビーナフトールとアルキレンオキサイドとの反応においては、1モルの1, 1'-ビーナフトールに対して0.5～24モルのアルキレンオキサイドを反応させる。1, 1'-ビーナフトールとアルキレンカーボネートとの反応においては、1モルの1, 1'-ビーナフトールに対して2～5モルのアルキレンカーボネートを反応させる。アルキレンオキサイドまたはアルキレンカーボネートは1種類のを単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0018] アルキレンオキサイドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の(炭素数1～4)アルキレンオキサイドが挙げられる。また、アルキレンカーボネートの具体例としては、エチレンカーボネート(炭酸エチレン)、プロピレンカーボネート(炭酸プロピレン)、ブチレンカーボネート(炭酸ブチレン)等の(炭素数1～4)アルキレンカーボネートが挙げられる。

[0019] 1, 1'-ビーナフトールとアルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートとの反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒下、反応時間1～48時間、反応温度90℃～200℃の間で行なわれる。1, 1'-ビーナフトールとアルキレンオキサイドとの反応においては、反応混合物100質量%に対して0.01～5質量%のアルカリ触媒が用いられる。1, 1'-ビーナフトールとアルキレンカーボネートとの反応においては、1モルの1, 1'-ビーナフトールに対して0.01～0.5モルのアルカリ触媒が用いられる。

[0020] 1, 1'-ビーナフトールとアルキレンオキサイド又はアルキレンカーボネートとの反応物と(メタ)アクリル酸との脱水縮合反応において、(メタ)アクリル酸は1, 1'-ビーナフトール1モルに対して0.1～10モル

用いられる。脱水縮合反応における反応溶媒としては、反応において生成した水を留去することのできる共沸溶媒を用いることができる。ここでいう共沸溶媒とは60～130℃の沸点を有し、共沸処理後において、水と容易に分離できるものであり、特に、ベンゼン、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等の非反応性有機溶剤の1種又は2種以上を混合して使用するのが望ましい。

[0021] 脱水縮合反応における反応時間は1～24時間、反応温度は60～150℃の範囲でよいが、反応時間の短縮と重合防止の点から、75～120℃で行うのが好ましい。

[0022] 原料として用いる市販品の（メタ）アクリル酸には、既に

-メトキシフェノール等の重合禁止剤が添加されているのが普通であるが、反応時に改めて重合禁止剤を添加してもよい。そのような重合禁止剤の例としては、ヒドロキノン、*p*-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール、3-ヒドロキシチオフェノール、*p*-ベンゾキノン、2,5-ジヒドロキシ-*p*-ベンゾキノン、フェノチアジン等が挙げられる。その使用量は反応混合物に対し0.01～1質量%である。

[0023] 脱水縮合反応に使用される酸触媒は、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸等公知のものから任意に選択でき、その使用量は、（メタ）アクリル酸1モルに対して通常0.01～10モル%、好ましくは1～5モル%である。

[0024] 成分（A）のナフタレン骨格を有する（メタ）アクリル化合物の含有率は、液晶シール剤の総量中、5～70質量%が好ましく、20～50質量%が更に好ましい。

[0025] 本発明の液晶シール剤に含有されるナフタレン骨格を有するエポキシ化合物（成分（A）におけるX¹及びX²が上記一般式（1-b）を表す場合）は、1,1'-ビナフトールとエピハロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。該エポキシ化合物の具体的な製造方法例を以下に示す。

[0026] 成分（A）のナフタレン骨格を有するエポキシ化合物を得る反応において

、エピハロヒドリンとしては工業的に入手が容易なエピクロロヒドリンが好ましい。エピハロヒドリンの使用量は原料フェノール混合物の水酸基 1 モルに対し通常 1.5～4 モル、好ましくは 1.7～3.5 モル、より好ましくは 1.7～2.9 モル、特に好ましくは 1.75～2.75 モルである。上記原料フェノール混合物の使用量が、1.5 モル以上であれば反応時にゲル化が起きにくく製造が容易である。また、得られたエポキシ化合物の塗布作業性が良好である。一方、上記原料フェノール混合物の使用量が、4 モル以下であれば、所望の分子量分布を得られやすく、目的とする特性が得られやすい。

[0027] なお、エピハロヒドリンに対し、0.5～10 重量%のアルコキシグリシジルエーテルを添加すると、得られるエポキシ化合物の強靱性の向上が見られることから好ましい。ここで、アルキルグリシジルエーテルとしてはメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテルなど炭素数 1～5 のアルキルグリシジルエーテルが好ましい。

[0028] 上記反応において、アルカリ金属水酸化物を使用することができる。この使用により、例えば、上記反応を促進することができる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、固形物を利用してもよく、その水溶液を使用してもよいが、本発明においては特に、溶解性、ハンドリングの面からフレーク状に成型された固形物の使用が好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は原料フェノール混合物の水酸基 1 モルに対して通常 0.90～1.5 モルであり、好ましくは 0.95～1.25 モル、より好ましくは 0.99～1.15 モルである。

[0029] 反応を促進するためにテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩を触媒として添加してもかまわない。4 級アンモニウム塩の使用量としては原料フェノール混合物の水酸基 1 モルに対し通常 0.1～1.5 g であり、好ましくは 0.2～1.0 g である。

[0030] 本反応においては上記エピハロヒドリンに加え、非極性プロトン溶媒（ジ

メチルスルホキシド、ジオキサン、ジメチルイミダゾリジノン等) や、炭素数 1～5 のアルコールを併用することが好ましい。炭素数 1～5 のアルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類である。本発明においては特に色味の問題から炭素数 1～5 のアルコールの使用が好ましく、さらにはアルカリ金属水酸化物の溶解性の問題から炭素数のより小さいアルコールが好ましく、特にメタノールが好ましい。

非極性プロトン溶媒もしくは炭素数 1～5 のアルコールの使用量は、エピハロヒドリンの使用量に対し通常 2～50 重量%、好ましくは 4～25 重量%である。また、共沸脱水等の手法により、系内の水分をコントロールしながらエポキシ化を行ってもかまわない。

[0031] 反応温度は通常 30～90℃であり、好ましくは 35～80℃である。特に本発明においては、より高純度なエポキシ化のために 60℃以上が好ましく、還流条件に近い条件での反応が特に好ましい。反応時間は通常 0.5～10 時間であり、好ましくは 1～8 時間、特に好ましくは 1～3 時間である。反応時間が上記範囲内であれば反応が進みやすく、副生成物も発生しにくい。

[0032] これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下でエピハロヒドリンや溶媒等を除去する。また更に、加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ化合物とするために、回収したエポキシ化合物を炭素数 4～7 のケトン化合物（たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。）を溶剤として溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い、閉環を確実なものにすることもできる。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した原料フェノール混合物の水酸基 1 モルに対して通常 0.01～0.3 モル、好ましくは 0.05～0.2 モルである。反応温度は通常 50～120℃、反応時間は通常 0.5～2 時間である。

[0033] また、エピハロヒドリンとの反応においては、気中もしくは液中に窒素等

不活性ガスを吹き込みながら反応を行うことが好ましい。不活性ガスを吹き込むことにより、得られる樹脂に着色が生じることを抑制することができる。好ましくは酸素濃度が6%以下、特に好ましくは5%以下での反応が好ましく、不活性ガスの吹き込み量は反応容器（釜）の容積によっても異なるが、たとえば1 L～5 Lスケールの場合、0.5～10時間でその釜の容積を置換できる量の不活性ガスの吹き込みが好ましい。また釜の容積が大きくなった場合は、0.5～20時間で置換できる量にすることが好ましい。また、減圧により釜内のガスを不活性ガスに置換後、5～20時間で置換できる量にするという手法も用いることができる。

[0034] 反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に加熱減圧下溶剤を留去することにより、成分（A）のナフタレン骨格を有するエポキシ化合物が得られる。

