

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年1月10日 (10.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/004455 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/062699
- (22) 国際出願日: 2007年6月25日 (25.06.2007)
- (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2006-185558 2006年7月5日 (05.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅野 豊文 (ASANO, Toyohumi) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見1-11-2 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 木田 昌博 (KIDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 並木 務 (NAMIKI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 落直之 (OCHI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 太田 英之 (OTA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 今泉 雅裕 (IMAIZUMI, Masahiro) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12
- 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 平野 雅浩 (HIRANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 川口 義雄, 外(KAWAGUCHI, Yoshio et al.); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町7番1号 上智紀尾井坂ビル 川口国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

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

(54) 発明の名称: 液晶シール剤およびそれを用いた液晶表示セル

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a liquid crystal sealing agent which shows excellent curability at low temperatures, is less likely to contaminate a liquid crystal, and has a long pot-life, good coating workability on a substrate, good laminating property, and good adhesion strength, and also provide a liquid crystal sealing agent which is useful in the one drop fill of a thermocurable liquid crystal. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A liquid crystal sealing agent comprising (a) a dihydrazide compound, (b) one or more members selected from an epoxy resin, a (meth)acrylated epoxy resin and a partially (meth)acrylated epoxy resin as a curable resin component, and (c) a polycarboxylic acid as a curing-accelerating agent.

(57) 要約: 【課題】第一に低温硬化性に優れ、同時に低液晶汚染性でポットライフが長く、良好な基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度を有する液晶シール剤を提供すること。第二に熱硬化液晶滴下工法に有効な液晶シール剤を提供すること。【解決手段】(a) ジヒドラジド化合物、(b) 硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂及び部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂から選択される1種もしくは2種以上、及び硬化促進剤として(c) 多価カルボン酸を含有することを特徴とする液晶シール剤。

WO 2008/004455 A1

明 細 書

液晶シール剤およ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] 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普及している。液晶滴下工法においては、一方の基板に形成された液晶シール剤の堰の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることで液晶が封止された液晶表示セルが製造される。しかし、液晶滴下工法においては未硬化の液晶シール剤と液晶が直接接触するため、液晶シール剤の成分が液晶に溶出して液晶の表示領域を汚染してしまう問題を本質的に有しており、液晶表示セルの信頼性向上の観点からより汚染性の低い液晶シール剤が求められている。
- [0003] 液晶滴下工法において、液晶シール剤の硬化方法として、熱硬化法、光硬化法、光熱硬化併用法の3つの方法が考えられている。熱硬化法では加熱時にシール剤が低粘度となるためシール形状が保持され難いことや、未硬化の液晶シール剤と液晶が熱時に接触するために液晶が汚染され易いという問題がある。
- [0004] 一方、光硬化法に用いられる液晶シール剤としては、光重合開始剤の種類によりカチオン重合型とラジカル重合型の2種類が挙げられる。カチオン重合型の液晶シール剤は、光硬化の際発生するカチオン成分が液晶を汚染して液晶の比抵抗を低下させるため信頼性に劣るという欠点がある。又、ラジカル重合型の液晶シール剤については光硬化時の硬化収縮が大きいために、接着強度が十分でないという問題がある。更に、カチオン重合型とラジカル重合型の両方の光硬化法に関わる問題点として、液晶表示セルのアレイ基板のメタル配線部分やカラーフィルター基板のブラックマトリックス部分により液晶シール剤に光が当たらない遮光部分が生じるため、遮光部

分が未硬化になるという問題が生じる。

[0005] このように熱硬化法、光硬化法はそれぞれに問題点を抱えており、現実には光熱硬化併用法が実用的な硬化系として普及している。光熱硬化併用法は、基板に挟まれた液晶シール剤を光照射により一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする(特許文献1参照)。熱硬化を行うメリットとしては接着強度、耐湿信頼性が著しく向上すること、遮光部分があっても熱硬化で硬化可能であること等が挙げられる。光熱硬化併用法に用いる液晶シール剤に要求される特性としては、光照射前後、加熱硬化前後の各工程において液晶シール剤が液晶を汚染しないことが重要である。また作業性の観点からは、室温下における使用時の粘度変化が少なく、可使用時間が良好であることが望まれる一方で、封入される液晶の特性、及びコストの観点から、一般に130℃以下、1時間以内、より好ましくは100℃、1時間程度での低温硬化が求められている。

[0006] 光熱硬化併用法液晶シール剤に使用される硬化樹脂系は熱硬化性を有するエポキシ基と光硬化性を有する(メタ)アクリロイル基の両方の反応性基を有する硬化樹脂系を用いるのが一般的である。このような硬化樹脂系としては、エポキシ樹脂とエポキシ(メタ)アクリレート樹脂の混合樹脂系、或いは部分(メタ)アクリロイル化したエポキシ樹脂が用いられる。そしてこの硬化樹脂系には、更に(メタ)アクリロイル基を光硬化させるために光重合開始剤成分、エポキシ基を熱硬化させるために硬化剤成分が必須である。硬化剤成分としてはアジピン酸ジヒドРАЗド、セバシン酸ジヒドРАЗド、イソフタル酸ジヒドРАЗド、アミキュアVDH(味の素ファインテクノ株式会社製;バリンヒダントイン骨格を有するジヒドРАЗド類)等のヒドРАЗド化合物が一般に使用されている。ヒドРАЗド化合物は加熱によりエポキシ基と反応するのみならず、(メタ)アクリロイル基とも反応するため遮光部の硬化に好適であるが、室温における粘度等の経時変化の原因となる。硬化剤の選択は液晶シール剤の液晶汚染性、可使用時間などの作業性に大きく影響する重要な要素である。前記ヒドРАЗド類の内、アジピン酸ジヒドРАЗド、セバシン酸ジヒドРАЗド、ドデカン二酸ジヒドРАЗド、イソフタル酸ジヒドРАЗド等を使用したシール剤は保存安定性に比較的優れるが、高融点故に低温硬化性に乏しい。一方で低融点のヒドРАЗド化合物であるアミキュアVDHは低温硬化性に優れるが、保