[0035] このようにして得られた成分（A）のナフタレン骨格を有するエポキシ化合物は、高いガラス転移点を有し、差込耐性、低液晶汚染性、塗布作業性、低透湿性、低吸水性に非常に優れた樹脂となる。

[0036] 成分（A）のナフタレン骨格を有するエポキシ化合物の含有率は、液晶シール剤の総量中、5～30質量%が好ましく、8～20質量%が更に好ましい。

[0037] 本発明の液晶シール剤に含有されるナフタレン骨格を有するエポキシ（メタ）アクリレート化合物（成分（A）における X^1 及び X^2 が上記一般式（1-c）を表す場合）は、上記ナフタレン骨格を有するエポキシ化合物とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物とを反応することにより得られる。

[0038] 本発明に用いられる分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物は特に限定はしないが、入手の容易さや重合反応性を考慮しアクリル酸またはメタアクリル酸が好ましい。1, 1'-ビーナフトールエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との反応において、（メタ）アクリル酸は1, 1'-ビーナフトールエポキシ化合物1モルに対して0.1～10モル用いら

れる。

[0039] 上記一般式（1-c）において R^3 は水酸基が好ましいが、水酸基に酸無水物を反応させても良い。酸無水物としては二塩基性酸無水物が好ましく、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、3-メチルーテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無マレイン酸等が挙げられる。中でも好ましくは芳香環または脂環を有する化合物であり、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸が挙げられる。芳香環または脂環を有する化合物は低透湿、低吸水性、高T_gであることから優れた性能を持つ硬化物となる。

[0040] エポキシ化合物の（メタ）アクリレート化反応に使用できる重合禁止剤としては、ビニル化合物の重合禁止剤として公知の重合禁止剤でよく、フェノチアジン、メトキシフェノチアジン、ヒンダードアミン等のアミン類、フェノール、メトキシフェノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ジブチルヒドロキシトルエン、クレゾール等のフェノール類等が挙げられる。好ましくはフェノール類であり、さらに好ましくはメトキシフェノール、ジブチルヒドロキシトルエンである。これらの重合禁止剤は単独でも2種以上の併用でも良い。重合禁止剤使用量としては、用いる触媒により異なるが、エポキシ化合物100質量部に対して、0.001～10質量部が好ましく、0.01～1質量部がさらに好ましい。

[0041] エポキシ化合物の（メタ）アクリレート化反応に使用できる触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、イミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩等が挙げられる。これらの触媒は単独でも2種以上の併用でも良い。触媒使用量としては、用いる触媒により異なるが、エポキシ化合物100質量部に対して0.01～10質量部が好ま

しく、0.1～1質量部がさらに好ましい。

[0042] 当反応における反応溶媒としては非反応性有機溶剤が好ましく、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環類、MEK（2-ブタノン）、MIBK（4-メチル-2-ペンタノン）、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。これら反応溶媒は1種又は2種以上を混合して使用するのが望ましい。

[0043] 成分（A）のナフタレン骨格を有するエポキシ（メタ）アクリル化合物の含有率は、液晶シール剤の総量中、5～70質量%が好ましく、20～50質量%が更に好ましい。

[0044] 成分（B）ラジカル重合開始剤としては熱ラジカル重合開始剤と光ラジカル重合開始剤とが挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、併用して用いてもよい。

[0045] 熱ラジカル重合開始剤は、加熱によりラジカルを生じ、連鎖重合反応を開始させる化合物であれば特に限定されないが、有機過酸化物、アゾ化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アセトフェノン化合物、ベンゾピナコール等が挙げられ、ベンゾピナコールが好適に用いられる。例えば、有機過酸化物としては、カヤメック^{RTM}A、M、R、L、LH、SP-30C、パーカドックスCH-50L、BC-FF、カドックスB-40ES、パーカドックス14、トリゴノックス^{RTM}22-70E、23-C70、121、121-50E、121-LS50E、21-LS50E、42、42LS、カヤエステル^{RTM}P-70、TMPO-70、CND-C70、OO-50E、AN、カヤブチル^{RTM}B、パーカドックス16、カヤカルボン^{RTM}BIC-75、AIC-75（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、（日油株式会社製）など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（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。なお、本明細書中、上付きのRTMは登録商標を意味する。

また、本発明の液晶シール剤においては、熱ラジカル重合開始剤は単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0046] 熱ラジカル重合開始剤として、好ましいものは、分子内に酸素-酸素結合（ $-O-O-$ ）又は窒素-窒素結合（ $-N=N-$ ）を有さない熱ラジカル重合開始剤である。分子内に酸素-酸素結合（ $-O-O-$ ）や窒素-窒素結合（ $-N=N-$ ）を有さない熱ラジカル重合開始剤は、ラジカル発生時に多量の酸素や窒素が発生しないため、液晶シール剤中に気泡を残した状態で硬化することがなく、接着強度等の特性を低下させることがない。ベンゾピナコール系の熱ラジカル重合開始剤（ベンゾピナコールを化学的に修飾したものを含む）が特に好適である。具体的には、ベンゾピナコール、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ジエトキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ジフェノキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ジメトキシ-1,1,2,2-テトラ（4-メチルフェニル）エタン、1,2-ジフェノキシ-1,1,2,2-テトラ（4-メトキシフェニル）エタン、1,2-ビス（トリメチルシロキシ）-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ビス（トリエチルシロキシ）-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1,2-ビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-トリエチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-*t*-ブチルジメチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン等、が挙げられ、好ましくは1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-トリエチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1-ヒドロキシ-2-*t*-ブチルジメチルシロキシ-1,1,2,2-テトラフェニルエタン、1

, 2-ビス (トリメチルシロキシ) - 1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンであり、さらに好ましくは 1-ヒドロキシ-2-トリメチルシロキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン、1, 2-ビス (トリメチルシロキシ) - 1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンであり、特に好ましくは 1, 2-ビス (トリメチルシロキシ) - 1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンである。

[0047] 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することは、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することは、対応するベンゾピナコールと各種シリル化剤をピリジン等の塩基性触媒下で加熱させる方法により合成して得ることができる。シリル化剤としては、一般に知られているトリメチルシリル化剤であるトリメチルクロロシラン (TMCS)、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)、N, O-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA) やトリエチルシリル化剤としてトリエチルクロロシラン (TECS)、t-ブチルジメチルシリル化剤として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出来る。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 倍モル以上であれば反応効率がよく、反応時間が長くなることによる熱分解の促進を抑制することができる。5.0 倍モル以下であれば回収の際に分離しやすく、精製が容易である。

[0048] 熱ラジカル重合開始剤は粒径を細かくし、均一に分散することが好ましい。その平均粒径は、大きすぎると狭ギャップの液晶表示セル製造時に上下ガラス基板を貼り合わせる際のギャップ形成が上手くできない等の不良要因となるため、5 μm 以下が好ましく、より好ましくは 3 μm 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 μm 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。

[0049] 熱ラジカル重合開始剤の含有量としては、液晶シール剤の総量中、0.0001～10質量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.0005～5質量%であり、0.001～3質量%が特に好ましい。

[0050] 上記光ラジカル重合開始剤としては、光照射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、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]等のアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；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、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ジフェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド等のホスフィンオキサイド類、水酸基を有する光ラジカル重合開始剤と(メタ)アクリロイル基を有する化合物との反応物等を挙げることができる。好ましくは、アセトフェノン類であり、さらに好ましくは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 2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートとの反応物である。なお、本発明の液晶シール剤においては、光ラジカル重合開始剤は単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0051] 光ラジカル重合開始剤の含有量としては、液晶シール剤の総量中、0.0001～10質量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.0005～5質量%であり、0.001～3質量%が特に好ましい。

[0052] 成分（C）熱硬化剤としては、上記成分（B）ラジカル重合開始剤とは異なり、ラジカルを発生しない熱硬化剤を意味する。

[0053] 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事ができる。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あげることが出来る。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（１－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あげることができる。硬化反応性と潜在性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、イソフタル酸ジヒドラジドである。

[0054] 成分（Ｃ）熱硬化剤の含有率は、液晶シール剤の総量中、０．１～１０質量％が好ましく、１～５質量％が更に好ましい。

[0055] 本発明の液晶シール剤は（Ｄ）上記成分（Ａ）以外のエポキシ基を有する化合物（但し、脂環式エポキシ化合物を除く）を含有する場合が好ましい。当該（Ｄ）上記成分（Ａ）以外のエポキシ基を有する化合物としては、特に限定されないが、芳香環を有するエポキシ化合物が好ましい。

[0056] 芳香環を有するエポキシ化合物としては、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル等のフェニル骨格を有するエポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物等のノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＡジグリシジルエーテル等のビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＦジグリシジルエーテル等のビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールＳジグリシジルエーテル等のビスフェノールＳ型エポキシ化合物、ビスフェノールＥジグリシジルエーテル等のビスフェノールＥ型エポキシ化合物、エーテル結合を有するビスフェノールＯジグリシジルエーテル等のビスフェノールＯ型エポキシ化合物、フッ素原子を有するビスフェノールＡＦジグリシジルエーテル等のビ

スフェノール A F 型エポキシ化合物、脂環を有するビスフェノール Z ジグリシジルエーテル、ビスフェノール T M C ジグリシジルエーテル等のビスフェノール Z 型エポキシ化合物、ビスフェノール T M C 型エポキシ化合物、置換基に芳香族を有するビスフェノール A P ジグリシジルエーテル、ビスフェノール B P ジグリシジルエーテル、ビスフェノール P H ジグリシジルエーテル等のビスフェノール A P 型エポキシ化合物、ビスフェノール B P 型エポキシ化合物、ビスフェノール P H 型エポキシ化合物、1, 3-ビス(4'-グリシジロキシフェニル)アダマンタン、2, 2-ビス(4'-グリシジロキシフェニル)アダマンタン等のアダマンタン骨格を有するエポキシ化合物、ビスフェニルフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェニルフルオレンエタノールグリシジルエーテル等のフルオレン骨格を有するエポキシ化合物、グリシジロキシナフタレン、1, 6-ビス(2, 3-エポキシプロパン-1-イルオキシ)ナフタレン、ビナフタレンジグリシジルエーテル、ビナフタレンジグリシジルエーテル、ビナフトールエタノールジグリシジルエーテル等のナフタレン骨格を有するエポキシ化合物等が挙げられる。好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂であり、さらに好ましくはビスフェノール A 型エポキシ化合物、ビスフェノール E 型エポキシ化合物、ビスフェノール F 型エポキシ化合物、ビスフェノール O 型エポキシ化合物、ビスフェノール S 型エポキシ化合物である。

[0057] また、低液晶汚染性を向上させる目的で上記エポキシ化合物をアルキレンオキサイド変性したエポキシ化合物も好適に用いることができる。アルキレンオキサイド変性としてはエチレンオキサイド変性が特に好ましく、変性エポキシ化合物としては、エチレンオキサイド変性ビスフェノール S 型エポキシ化合物が好ましい。これは、アルキレンオキサイド変性することで液晶材料との S P 値（溶解パラメーター）に差が生じ液晶汚染を引き起こしにくくなるからである。

[0058] エポキシ基を有する化合物（D）の含有率は液晶シール剤の総量中、1～30質量%であることが好ましく、さらに好ましくは3～20質量%であり

、5～15質量％が特に好ましい。

[0059] 本発明の液晶シール剤は、(E) フィラーを含有する場合が好ましい。成分(E)としては特に限定されず、有機フィラー及び／または無機フィラーを用いることができる。

[0060] 有機フィラーとしては、例えばウレタン微粒子、アクリル微粒子、スチレン微粒子、スチレンオレフィン微粒子及びシリコン微粒子が挙げられる。なお、シリコン微粒子としてはKMP-594、KMP-597、KMP-598（信越化学工業株式会社製）、トレフィル^{RTM}E-5500、9701、EP-2001（東レダウコーニング株式会社製）が好ましく、ウレタン微粒子としてはJB-800T、HB-800BK（根上工業株式会社）、スチレン微粒子としてはラバロン^{RTM}T320C、T331C、SJ4400、SJ5400、SJ6400、SJ4300C、SJ5300C、SJ6300C（三菱化学株式会社製）が好ましく、スチレンオレフィン微粒子としてはセプトン^{RTM}SEPS2004、SEPS2063が好ましい。

[0061] これら有機フィラー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2種以上を用いてコアシェル構造としても良い。これらのうち、好ましくは、アクリル微粒子、シリコン微粒子である。

[0062] 上記アクリル微粒子を使用する場合、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、特に好ましくはコア層が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^{RTM}F-351としてアイカ工業株式会社から販売されている。

[0063] また、上記シリコン微粒子としては、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あげられる。また、複合シリコーンゴムとしては、上記シリコー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）を被覆したものがあげられる。これらの微粒子のうち、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ー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、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。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。本発明の液晶シール剤において、有機フィラーを使用する場合には、液晶シール剤の総量中、通常5～50質量%、好ましくは5～40質量%である。

[0064] 無機フィラーとしては、例えば溶融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは溶融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更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良い。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の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 μm 以下が適当であり、好ましくは2 μm 以下である。平均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。

[0065] 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には、液晶シール剤の総量中、通常5～50質量%、好ましくは5～40質量%である。無機フィラーの含有量が5質量%以上であれば、ガラス基板に対する接着強度に優れ、また耐湿信頼性も向上し、吸湿後の接着強度にも優れる。また、無機フィラーの含有量が50質量%以下であれば、つぶれやすく、液晶セルのギャップ形成が容易である。

[0066] 本発明で使用するフィラーとしては好ましくは有機フィラーであり、特に

好ましくはシリコン微粒子、コアシェル構造のアクリル微粒子である。平均粒子径としては $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ が特に好ましい。液晶材料の差し込み防止性能を向上させるためには、より粒径の大きいフィラーを使用することが好ましいが、平均粒径が $8 \mu\text{m}$ を超える有機フィラーは液晶セル製造時、上下ガラス基板の貼り合わせにおいてギャップに追従し変形するが、後工程でフィラーの貯蔵する反発力によりギャップ不良が発生しやすくなる。平均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。

[0067] 本発明の液晶シール剤はガラス転移温度 T_g が 100°C 以上であることが好ましい。液晶セルの加速試験下において機械的性質の変化が小さい方が信頼性に優れるからである。液晶セルの加速試験条件は次に挙げる条件が例示される。

高温試験： 80°C 、ヒートサイクル試験： $-20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 、高温高湿試験： $60^\circ\text{C} 90\% \text{RH}$ 、ヒートショック試験： $-20^\circ\text{C} \times 30 \text{分} \sim 60^\circ\text{C} \times 30 \text{分}$ 、プレッシャークッカー試験： $120^\circ\text{C} \times 2 \text{atm}$

[0068] T_g の測定方法としてはDSC（示差走査熱量測定）法、TMA（熱機械的分析）法、DMA（動的粘弾性測定）法が例示される。好ましくはDMA法であり、昇温速度が $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定時張力 $10 \sim 4000 \text{mN}$ の条件で測定して得られた $\tan \delta$ ピークトップの値を読み取った温度が T_g として使用される。本発明では、動的粘弾性測定装置（DMS-6000：（株）日立ハイテクサイエンス社製）の引っ張りモードにて周波数 10Hz 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定を行い、得られた損失係数 $\tan \delta$ のカーブにおいて最大値を取る点をその液晶シール剤固有の損失係数 $\tan \delta$ とし、その損失係数 $\tan \delta$ が最大値となる温度をガラス転移温度 T_g とする。

[0069] 本発明の液晶シール剤は $60^\circ\text{C} 90\% \text{RH}$ 条件下で測定した膜厚 $100 \mu\text{m}$ の硬化膜の透湿度が $150 \text{g}/\text{m} \cdot \text{sq} \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $90 \text{g}/\text{m} \cdot \text{sq} \cdot \text{day}$ 以下、さらに好ましくは 70