存安定性が良くない。

[0007] ところで、光硬化を併用しない熱硬化のみによる液晶滴下工法については、先に述べたようにシールの形状保持性、液晶への汚染性といった困難を伴うために容易に実現されるものではないが、熱硬化昇温時に比較的低温より速やかに反応増粘させることにより原理的に形状保持、汚染の低減が可能であると考えられる。シール剤を速硬化させるためには低温硬化性の硬化促進剤を添加する手法があるが、通常エポキシ樹脂の促進剤として使用されるイミダゾール類、アミンダクト、3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類は何れも液晶と接触してこれを汚染し比抵抗値を下げる、また可使時間が非常に短く実用上問題があること等の問題を有しており、これらの硬化促進剤を使用した硬化系を含めて熱硬化液晶滴下工法に有効な硬化系はまだ見出されていない。熱硬化のみで液晶滴下工法を行うことの産業上のメリットとしては、UV硬化時にUV光から液晶、配向膜を保護する高価なフォトマスク及びUVランプが不要なこと、UVランプ点灯に要する電力コストが削減できることが挙げられる。

[0008] 以上述べてきたように、より低温で硬化し、且つ長い可使時間及び安定した作業性を有する液晶滴下工法用の液晶シール剤が求められている。

[0009] 一方、ジヒドラジド化合物を使用した樹脂組成物について、特許文献2にはエポキシ樹脂とジヒドラジド系硬化剤の硬化系において多価カルボン酸類が硬化促進剤として有効であることが示されているが、液晶シール剤に適用できる可能性について言及がない。

[0010] 特許文献1:特許第2846842号公報

特許文献2:特開昭62-172014号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、第一に低温硬化性に優れ、同時に低液晶汚染性でポットライフが長く、良好な基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度を有する液晶シール剤を提供すること、第二に熱硬化液晶滴下工法に有効な液晶シール剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 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、特定の組成を有する樹脂組成物が前記目的を達するものであることを見出し、本発明を完成させたものである。

[0013] 即ち、本発明は、

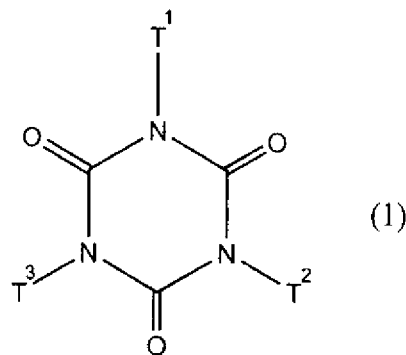
(1) (a)ジヒドラジド化合物、(b)硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂及び部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂から選択される1種もしくは2種以上、及び硬化促進剤として(c)多価カルボン酸を含有することを特徴とする液晶シール剤、

(2)硬化性樹脂(b)がエポキシ樹脂と(メタ)アクリル化エポキシ樹脂の混合物である(1)に記載の液晶シール剤、

(3)多価カルボン酸(c)がドデカン二酸又はデカン二酸である(1)又は(2)に記載の液晶シール剤、

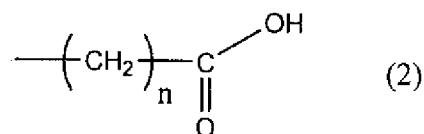
[0014] (4)多価カルボン酸(c)が下記一般式(1)で表されるイソシアヌル環骨格を有する多価カルボン酸化合物である(1)又は(2)に記載の液晶シール剤、

[0015] [化1]



[式中、T1～T3は各々独立して水素又は下記式(2)

[0016] [化2]

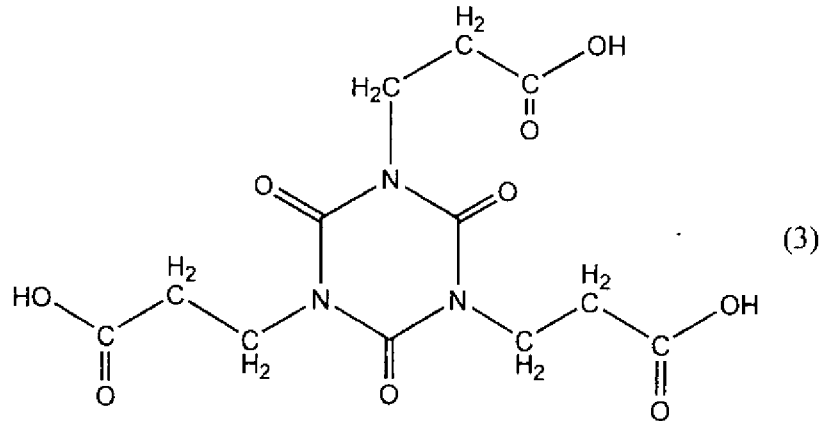


(式中、nは1～6の整数を示す)