$g/m \cdot sq \cdot day$ 以下である。シール剤の透湿度は低いと液晶セルの信頼性が高くなりやすい。透湿度の高いシール剤は加速試験において時間の経過とともに大気中の水分を透過し表示ムラや応答速度の低下など液晶表示セルの駆動に影響を与えるためである。液晶セルの信頼性は、VHR（電圧保持率）や液晶セル駆動時の残像や表示ムラを見ることで確認することができる。透湿度は、JIS-K7129 A法規定の方法で測定できる *Systeme Illinois* 社製の透湿度測定装置 *Lysy L80-5000* を用い、 $60^{\circ}C$ の温度条件で測定することができる。

[0070] 液晶材料には $\Delta\epsilon$ （誘電率異方性）が正の値となるポジ型液晶材料と $\Delta\epsilon$ が負の値となるネガ型液晶材料とがあり、双方とも水分が侵入することで信頼性が低下することが知られているがネガ型液晶材料の方がより影響を受けることがわかっている。ネガ型液晶材料はポジ型液晶材料と比較し、吸水率が約3倍と高いためである。ネガ型液晶材料は、光配向膜ポリイミドとともに今後の液晶ディスプレイへの積極的な搭載が期待されている材料であり、液晶セル信頼性向上のためにシール剤の低透湿化は市場から強く要望されている性能である。

[0071] 透湿度の測定方法としては、感湿センサー（*Lysy*）法、カップ法、赤外センサー（*Moccon*）法が例示される。試料の作製や測定の簡便さから好ましくは感湿センサー法であり、測定条件は温度 $40^{\circ}C$ または $60^{\circ}C$ 、湿度 $90\%RH$ または $95\%RH$ にて使用される。試料は剥離フィルムで挟んだシール剤を卓上ラミネーターで延展し膜厚約 $100\mu m$ とし、光及び／または熱により硬化させ得られた硬化膜を使用する。

[0072] 本発明の液晶シール剤は、接着強度や耐湿性の向上を目的としてシランカップリング剤を添加することができる。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中、0.05～3質量%が好適である。

[0073] 本発明の液晶シール剤は、粘度、被着体との接着性、T_g、低液晶汚染性等を考慮して、成分(A)、成分(D)以外の反応性化合物を使用しても良い。具体的には、(メタ)アクリレートが挙げられ、該(メタ)アクリレートとしては、単官能(メタ)アクリレート、2官能(メタ)アクリレート、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、オキセタン化合物、脂環式エポキシ樹脂等である。

[0074] 単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート等のヘテロ環を有する(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エトキシ変性クレゾール(メタ)アクリレート、プロポキシ変性クレゾール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート(メタ)アクリレート、*o*-フェニルフェノール(メタ)アクリレート、*o*-フェ

ニルフェノールモノエトキシ（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェノールポリエトキシ（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノール（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノールモノエトキシ（メタ）アクリレート、*p*-フェニルフェノールポリエトキシ（メタ）アクリレート、*o*-フェニルベンジルアクリレート、*p*-フェニルベンジルアクリレート等の芳香環を有する（メタ）アクリレート、カルバゾール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、カルバゾール（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性カルバゾール（メタ）アクリレート等の複素環を有する（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、ナフチル（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、ナフチル（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ナフチル（メタ）アクリレート、ビナフトール（メタ）アクリレート、ビナフトール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、ビナフトール（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ビナフトール（メタ）アクリレート、ナフトール（メタ）アクリレート、ナフトール（ポリ）エトキシ（メタ）アクリレート、ナフトール（ポリ）プロポキシ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ナフトール（メタ）アクリレート等の縮合環を有する（メタ）アクリレート、イミド環構造を有するイミド（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル

(メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート等のアルキル基を有する (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等の多価アルコールの (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

[0075] 2つの官能基を有する (メタ) アクリレートモノマーとしては、ヒドロピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート等のヘテロ環を有する (メタ) アクリレート、(ポリ) エトキシ変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロポキシ変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エトキシ変性ビスフェノールFジ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロポキシ変性ビスフェノールFジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エトキシ変性ビスフェノールSジ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロポキシ変性ビスフェノールSジ (メタ) アクリレート、ヘキサヒドロフタル酸ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノキシ (ポリ) エトキシフルオレン等の芳香環を有する (メタ) アクリレート、ビフェニルジメタノールジ (メタ) アクリレート等の複素環を有する (メタ) アクリレート、ビナフトールジ (メタ) アクリレート、ビナフトール (ポリ) エトキシジ (メタ) アクリレート、ビナフトール (ポリ) プロポキシジ (メタ) アクリレート、(ポリ) カプロラクトン変性ビナフトールジ (メタ) アクリレート等の縮合環を有する (メタ) アクリレート、ビスフェノールフルオレンジ (メタ) アクリレート、ビスフェノキシメタノールフルオレンジ (メタ) アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ (メタ) アクリレート、ビスフェノキシカプロラクトンフルオレンジ (メタ) アクリレート等の多環芳香族を有する (メタ) アクリレート、ジアクリル化イソシアヌレート等のイソシアネートのアクリル化物、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジ

オールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の直鎖メチレン構造を有する（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンジ（メタ）アクリレート等の多価アルコールのジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0076] 多官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、（ポリ）カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート等のイソシアヌレート環を有する多官能（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロポキシ変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロポキシ変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロポキシ変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ポリペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（ポリ）エトキシ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロポキシ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの多官能（メタ）アクリレート、リン酸トリ（メタ）アクリレート等の含リンの多官能（メタ）アクリレート

、トリメチロールプロパンベンゾエート（メタ）アクリレート等の芳香族を有する多官能（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリシアクリロイロキシメチルコハク酸等の酸変性された多官能（メタ）アクリレート、シリコーンヘキサ（メタ）アクリレート等のシリコン骨格を有する多官能（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0077] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、ジオール化合物（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ビスフェノールAポリプロポキシジオール等）又はこれらジオール化合物と二塩基酸若しくはその無水物（例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸若しくはこれらの無水物）との反応物であるポリエステルジオールと、有機ポリイソシアネート（例えば、テトラメチ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、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状飽和炭化水素イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネート等の環状飽和炭化水素イソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネート、6-イソプロピ

ルー 1, 3-フェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート)を反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートを付加した反応物等が挙げられる。

[0078] ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、ジオール化合物と二塩基酸又はその無水物との反応物であるポリエステルジオールと、(メタ)アクリル酸との反応物等が挙げられる。

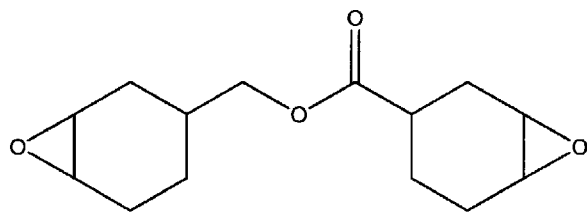
[0079] エポキシ(メタ)アクリレートとしては成分(D)で列挙したエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応物等が挙げられる。また、全てのエポキシ基と(メタ)アクリル酸が反応していなくとも良く、エポキシ基と(メタ)アクリレート基が1:9~9:1の部分エポキシアクリレートも好適に用いられる。

[0080] オキセタン化合物としては、環構造を有する化合物が好ましく、例えば、1, 4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、1, 4-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1, 3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、4, 4'-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2, 2'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル[4, 4'-ビス(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2, 7-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ナフタレン、4, 4'-ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メチル]チオジベンゼンチオエーテル酸等の芳香環を有するオキセタン化合物、3(4), 8(9)-ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]トリシクロ[5.2.1.2.6]デカン等の脂環を有するオキセタン化合物、C1C酸とオキセタンアルコールの反応物等のヘテロ環を有するオキセタン化合物が挙げられる。

[0081] 脂環式エポキシ樹脂としては、下記式(2)乃至式(18)で表される化

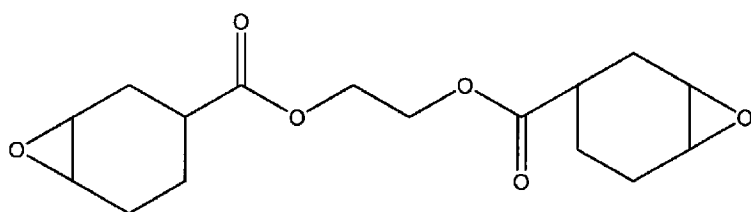
化合物等を挙げることができる。

[0082] [化6]



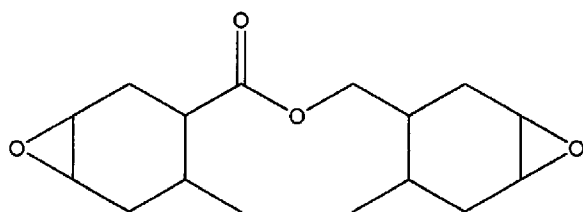
(2)

[0083] [化7]



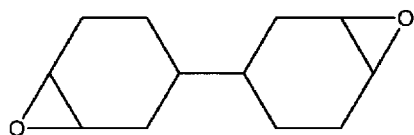
(3)

[0084] [化8]



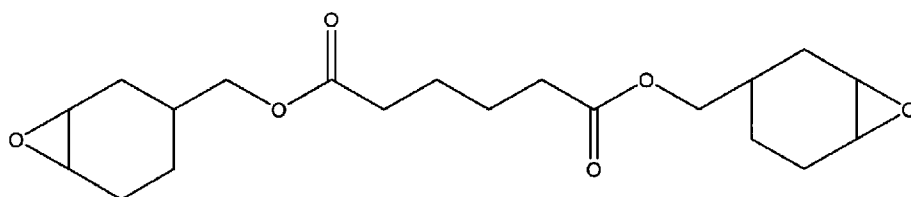
(4)

[0085] [化9]



(5)

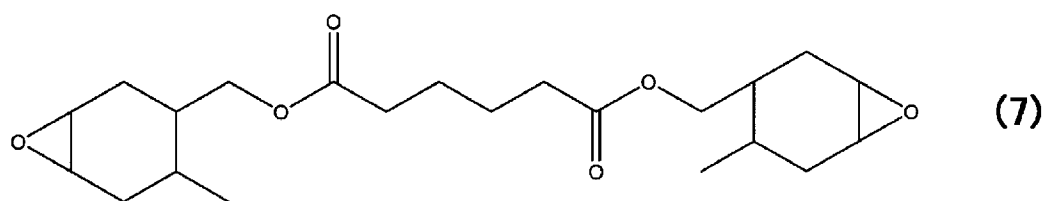
[0086] [化10]



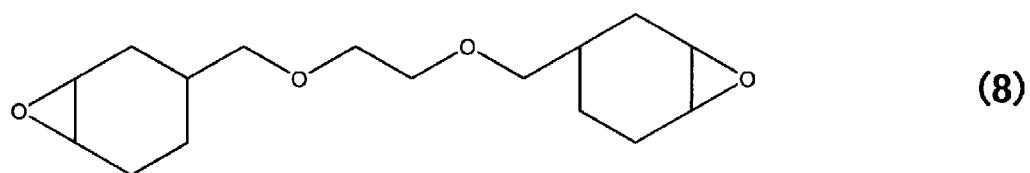
(6)

[0087]

[化11]



[0088] [化12]



[0089] [化13]



[0090] [化14]



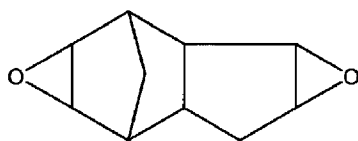
[0091] [化15]



[0092] [化16]

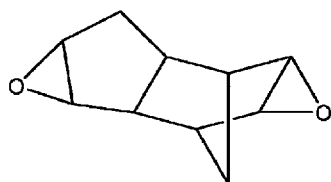


[0093] [化17]



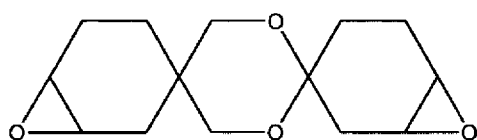
(13)

[0094] [化18]



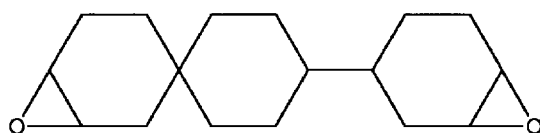
(14)

[0095] [化19]



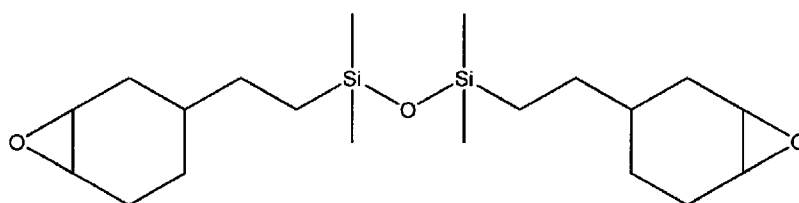
(15)

[0096] [化20]



(16)

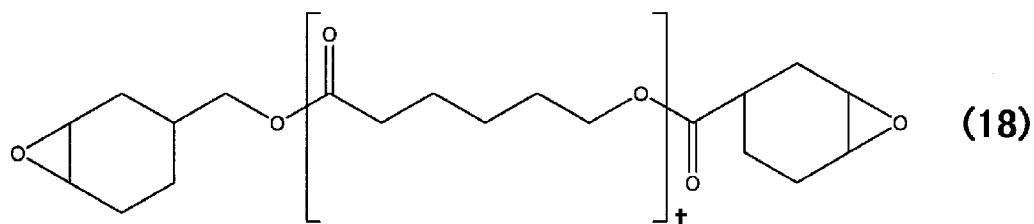
[0097] [化21]



(17)

[0098]

[化22]



(t は平均の繰り返し数であり 1 ～ 4 を表す。)

(t は平均の繰り返し数であり 1 ～ 4 を表す。)

[0099] 本願発明の液晶シール剤は上記成分以外にも、ラジカル重合防止剤、有機酸やイミダゾール化合物等の硬化促進剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、溶剤などの添加剤を配合することができる。

[0100] 上記ラジカル重合防止剤としては、光重合開始剤や熱ラジカル重合開始剤等から発生するラジカルと反応して重合を防止する化合物であれば特に限定されるものではなく、キノン系、ピペリジン系、ヒンダードフェノール系、ニトロソ系等を用いることができる。具体的には、ナフトキノン、2-ヒドロキシナフトキノン、2-メチルナフトキノン、2-メトキシナフトキノン、2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-メトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-フェノキシピペリジン-1-オキシル、ハイドロキノン、2-メチルハイドロキノン、2-メトキシハイドロキノン、パラベンゾキノン、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ- t -ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ- t -ブチルクレゾール、ステアaryl 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

ーメチルフェニル) 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、テトラキスー [メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-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-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -sec-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) トリオン、パラメトキシフェノール、4-メトキシ-1-ナフトール、チオジフェニルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンのアルミニウム塩、商品名アデカスタブルA-81、商品名アデカスタブルA-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、ヒドロキノ系、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、ヒドロキノ、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。

[0101] ラジカル重合防止剤は、成分(A) (メタ) アクリレートを合成する際に添加する方法や、成分(A) を他の反応性化合物 (例えば成分(D) 等) と加熱混合する際に溶解させる方法があるが、より有効な効果を得るためには成分(A) を他の反応性化合物と加熱混合する際に添加して、溶解させるほうが好ましい。成分(A) として、成分(A) における X^1 及び X^2 が上記一般式(1-a)を表す場合 (上記成分(A) (メタ) アクリレートを含む。) のみならず、上記一般式(1-b)又は上記一般式(1-c)を表す場合も同様である。