で表される分子骨格を示す]

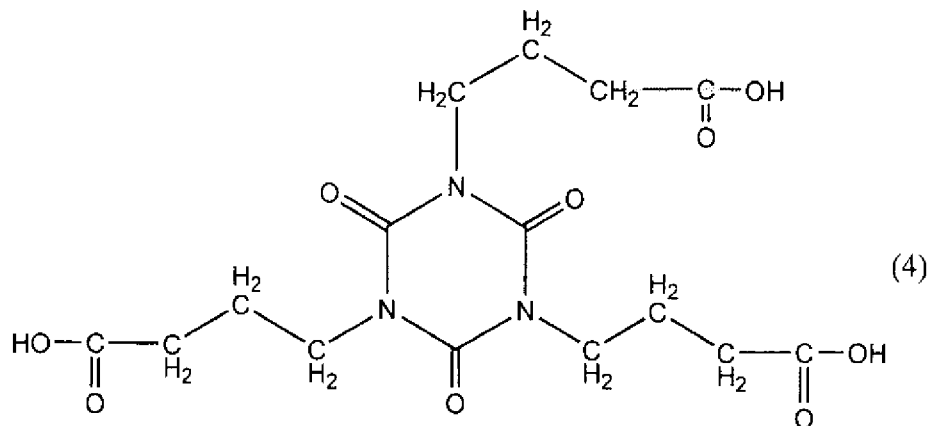
[0017] (5) 多価カルボン酸(c)が下記式(3)で表される化合物である(4)に記載の液晶シール剤、

[0018] [化3]



[0019] (6) 多価カルボン酸(c)が下記式(4)で表される化合物である(4)に記載の液晶シール剤、

[0020] [化4]



[0021] (7) (1)乃至(6)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、

(8) 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(1)乃至(6)のいずれかに記載の液晶シール剤を用いてシールパターンを形成し、シールパター

ン内又は対向基板に液晶を滴下した後、対向基板を貼り合わせ、次いで液晶シール剤を硬化することを特徴とする液晶表示セルの製造方法、

(9)紫外線及び／又は可視光線による一次硬化を経て、次いで加熱による二次硬化を行う(8)に記載の液晶表示セルの製造方法、

(10)紫外線及び／又は可視光線による硬化を経ず、加熱のみで硬化を行う(8)に記載の液晶表示セルの製造方法、

に関する。

発明の効果

- [0022] 本発明の液晶シール剤は、特に低温硬化性に優れ、同時に低液晶汚染性でポットライフが長く、良好な基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度を有している。本発明の液晶シール剤を液晶滴下工法に使用することにより、液晶表示セル製造における歩留まり、生産性の向上が可能になった。

発明を実施するための最良の形態

- [0023] 以下、本発明を詳細に説明する。

- [0024] 本発明で用いられる液晶シール剤は硬化剤として、ジヒドラジド化合物(a)を含有する。ジヒドラジド類とは、この場合分子中に2個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、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、1,3-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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ジヒドラジドを硬化剤として使用する場合には、粒径を細かくして均一に分散することが好ましい。ジヒドラジドのうち、液晶汚染性の観点から特に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(アミキュアVDH)である。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、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。また、同様に最大粒径は $8\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。硬化剤の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)により測定した。

[0025] 液晶滴下方式液晶シール剤の硬化剤は、光照射後、加熱した時に液晶シール剤が液晶を汚染することなく均一に速やかに反応を開始すること、使用時には室温下における粘度変化が少なく可使用時間が良好であることが重要である。固体分散タイプの潜在性熱硬化剤の場合、粒径が不均一で大きな粒径のものがあつたり、分散が不十分で偏りが生じていたりすると、硬化が均一に行われずセルギャップ不良の原因になったり、液晶汚染が生じたりして液晶パネルの表示不良が発生してしまう。この点を鑑み、本発明で使用するジヒドラジド化合物は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器による測定で、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下に微粉碎されたものを使用することが好ましく、より好ましくは平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径の下限は $0.1\mu\text{m}$ 程度である。また、同様に最大粒径は $8\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。ジヒドラジド化合物を使用したシール剤は室温において非常に良好なポットライフを有する一方で、 120°C 、1時間の条件においても適度な硬化性を示す。ジヒドラジド化合物は液晶への溶解性も殆ど無いことから、封入された液晶の汚染性は極めて低いものとなる。硬化剤としてのジヒドラジド化合物(a)の使用量は、硬化性樹脂(b)100重量部に対して1重量部以上、20重量部以下が好ましい。

[0026] 本発明の硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂及び部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂から選択される1種もしくは2種以上の硬化性樹脂(b)を用いる。例えば、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル化エポキシ樹脂の混合物、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂、部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂等が挙げられる。(ここで「(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。以下同様。)本発明で用いる硬化性樹脂は、何れも液晶に対する汚染性、溶解性が低いものが好ましく、好適なエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル多量体、エチレンオキサイド付加ビスフェノー

ルSのジグリシジルエーテル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。(メタ)アクリロイル化エポキシ樹脂、部分(メタ)アクリロイ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。原料となるエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、2官能以上のエポキシ樹脂が好ましく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、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、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などが挙げられる。これらのうち液晶汚染性の観点から、より好ましいものはビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂である。また、エポキシ基と(メタ)アクリロイル基との比率は限定されるものではなく、工程適合性及び液晶汚染性の観点から適切に選択される。