[0102] ラジカル重合防止剤の含有量としては本発明の液晶シール剤総量中、0.0001~1質量%が好ましく、0.001~0.5質量%が更に好ましく、0.01~0.2質量%が特に好ましい。

[0103] 上記硬化促進剤としては、有機酸やイミダゾール等を挙げることもできる。

有機酸としては、有機カルボン酸や有機リン酸等が挙げられるが、有機力

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

[0104] また、イミダゾール化合物としては、２－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－ウンデシルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－エチル－４－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン、２，４－ジアミノ－６（２’－メチルイミダゾール（１’））エチル－s－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２－メチルイミダゾールイソシアヌル酸の２：３付加物、２－フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、２－フェニル－３，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－ヒドロキシメチル－５－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニル－３，５－ジシアノエトキシメチルイミダゾール等が挙げられる。

[0105] 本発明の液晶シール剤において、硬化促進剤を使用する場合には、液晶シール剤の総量中、通常０．１～１０質量％、好ましくは１～５質量％である。

[0106] 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、成分（A）に、必要に応じ、成分（C）を加熱混合し、室温まで冷却後、成分（B）、成分（D）、及び成分（E）、必要に応じ、ラジカル重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、及び溶剤等を添加し、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。

[0107] 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ー（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、または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0.5～2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あげられる。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。スペーサーの添加によりシール剤と基板との接着強度の向上、液晶リーク性の向上、液晶汚染性の向上等が期待できるため、その添加量は発現する物性を鑑みて調整することが望ましい。

[0108] 本発明の液晶シール剤は、液晶の差込への耐性が非常に良好であり、液晶

滴下工法における基板の貼り合せ工程、加熱工程においても液晶が差し込んだり、シールが決壊したりする現象をおこさない。従って、安定した液晶表示セルの作成が可能である。また、硬化性樹脂が架橋される速度が速いため、構成成分の液晶への溶出も極めて少なく、液晶表示セルの表示不良を低減することが可能である。また、塗布作業性にも優れるため、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、特に低透湿度、低吸水性、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

[0109] 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。

[0110] [合成例 1 : 1, 1'-ビ-2-ナフトールポリエトキシアクリレート of 合成]

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、1, 1'-ビ-2-ナフトールを 286.3 g (1.0 mol)、炭酸エチレンを 264.2 g (3.0 mol)、炭酸カリウムを 41.5 g (0.3 mol)、トルエン 2000 ml を仕込み、110℃で12時間反応させた。

反応後、得られた反応液を水洗、1% NaOH 水溶液で洗浄し、次いで洗浄水が中性になるまで水洗を行った。水洗後の溶液をロータリーエバポレーターにて減圧下に溶媒を留去し、1, 1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキサイド 2 mol 反応物 300.0 g を得た。

続いて、攪拌装置、還流管、温度計、及び水分離機をつけたフラスコ中に、1, 1'-ビ-2-ナフトールのエチレンオキサイド 2 mol 反応物 187.2 g (0.5 mol)、アクリル酸 86.5 g (2.4 mol)、パラ

トルエンスルホン酸 0.95 g、ハイドロキノン 0.87 g、トルエン 917.4 g、シクロヘキサン 393.2 g 仕込み、反応温度 95～105℃で生成水を溶媒と共沸留去しながら反応させた。反応後、25% NaOH 水溶液で中和した後、15 質量% 食塩水 200 g で 3 回洗浄し、溶媒を減圧留去後、ビナフトールポリエトキシジアクリレートを得た。

[0111] [合成例 2：1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンの合成]

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、市販ベンゾピナコール(東京化成工業株式会社製) 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。沈殿した生成物をろ別分離した後十分に水洗した。次いで得られた生成物をアセトンに溶解し、水を加えて再結晶させ、精製した。目的の 1, 2-ビス(トリメチルシロキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンを 105.6 部(収率 88.3%)得た。

HPLC (高速液体クロマトグラフィー)で分析した結果、純度は 99.0% (面積百分率)であった。

[0112] [合成例 3：アクリル化レゾルシンジグリシジルエーテルの合成]

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、レゾルシンジグリシジルエーテル 181.2 g (製品名：デナコール EX-201、ナガセケムテックス株式会社製)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、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（アクリル化レゾルシンジグリシジルエーテル）253 gを得た。

[0113] [合成例4：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]

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂282.5 g（製品名：エポトートYD-8125、新日鐵住金化学株式会社製）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、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）395 gを得た。

[0114] [合成例5：4, 4'-EO変性ビスフェノールS型エポキシ樹脂の合成]

攪拌装置、還流管、温度計をつけたフラスコ中に、4, 4'-ビス（2-ヒドロキシエチルオキシ）ジフェニルスルホン（日華化学製；商品名SEO-2、融点183℃、純度99.5%）169部、エピクロルヒドリン370部、ジメチルスルホキシド185部、テトラメチルアンモニウムクロライド5部を加え攪拌下で溶解し、50℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム60部を100分かけて分割添加した後、更に50℃で3時間反応を行った。反応終了後水400部を加えて水洗を行った。油層からロータリーエバポレーターを用いて130℃で減圧下、過剰のエピクロルヒドリンなどを留去した。残留物にメチルイソブチルケトン450部を加え溶解し、70℃にまで昇温した。攪拌下で30%の水酸化ナトリウム水溶液10部を加え、1時間反応を行った後、水洗を3回行い、ロータリーエバポレーターを用いて180℃で減圧下メチルイソブチルケトン留去し、上記一般式（6）で表される液状エポキシ樹脂A212部を得た。得られたエポキ

シ樹脂のエポキシ当量は 238 g/eq 、 25°C における粘度は $11340 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0115] [合成例6：1, 1'-ビナフトールのエポキシ化物]

温度計、冷却官、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら1, 1-Bi-2-Naphthol (BINOL) 143 g 、エピクロルヒドリン 370 g 、メタノール 74 g を仕込み溶解させた。更に 70°C に加熱しフレーク状水酸化ナトリウム 44 g を90分かけて分割添加し、その後、更に 70°C で60分間反応させた。反応終了後、水 200 g で二回洗浄を行い生成した塩などを除去した後、加熱減圧下 ($\sim 70^\circ\text{C}$ 、 $-0.08 \text{ MPa} \sim -0.09 \text{ MPa}$)、攪拌しながら、3時間で、過剰のエピクロルヒドリン等を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 400 g を加え溶解し、 70°C にまで昇温した。攪拌下で10質量%の水酸化ナトリウム水溶液 13 g を加え、1時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで水洗を行った。水洗後の溶液をロータリーエバポレーターによる減圧下、メチルイソブチルケトン等を留去し、目的とするエポキシ化合物 189 g を得た。得られたエポキシ化合物はエポキシ当量が 223 g/eq で、常温で固形であった。

[0116] [合成例7：1, 1'-ビナフトールエポキシアクリレート]

攪拌装置、還流管をつけた1 Lフラスコ中に、希釈溶剤としてトルエンを 75.9 g 、

合成例6で得られたエポキシ化合物を 133.8 g (0.6 eq.)、重合禁止剤として、熱重合禁止剤である2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを 0.53 g 、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物としてアクリル酸を 43.3 g (0.6 eq.)、反応触媒としてトリフェニルホスフィン 0.53 g 仕込み、 98°C で24時間反応させ、酸価を測定したところ $1.7 \text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ であったので、反応を終了とした。この工程により70重量%の樹脂溶液を得た。

次いで、この溶液にトルエン 250 g を加え、水 100 g で3回洗浄し、

有機層を減圧濃縮して、淡黄色樹脂状の化合物（1，1-Bi-2-Naphtholのエポキシアクリレート）を168.2g得た。

[0117] 以下の実施例に示すような組成にて本発明の液晶滴下工法用シール剤及び硬化物を得た。また、樹脂組成物及び硬化膜についての評価方法及び評価基準は以下の通り行った。