[0027] 硬化性樹脂としては、更に、反応性及び粘度の制御のために(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び／又はオリゴマーを使用しても良い。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。

[0028] 本発明における、硬化性樹脂(b)としての使用量は、得られた液晶シール剤の作業性、物性に影響を与えない範囲で用いられ、通常、液晶シール剤中に25～80重量%程度であり、好ましくは25～75重量%である。

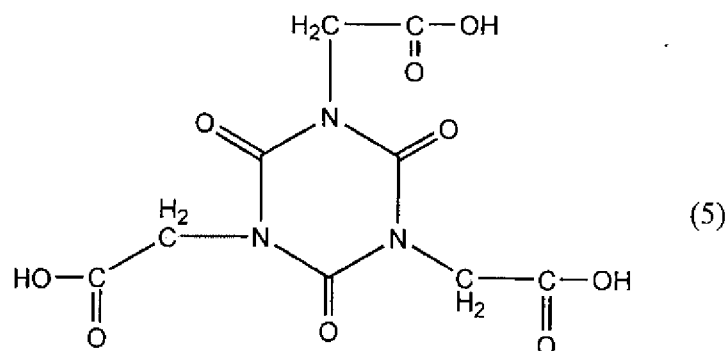
[0029] 本発明の液晶シール剤に(メタ)アクリロイル基を含有する硬化性樹脂を用いる場合、光硬化性を付与する為、ラジカル反応型光重合開始剤を用いる。液晶の特性に比較的影響が小さいi線(365nm)付近に感度を持ち、なお且つ液晶汚染性が低い開始剤であれば、いずれも使用できる。使用しうるラジカル反応型光重合開始剤の具

体例としては、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-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-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、2-ヒドロキシエチルアクリレートとイソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物、2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物等を挙げるることができる。

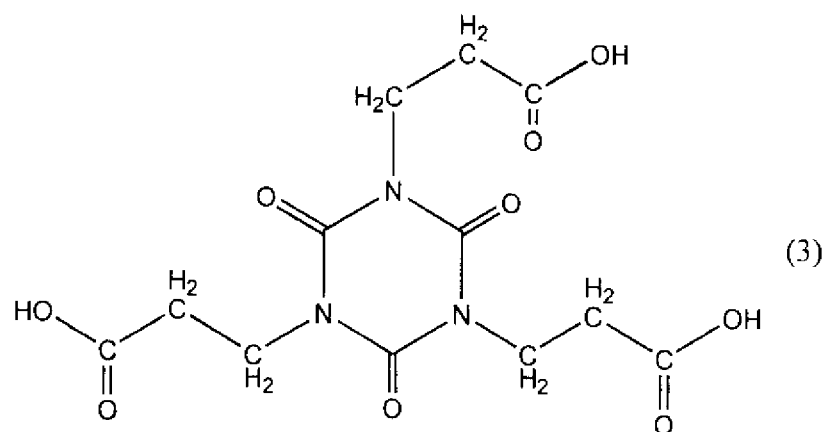
ラジカル反応型光重合開始剤を添加して用いる場合、その使用量は液晶シール剤中に通常0.1~5重量%程度である。

[0030] 本発明の液晶シール剤には低温硬化性の改善のため硬化促進剤として多価カルボン酸(c)を配合する。多価カルボン酸の具体例としては、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等の芳香族カルボン酸類、デカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸類、及び前記一般式(1)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等が挙げられる。一般式(1)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としては、具体的に、トリス(2-カルボキシメチル)イソシアヌレート(下記式(5))、トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート(下記式(3))、トリス(2-カルボキシプロピル)イソシアヌレート(下記式(4))、ビス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート(下記式(6))が挙げられる。

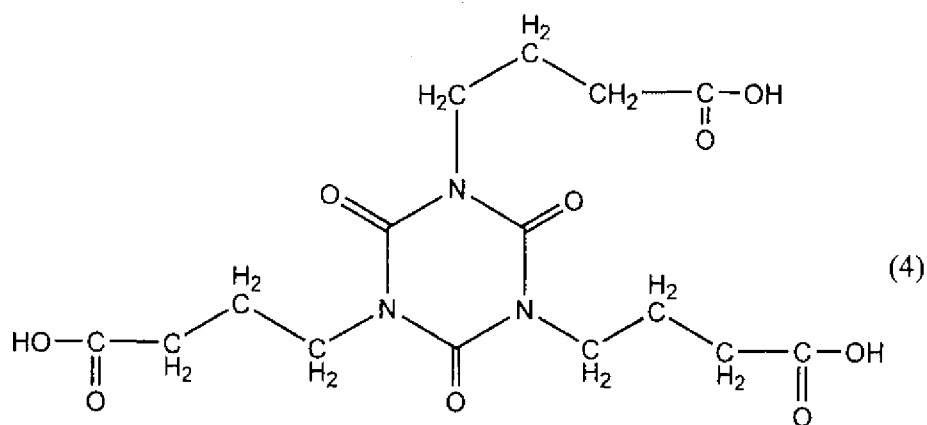
[0031] [化5]