[0118] [透湿度]

PETセパレーター（リンテック（株）製PET38AL-5）上にシール剤を滴下し、同じPETセパレーターを被せ卓上ラミネーターを使用しシール剤を延展、膜厚を100 μ mに調整し、120℃1hrの加温にて硬化させ試験片を作製した。得られた試験片をLysy水蒸気透過度計L80-5000（Systech Illinois社製）、60℃×90%RH条件下で24時間放置し、透湿度を測定した。

[0119] [吸水率]

上記試料と同様の方法で試験片を作製し、横20mm、縦50mmに硬化膜を裁断し高温高湿器60℃90%RH条件下で24時間後の質量変化を確認、吸水率を算出した。

$$\text{吸水率} = (\text{吸水後質量} - \text{吸水前質量}) / \text{吸水前質量}$$

[0120] [ガラス転移点 T_g]

上記試料と同様の方法で試験片を作製しT_g点を粘弾性測定システムEXSTAR DMS-6000（（株）日立ハイテクサイエンス製）、引張モード、周波数1Hz、昇温速度2℃/minにて測定した。tan δ ピークトップをT_gとした。

[0121] [評価用液晶セルの作成]

実施例1～10及び比較例1、2の液晶シール剤各100gにスパーサーとして5 μ mのグラスファイバー1gを添加して混合攪拌脱泡を行い、シリンジに充填する。ITO透明電極付きガラス基板に配向膜液（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（SHOTMASTER300：武蔵エンジニアリング株式会社製）を使って、シールパターン及びダミーシールパターンの塗布を行い、次いで液晶（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ガラス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 $5\mu\text{m}$ ）を散布、熱固着し、真空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。その後、大気開放してギャップ形成した後、 120°C オーブンに投入して1時間加熱硬化させ評価用液晶テストセルを作成した。

[0122] 作成した評価用液晶セルのシール形状及び液晶配向乱れを偏光顕微鏡にて観察した結果を表1及び表2に示す。また、作成した液晶セルのギャップは、液晶特性評価装置（OMS-NK3：中央精機株式会社製）を用いて測定した結果を表1及び表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。

なお、シール形状は、塗布作業性に関する評価であり、液晶配向の評価は液晶汚染性に関する評価である。また液晶セルギャップは、差込耐性について確認することもできる。

[0123] [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。

[0124] [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 $5.5\mu\text{m}$ 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。

[0125] [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。

[0126] [実施例 1 ～ 10]

表 1 又は表 2 に示す量の成分 (A)、(B) 等を用い、液晶シール剤の製造を行った。製造方法は以下に示す通りである。なお、(E) フィラーに用いる X-24-9163A の平均粒子径は、 $0.11\ \mu\text{m}$ である。

まず、成分 (A)、成分 (D)、アクリレートモノマーを加熱混合し、室温まで冷却後、成分 (B) ラジカル発生剤、成分 (C) 熱硬化剤、成分 (E) フィラー、シランカップリング剤、重合禁止剤、硬化促進剤を添加し、3 本ロールによって混練し、金属メッシュ (635 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した。

[0127] [比較例 1]

表 1 に示す量の成分 (B) 等を用い、液晶シール剤の製造を行った。製造方法は以下に示す通りである。

まず、合成例 3 で得られた化合物と成分 (D) としてエポキシ樹脂とアクリレートモノマーとを加熱混合し、室温まで冷却後、成分 (B) ラジカル発生剤、成分 (C) 熱硬化剤、成分 (E) フィラー、シランカップリング剤、重合禁止剤、硬化促進剤を添加し、3 本ロールによって混練し、金属メッシュ (635 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した。

[0128] [比較例 2]

表 1 に示す量の成分 (B) 等を用い、液晶シール剤の製造を行った。製造方法は以下に示す通りである。

まず、合成例 4 で得られた化合物と成分 (D) としてエポキシ樹脂とアク

リレートモノマーとを加熱混合し、室温まで冷却後、成分（Ｂ）ラジカル発生剤、成分（Ｃ）熱硬化剤、成分（Ｅ）フィラー、シランカップリング剤、重合禁止剤、硬化促進剤を添加し、３本ロールによって混練し、金属メッシュ（６３５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した。

[0129] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
成分A	合成例1	12	12	12	12	12	12		
成分B	合成例2	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
成分C	HCIC	1.28	0.94	1.12	0.74	1.26		0.94	0.94
	IDH						0.86		
成分D	YD-8125	3					3		
	合成例5		3					3	3
	YX-4000			3					
	オグソールEG-200				3				
	EP-4088L					3			
成分E	F-351	2.12	2.08	2.10	2.06	2.12	2.08	2.18	2.18
	X-24-9163A	2.12	2.08	2.10	2.06	2.12	2.08	2.18	2.18
その他成分	合成例3							12	
	合成例4								12
	KAYARAD DPCA-60	4	4	4	4	4	4	4	4
	サイラエースS-510	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ポリストップ7300P	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	CIC酸	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
透湿度	g/m ²	50	58	48	50	60	49	96	105
吸水率	%	0.96	0.87	0.80	0.46	0.90	0.36	1.73	1.51
Tg	°C	108	119	113	114	121	109	104	110
シール形状		○	○	○	○	○	○	△	△
液晶セルギャップ		○	○	○	○	○	○	○	○
液晶配向		○	○	○	○	○	○	○	○

YD-8125 : 新日鉄住金化学(株)製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂
 YX-4000 : 三菱化学(株)製 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビス(グリシジルオキシ)-1, 1'-ビフェニル
 オグソールEG-200 : 大阪ガスケミカル(株)製 ビスフェニルフルオレンエタノールジグリシジルエーテル
 EP-4088L : (株)ADEKA製 トリシクロデカンジメタノールジグリシジルエーテル
 HCIC : (株)日本ファインケム製 1, 3, 5-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
 IDH : (株)日本ファインケム製 イソフタル酸ジヒドラジド
 F-351 : アイカ工業(株)製 コアシェル構造アクリル微粒子
 X-24-9163A : 信越化学工業(株)製 球状シリカ
 KAYARAD DPCA-60 : 日本化薬(株)製 ポリカプロラクトン変性ペンタエリスリトールペンタアクリレートと
 ポリカプロラクトン変性ペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物
 サイラエースS-510 : JNC(株)製 3-グリシドキシプロピルトリメキシシラン
 ポリストップ7300P : 伯東(株)製 重合禁止剤
 CIC酸 : 1, 3, 5-トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート

[0130]

[表2]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
成分A	合成例7	12	12		
	合成例6			3	3
成分B	合成例2	0.40	0.40	0.40	0.40
成分C	HCIC	0.94	1.26	0.74	0.74
	IDH				
成分D	YD-8125	3			
	合成例5				
	EP-4088L		3		
成分E	F-351	2.08	2.12	1.80	1.80
	X-24-9163A	2.08	2.12	1.80	1.80
その他成分	合成例3			12	
	合成例4				12
	KAYARAD DPCA-60	4	4	4	4
	サイラエースS-510	0.05	0.05	0.05	0.05
	ポリストップ7300P	0.02	0.02	0.02	0.02
	CIC酸	0.50	0.50	0.50	0.50
透湿度	g/m ²	52	59	63	64
吸水率	%	1.21	1.14	1.28	1.11
Tg	°C	106	118	113	118
シール形状		○	○	○	○
液晶セルギャップ		○	○	○	○
液晶配向		○	○	○	○

[0131] 表1及び表2に示されるように、実施例1～10の液晶シール剤は差込耐性が十分でありながら、塗布作業性に優れ、液晶汚染性が低く、高いTgを有し、透湿度と吸水率とに優れたシール剤であることが確認された。

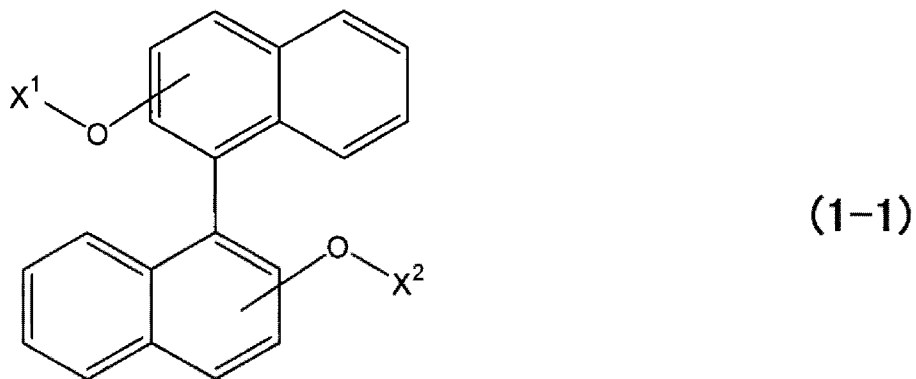
産業上の利用可能性

[0132] 本発明の液晶滴下工法用液晶シール剤は、ディスペンスやスクリーン印刷といった塗布作業性に優れ、所望により、差込耐性を良好にし、また、液晶汚染性を低くすることもできる。更に、低透湿度や低吸水性に優れる液晶滴下工法用液晶シール剤であるため、長期信頼性に優れる液晶表示セルを容易に製造することができるものである。

請求の範囲

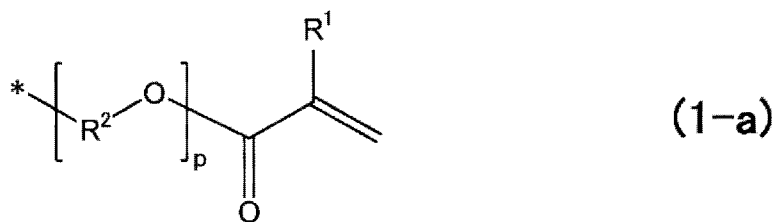
[請求項1] (A) 下記一般式(1-1)で表される化合物と、(B) ラジカル重合開始剤及び／又は(C) 熱硬化剤とを含有する液晶滴下工法用液晶シール剤。

[化1]

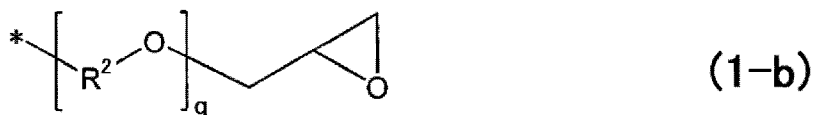


(式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立して、下記一般式(1-a)乃至一般式(1-c)のいずれかを表す。)

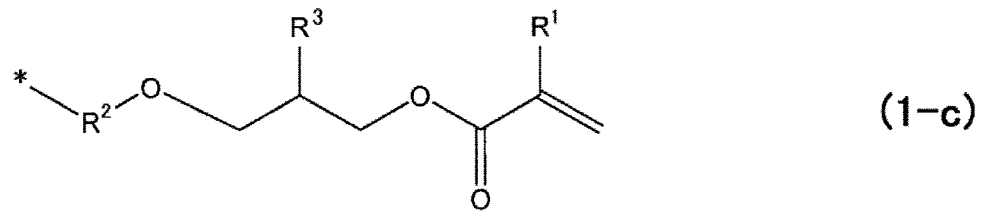
[化2]



[化3]



[化4]



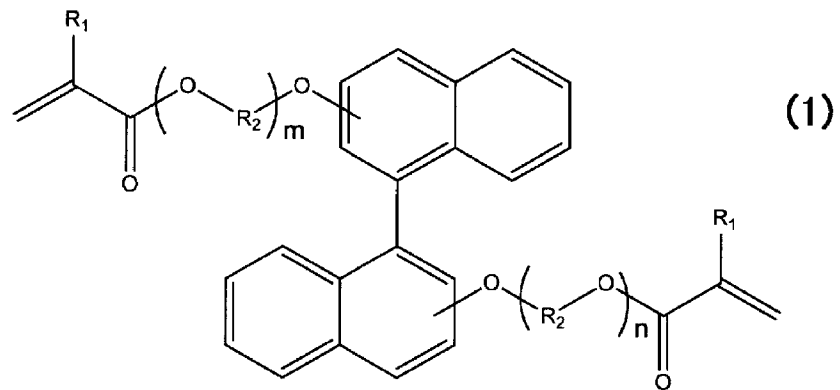
(R^1 は水素原子または炭素数1から4の炭化水素基を表し、 R^2 は炭素数1から5の炭化水素基を表し、 R^3 は水酸基または水酸基に酸無水物を反応させた置換基を表し、 p 及び q は平均の繰返し数であり、0～6をそれぞれ表す。)

- [請求項2] 前記一般式(1-b)乃至一般式(1-c)において、 R^2 が炭素数2または3の炭化水素基である請求項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(D)前記成分(A)以外のエポキシ基を有する化合物(但し、脂環式エポキシ化合物を除く)を含有する請求項1または2に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項4] さらに(E)フィラーを含有する請求項1乃至3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5] 前記成分(E)フィラーの平均粒子径が $8\mu\text{m}$ 以下である請求項4に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項6] 前記成分(E)フィラーが、ウレタン微粒子、アクリル微粒子、シリコン微粒子、スチレン微粒子、及びスチレンオレフィン微粒子からなる群より選択される1または2以上のフィラーである請求項4または5に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項7] 粘弾性測定装置を使用し昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したガラス転移温度(T_g)が 100°C 以上である請求項1乃至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] 60°C $90\% \text{RH}$ 条件下で測定した膜厚 $100\mu\text{m}$ の硬化膜の透湿度が $150\text{g}/\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{q}\cdot\text{day}$ 以下である請求項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] 前記一般式（１－１）で表される化合物が、下記一般式（１）で表されるナフタレン骨格を有する（メタ）アクリル化合物である請求項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。

[化5]



（式中、 R^1 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数１から４の炭化水素基を表し、 R^2 はそれぞれ独立して、炭素数１から５の炭化水素基を表し、 m 及び n は平均の繰返し数であり、 $m+n$ は０．４～１．２をそれぞれ表す。）

[請求項10] 60℃90％RH条件下での24時間後の質量変化について（吸水後質量－吸水前質量）／吸水前質量により表される吸水率が１．３％以下である請求項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] 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を硬化せしめて得られる硬化物でシールされた液晶表示セル。

[請求項12] ２枚の基板により構成される液晶表示セルの製造方法において、一方の基板に形成された請求項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、その後、熱により硬化する液晶表示セルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C08G59/18(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, C08F20/30, C08G59/18

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-90216 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0161] to [0179] (Family: none)	1-12
A	JP 2010-24417 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0042] to [0068] (Family: none)	1-12
A	WO 2014/73600 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 May 2014 (15.05.2014), paragraphs [0081] to [0112] & CN 104769000 A & TW 201439188 A	1-12

☒ 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
27 August 2015 (27.08.15)

Date of mailing of the international search report
08 September 2015 (08.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/189124 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 November 2014 (27.11.2014), paragraphs [0118] to [0132] & TW 201510044 A	1-12

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, C08F20/30(2006.01)i, C08G59/18(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, C08F20/30, C08G59/18

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/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
A	JP 2010-90216 A（日立化成工業株式会社）2010.04.22, 【0 1 6 1】 ～【0 1 7 9】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2010-24417 A（住友ベークライト株式会社）2010.02.04, 【0 0 4 2】～【0 0 6 8】（ファミリーなし）	1-12
A	WO 2014/73600 A1（日本化薬株式会社）2014.05.15, 【0 0 8 1】 ～【0 1 1 2】 & CN 104769000 A & TW 201439188 A	1-12

☒ 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 7 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 9 . 2 0 1 5

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）

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

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
P, A	WO 2014/189124 A1 (日本化薬株式会社) 2014. 11. 27, 【0118】 ～【0132】 & TW 201510044 A	1-12