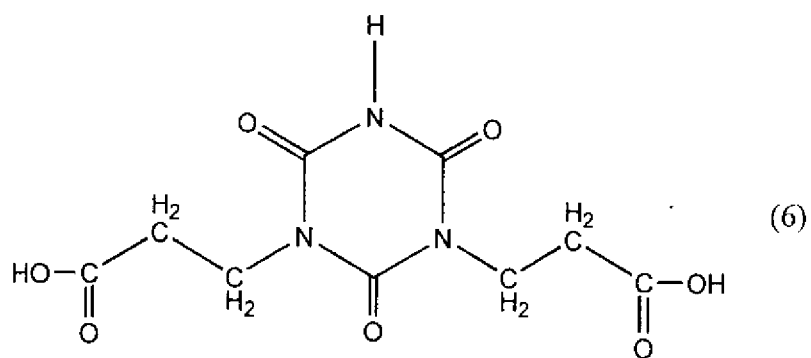
[0032] [化6]



[0033] [化7]



[0034] [化8]



[0035] これら硬化促進剤のうち、本発明においては、経時安定性及び液晶汚染性の観点からデカン二酸、ドデカン二酸、イソシアヌル環骨格を有する多価カルボン酸が好ましい。

硬化促進剤の添加量は、硬化性樹脂(b)100重量部に対して0.1重量部以上、1

0重量部以下が好ましい。

- [0036] 本発明の液晶シール剤には接着性、耐湿性等の向上を目的として無機充填剤を配合しても良い。使用しうる無機充填剤としては特に限定されないが、具体的には球状シリカ、熔融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラック、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、好ましくは球状シリカ、熔融シリカ、結晶シリカ、酸化チタン、チタンブラック、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る。前記の無機充填剤は2種以上を混合して用いても良い。
- [0037] 本発明で用いられる無機充填剤の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ 以下のものであることが好ましい。平均粒径が $3\mu\text{m}$ 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場合がある。無機充填剤の平均粒径の下限は通常 $0.01\mu\text{m}$ 程度である。
- [0038] 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2~60重量%、好ましくは5~50重量%である。充填剤の含有量が2重量%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。又、充填剤の含有量が60重量%より多い場合、充填剤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る恐れがある。
- [0039] また、本発明の液晶シール剤中には、液晶シール剤の特性に影響を与えない範囲で更に有機充填剤を添加しても良い。有機充填剤としては、ポリマービーズ、コアシェルタイプのゴム充填剤等が挙げられる。これら充填剤は2種以上を混合して用いても良い。
- [0040] 本発明の液晶シール剤は、その接着強度を向上させるために、シランカップリング

剤を含有することが好ましい。使用しうる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のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤は2種以上を混合して用いても良い。これらのうち、より良好な接着強度を得るためにはシランカップリング剤がアミノ基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。シランカップリング剤を使用する事により接着強度が向上し、耐湿信頼性が優れた液晶シール剤が得られる。

- [0041] カップリング剤を加える場合、その使用量は、液晶シール剤中に通常0.1~15重量%程度である。
- [0042] 本発明による液晶シール剤には、さらに必要に応じて、有機溶媒、ならびに顔料、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。
- [0043] 本発明の液晶シール剤を得るには、まず樹脂成分を溶解混合したものに、充填剤成分、熱硬化剤を公知の混合装置、例えば3本ロール、サンドミル、ボールミル、プラネタリーミキサ等により均一に混合することにより本発明の液晶シール剤を製造することができる。混合が終わったあと夾雑物を除く為に、濾過処理を施すことが好ましい。
- [0044] 本発明の液晶セルは、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、基板としてはガラス、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。その製法は、例えば本発明の液晶シール剤に、ガ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

サー等により該液晶シール剤を堰状に塗布した後、該液晶シール剤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、ギャップ形成を行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、通常 $200\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $500\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 4000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量である。その後、 $90\sim 140^\circ\text{C}$ 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。または、本発明においては、ギャップ形成後、紫外線照射を経ずに、そのまま $90\sim 140^\circ\text{C}$ 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。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 $2\sim 8\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\sim 7\mu\text{m}$ である。その使用量は、本発明の液晶シール剤100重量部に対し通常0.1～4重量部、好ましくは0.5～2重量部程度である。

[0045] 本発明の液晶シール剤は、製造工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、室温での可使用時間(ポットライフ)、低温硬化性に優れる。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。

[0046] (実施例)

以下に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

[0047] エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(日本化薬株式会社製;エポキシ当量 $233\text{g}/\text{eq}$ 、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース

株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にイソフタル酸ジヒドラジド微粉碎品(大塚化学株式会社製;IDH-Sをジェットミルで平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)7.55重量部、ドデカン二酸粉碎品(宇部興産株式会社製:ドデカン二酸をジェットミルで平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)0.75重量部を混合、三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25°C)は $320\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった(25°C 、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

実施例 2

[0048] エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(日本化薬株式会社製;エポキシ当量 $233\text{g}/\text{eq}$ 、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径 50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にイソフタル酸ジヒドラジド微粉碎品(大塚化学株式会社製;IDH-Sをジェットミルで平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)7.55重量部、トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート粉碎品(四国化成工業株式会社製:CIC酸をジェットミルで平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)3重量部を混合三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25°C)は $340\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった(25°C 、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

実施例 3

[0049] エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(

日本化薬株式会社製;エポキシ当量233g/eq、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にイソフタル酸ジヒドラジド微粉碎品(大塚化学株式会社製;IDH-Sをジェットミルで平均粒径1.5 μ m、最大粒径5 μ mに微粉碎したもの)7.55重量部、トリス(2-カルボキシプロピル)イソシアヌレート粉碎品(四国化成工業株式会社製;C3-CIC酸をジェットミルで平均粒径1.5 μ m、最大粒径5 μ mに微粉碎したもの)3重量部を混合、三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25 $^{\circ}$ C)は380Pa \cdot sであった(25 $^{\circ}$ C、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

実施例 4

[0050] エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(日本化薬株式会社製;エポキシ当量233g/eq、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にアジピン酸ジヒドラジド微粉碎品(大塚化学株式会社製;ADH-Sをジェットミルで平均

粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)7重量部、ドデカン二酸粉碎品(宇部興産株式会社製:ドデカン二酸をジェットミルで平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)0.75重量部を混合、三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25°C)は $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった(25°C 、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

実施例 5

[0051] エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(日本化薬株式会社製;エポキシ当量 $233\text{g}/\text{eq}$ 、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径 50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にアジピン酸ジヒドラジド微粉碎品(大塚化学株式会社製;ADH-Sをジェットミルで平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)7重量部、トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート粉碎品(四国化成工業株式会社製:CIC酸をジェットミルで平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ 、最大粒径 $5\mu\text{m}$ に微粉碎したもの)1重量部を混合三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25°C)は $320\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった(25°C 、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

実施例 6

[0052] エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(日本化薬株式会社製;エポキシ当量 $233\text{g}/\text{eq}$ 、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化

薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にアジピン酸ジヒドРАЗド微粉砕品(大塚化学株式会社製;ADH-Sをジェットミルで平均粒径1.5 μ m、最大粒径5 μ mに微粉砕したもの)7重量部、トリス(2-カルボキシプロピル)イソシアヌレート粉砕品(四国化成工業株式会社製;C3-CIC酸をジェットミルで平均粒径1.5 μ m、最大粒径5 μ mに微粉砕したもの)1重量部を混合、三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25°C)は350Pa \cdot sであった(25°C、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

[0053] 比較例1

エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(日本化薬株式会社製;エポキシ当量233g/eq、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にイソフタル酸ジヒドРАЗド微粉砕品(大塚化学株式会社製;IDH-Sをジェットミルで平均粒径1.5 μ m、最大粒径5 μ mに微粉砕したもの)7.55重量部を三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25°C)は320Pa \cdot s

であった(25°C、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

[0054] 比較例2

エポキシアクリレート樹脂KAYARAD R-94220(日本化薬株式会社製;ビスフェノールFエポキシ樹脂のエポキシアクリレート)75重量部、エポキシ樹脂RE-203(日本化薬株式会社製;エポキシ当量233g/eq、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)25重量部、光重合開始剤KAYACURE RPI-4(日本化薬株式会社製;2-イソシアナトエチルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチルプロパン-1-オンとの反応生成物)5重量部、シランカップリング剤サイラエースS-510(チッソ株式会社製;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)1.5重量部を混合して樹脂液を得た。次に充填剤としてナノテックアルミナSPC(シーアイ化成株式会社製;球状アルミナ、平均粒径50nm)17.5重量部、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体(ロームアンドハース株式会社製;パラロイドEXL-2655)3重量部をビーズミルで均一に混合し、更にアジピン酸ジヒドライド微粉碎品(大塚化学株式会社製;ADH-Sをジェットミルで平均粒径1.5 μ m、最大粒径5 μ mに微粉碎したもの)7重量部を三本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25°C)は300Pa \cdot sであった(25°C、R型粘度計(東機産業株式会社製))。

[0055] 実施例1~6、比較例1~2に記載した液晶シール剤につき、その組成表を表1に示す。

[0056] 液晶汚染性(UV照射及び熱硬化)

サンプル瓶に液晶シール剤を0.5g入れ、液晶(メルク社製、MLC-6866-100)1gを加えた後、UV照射機により3000mJ/cm²の紫外線を照射後、120°Cオープンに1時間投入した。室温に30分放置後、サンプル瓶から液晶を取り出しガスクロマトグラフィーによりシール剤成分の溶出量(ppm)を定量した。結果を表2に示す(液晶汚染性(UV照射及び熱硬化):溶出量(ppm))。

[0057] 液晶汚染性(熱硬化のみ)

サンプル瓶に液晶シール剤を0.5g入れ、液晶(メルク社製、MLC-6866-100)1gを加えた後、120°Cオープンに1時間投入した。オープンから取り出した後、直ち

にサンプル瓶から液晶を取り出しガスクロマトグラフィーによりシール剤成分の溶出量 (ppm) を定量した。結果を表3に示す (液晶汚染性 (熱硬化のみ) : 溶出量 (ppm))。

[0058] 接着強度

得られた液晶シール剤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を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板の上に塗布し、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UV照射機により3J/cm²の紫外線を照射後、オープンに投入して熱硬化させた。熱硬化条件は100°C1時間と120°C1時間の2条件とした。西進商事製ボンドテスターにてガラス片のせん断接着強度を測定した。結果を表4に示す。

[0059] ポットライフ

得られた液晶シール剤の25°Cにおける粘度変化を測定した。初期粘度に対する粘度増加率 (%) を表4に示す。

[0060] 評価用液晶セルの作成 (光熱併用液晶滴下法)

透明電極付き基板に配向膜液 (PIA-5540-05A; チッソ株式会社製) を塗布、焼成し、ラビング処理を施した。この基板に実施例及び比較例の液晶シール剤を貼り合せ後の線幅が1mmとなるようにディスペンサーでシールパターン及びダミーシールパターンを形成し、次いで液晶 (JC-5015LA; チッソ株式会社製) の微小滴をシールパターンの枠内に滴下した。更にもう一枚のラビング処理済み基板に面内スパーサー (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 μ 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、シール剤部分にメタルハライドランプ (ウシオ電機株式会社製) で3J/cm² (100mW/cm²で30秒) の紫外線を照射して硬化させた。更に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成した。

[0061] 評価用液晶セルの作成 (熱硬化液晶滴下法)

透明電極付き基板に配向膜液 (PIA-5540-05A; チッソ株式会社製) を塗布、焼成し、ラビング処理を施した。この基板に実施例及び比較例の液晶シール剤を貼り合せ後の線幅が1mmとなるようにディスペンサーでシールパターン及びダミーシール

ルパターンを形成し、次いで液晶(JC-5015LA;チツソ株式会社製)の微小滴をシールパターンの枠内に滴下した。更にもう一枚のラビング処理済み基板に面内スペーサー(ナトコスペーサ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、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、UV硬化を経ずに、そのまま 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成した。

[0062] 作成した評価用液晶セルのシール形状および液晶配向乱れを偏光顕微鏡にて観察した結果を表5に示す。評価は下記の4段階とした。

○(シール近傍に配向乱れがない)

△(シール近傍に僅かに配向乱れがある)

×(シールに液晶が差し込む、或いはシール近傍に配向乱れがある)

××(シールが決壊しセルが形成出来ない)

[0063] 表2, 表3に示されるように、本発明による実施例及び比較例の液晶シール剤は、何れも液晶汚染性が低い液晶シール剤である。そして表4に示されるように実施例の液晶シール剤は低温硬化($100^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間)でも比較例に比して高い接着強度が得られ、低温硬化性に優れることが分かる。また、ポットライフは比較例と比して遜色無いことも分かる。表5により実施例の液晶シール剤は比較例の液晶シール剤では不可能であった熱硬化液晶滴下方式によるセル形成が可能で、かつシール近傍の汚染も少ないことが判る。

[0064] [表1]

表1: 組成表

成分名	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
エポキシアクリレート	75	75	75	75	75	75	75	75
エポキシ樹脂	25	25	25	25	25	25	25	25
光重合開始剤	5	5	5	5	5	5	5	5
硬化剤	7.55	7.55	7.55	7.55	7.55	7.55	7.55	7.55
硬化剤				7	7	7		
硬化促進剤A	0.75			0.75				
硬化促進剤B		3			1			
硬化促進剤C			3					
カップリング剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
充填材A	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
充填材B	3	3	3	3	3	3	3	3

[0065] [表2]

表2: 液品汚染性(UV照射及び熱硬化): 溶出量(ppm)

成分名	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
エポキシアクリレート	120	110	110	110	110	110	120	120
エポキシ樹脂	500	250	300	400	250	300	500	450
光重合開始剤	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず
硬化剤	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず
硬化促進剤A	25	5	—	20	—	—	—	—
硬化促進剤B	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化促進剤C	—	—	15	—	2	—	—	—
						4		

[0066] [表3]

表3: 液晶汚染性(熱硬化のみ): 溶出量(ppm)

成分名	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
エポキシアクリレート	4000	3000	2800	3800	2900	2800	4200	4500
エポキシ樹脂	1200	800	1000	950	660	700	1300	1250
光重合開始剤	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず
硬化剤	検出されず	検出されず	検出されず	—	—	—	検出されず	—
硬化剤	—	—	—	検出されず	検出されず	検出されず	—	検出されず
硬化促進剤A	60	—	—	40	—	—	—	—
硬化促進剤B	—	6	—	—	4	—	—	—
硬化促進剤C	—	—	22	—	—	10	—	—

[0067] [表4]

表4: 接着強度及びポットライフ

	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
接着強度 (MPa)								
硬化条件 3J/cm ² + 100°C × 1時間	78	74	75	76	76	80	25	48
硬化条件 3J/cm ² + 120°C × 1時間	83	85	84	81	82	81	75	82
ポットライフ (対初期値粘度増%)								
2日後	23	25	29	14	14	17	24	13
4日後	73	75	92	45	48	60	70	40

[0068] [表5]

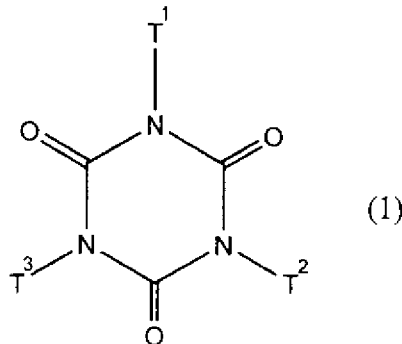
表5: 液晶セルのシール形状および液晶配向乱れ

	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
光熱併用液晶滴下法	○	○	○	○	○	○	○	○
熱硬化液晶滴下法	△	○	○	△	○	○	××	××

請求の範囲

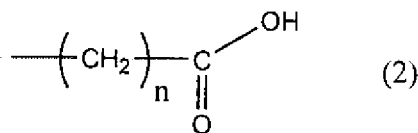
- [1] (a)ジヒドラジド化合物、(b)硬化性樹脂としてエポキシ樹脂、(メタ)アクリル化エポキシ樹脂及び部分(メタ)アクリル化エポキシ樹脂から選択される1種もしくは2種以上、及び硬化促進剤として(c)多価カルボン酸を含有することを特徴とする液晶シール剤。
- [2] 硬化性樹脂(b)がエポキシ樹脂と(メタ)アクリル化エポキシ樹脂の混合物である請求項1に記載の液晶シール剤。
- [3] 多価カルボン酸(c)がドデカン二酸又はデカン二酸である請求項1又は2に記載の液晶シール剤。
- [4] 多価カルボン酸(c)が下記一般式(1)で表されるイソシアヌル環骨格を有する多価カルボン酸化合物である請求項1又は2に記載の液晶シール剤。

[化9]



[式中、T1～T3は各々独立して水素又は下記式(2)

[化10]

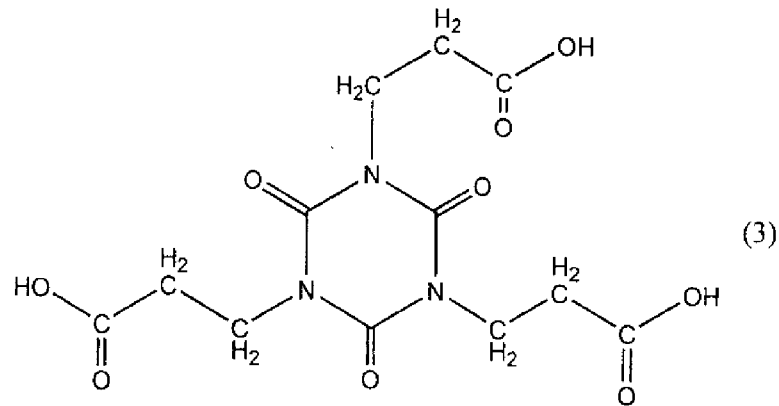


(式中、nは1～6の整数を示す)

で表される分子骨格を示す]

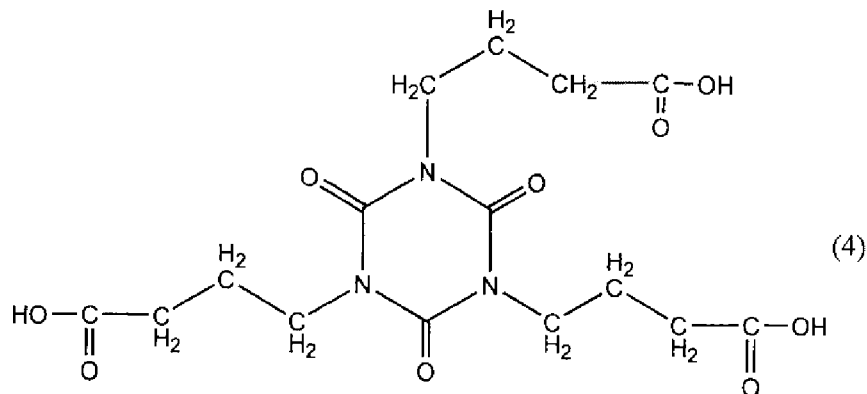
- [5] 多価カルボン酸(c)が下記式(3)で表される化合物である請求項4に記載の液晶シール剤。

[化11]



- [6] 多価カルボン酸(c)が下記式(4)で表される化合物である請求項4に記載の液晶シール剤。

[化12]



- [7] 請求項1乃至6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。
- [8] 2枚の基板により構成される液晶表示セルにおいて、一方の基板に請求項1乃至6のいずれかに記載の液晶シール剤を用いてシールパターンを形成し、シールパターン内又は対向基板に液晶を滴下した後、対向基板を貼り合わせ、次いで液晶シール剤を硬化することを特徴とする液晶表示セルの製造方法。
- [9] 紫外線及び／又は可視光線による一次硬化を経て、次いで加熱による二次硬化を行う請求項8に記載の液晶表示セルの製造方法。
- [10] 紫外線及び／又は可視光線による硬化を経ず、加熱のみで硬化を行う請求項8に記載の液晶表示セルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(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, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y A	JP 9-33932 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 February, 1997 (07.02.97), Full text; all drawings (Family: none)	1,7 2,8-10 3-6
X Y A	JP 4-67125 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 03 March, 1992 (03.03.92), Full text; all drawings (Family: none)	1,7 2,8-10 3-6
Y	JP 2005-2015 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 January, 2005 (06.01.05), Full text; all drawings (Family: none)	2,8-10

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
08 August, 2007 (08.08.07)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2007 (21.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-5759 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 January, 1997 (10.01.97), Full text; all drawings & US 5898041 A & EP 730188 A2	9
A	WO 2006-16507 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G02F1/1339(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 (IPC))
 Int.Cl. G02F1/1339, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
X Y A	J P 9-33932 A (住友ベークライト株式会社) 1997.02.07、全文、全図 (ファミリーなし)	1,7 2,8-10 3-6
X Y A	J P 4-67125 A (三井東圧化学株式会社) 1992.03.03、全文、全図 (ファミリーなし)	1,7 2,8-10 3-6
Y	J P 2005-2015 A (日本化薬株式会社) 2005.01.06、全文、全図 (ファミリーなし)	2,8-10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 08.08.2007	国際調査報告の発送日 21.08.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 山口 裕之 電話番号 03-3581-1101 内線 3293	2L	2913
---	--	----	------

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 請求の範囲の番号
Y	JP 9-5759 A (松下電器産業株式会社) 1997.01.10、全文、全図 & US 5898041 A & EP 730188 A2	9
A	WO 2006-16507 A1 (日本化薬株式会社) 2006.02.16、全文、全図 (ファミリーなし)	1-10