

(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 2014/014015 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)
C08G 59/17 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069384
- (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 2012-158480 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: 橋本 昌典(HASHIMOTO, Masanori); 〒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).
内藤 正弘(NAITOU, Masahiro); 〒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).
菅原 堅太(SUGAWARA, Kenta); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3 1-1 2 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 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, 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 SEALING MATERIAL AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY CELL OBTAINED 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: Proposed is a liquid-crystal sealing material for liquid-crystal dropping methods which has excellent resistance to liquid-crystal penetration thereto and is also excellent in terms of general properties required of liquid-crystal sealing materials, such as adhesion strength, and which facilitates the production of a liquid-crystal display cell having excellent long-term reliability. This liquid-crystal sealing material for liquid-crystal dropping methods contains a solid ingredient (I), wherein in cases when the specific gravity of the solid ingredient (I) is expressed by A [g/cm³], the content of the ingredient (I) in the liquid-crystal sealing material by B [g], and the volume of the liquid-crystal sealing material by C [cm³], the A, B, and C satisfy numerical expression (a). In viscosity examination with an E-type viscometer at 25°C under the conditions of 5 rpm and 0.5 rpm, the sealing material has a thixotropic ratio, shown by (viscosity at 0.5 rpm)/(viscosity at 5 rpm), of 1.1-3.0. 0.2 ≤ B/(A × C) ≤ 0.4 (a)

(57) 要約: 液晶の液晶シール剤への差込耐性に優れ、さらに接着強度等のような液晶シール剤としての一般的な特性においても優れる液晶滴下工法用液晶シール剤を提案し、長期信頼性に優れる液晶表示セルの製造を容易にする。本発明の液晶滴下工法用液晶シール剤は、固形成分 (I) を含有する液晶シール剤であって、上記固形成分 (I) の比重を A [g/cm³]、液晶シール剤中の含有量を B [g] とし、液晶シール剤の体積を C [cm³] と定義した場合に、上記 A、B、及び C が下記数式 (a) を満たし、かつ、E 型粘度計を用いて 25°C における 5 rpm 及び 0.5 rpm の条件で測定した粘度の値において、0.5 rpm での粘度 / 5 rpm での粘度で示されるチクソ比が 1.1 ~ 3.0 である。0.2 ≤ B / (A × C) ≤ 0.4 (a)

WO 2014/014015 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、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、液晶の液晶シール剤への差込耐性に優れ、さらに接着強度等のような液晶シール剤としての一般的な特性において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、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] しかし、液晶滴下工法では、液晶シール剤が硬化する前に、液晶と液晶シール剤が接触するため、液晶による圧力によって液晶シール剤に差込現象が発生し、最悪の場合には、液晶シール剤からなる堰が決壊してしまうこともあり、問題とされている。この問題は、光及び熱を併用する液晶滴下工法においても、配線等の影になって十分な紫外線が照射されない部分が存在する場合には発生する。また、紫外線照射を行わず、熱のみで液晶シール剤を硬化する場合には特に大きな問題である。この解決のためには、液晶の滴下量の精度を高めることが必要であるが、それでも液晶シール剤の硬化工程である加熱時に液晶が膨張するため、上記差込現象を完全に抑えるのは困難である。

[0004] また、液晶滴下工法用液晶シール剤には、低液晶汚染性、高接着強度、高耐湿性、高耐熱性等の一般特性や保存安定性等の作業性といった種々の課題を解決する必要がある。

[0005] この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、有機ベントナイトを用いて上記課題の解決を図っている。この方法は、液晶の差し込みに対して一定の成果は有するものの、十分であるとは言いがたい。

特許文献4には、ヒュームドシリカ、ポリチオールを用いた液晶シール剤を用い、液晶シール剤のBステージ化処理を行う方法が記載されている。しかし、この方法には、工程が長くなってしまう、その工程のための装置が必要となってしまうという欠点がある。

特許文献5には、熱ラジカル重合開始剤を用いて、硬化速度を上げることでより差し込みを防止する液晶滴下工法用液晶シール剤が開示されている。

[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かかわらず、優れた差込耐性を有し、かつ低液晶汚染性、高接着強度等の液晶シール剤としての一般特性においても優れるといったものは未だ完成していない。

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2010-14771号公報

特許文献4：特開2011-150181号公報

特許文献5：国際公開第2011/061910号

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、及びそれを用いた液晶表示セルに関し、より詳細には、液晶の液晶シール剤への差込耐性に優れ、さらに接着強度等のような液晶シール剤としての一般的な特性において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

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、固形成分（I）を含有する液晶シール剤であって、液晶シール剤中の固形成分（I）の比重 A [g/cm^3]、当該固形成分（I）の液晶シール剤中の含有量 B [g]、液晶シール剤の体積 C [cm^3] の間に一定の関係がある場合に、非常に優れた差込特性を有することを発見し、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」を意味する。また、「液晶滴下工法用液晶シール剤」を単に「液晶シール剤」と記載する場合もある。

[0010] すなわち本発明は、次の1)～12)に関するものである。

1)

固形成分（I）を含有する液晶シール剤であって、上記固形成分（I）の比重を A [g/cm^3]、液晶シール剤中の含有量を B [g] とし、液晶シール剤の体積を C [cm^3] と定義した場合に、上記 A 、 B 、及び C が下記数式（a）を満たし、かつ、E型粘度計を用いて 25°C における 5rpm 及び 0.5rpm の条件で測定した粘度の値において、 0.5rpm での粘度 $/ 5\text{rpm}$ での粘度で示されるチクソ比が $1.1 \sim 3.0$ である液晶滴下工法用液晶シール剤。

$$0.2 \leq B / (A \times C) \leq 0.4 \cdots (a)$$

2)

上記 A [g/cm^3] が、 $0.85 \sim 1.10\text{g}/\text{cm}^3$ である上記1)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

3)

上記固形成分（I）の総量中、ショアA硬度が $10 \sim 70$ の固形成分（I-1）を 85 質量%以上含有する上記1)又は2)に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

4)

上記固形成分（I-1）が、シリコンゴム、スチレンゴム、スチレンオレフィンゴム、アクリルゴムから選択される1又は2以上の固形成分である上記3）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

5)

（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（II）、熱硬化剤（III）、及び熱ラジカル重合開始剤（IV）を含有する上記1）乃至4）のいずれか一項に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

6)

上記（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（II）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5）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

7)

上記熱硬化剤（III）が多価ヒドラジド化合物である上記5）又は6）に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。

8)

上記熱ラジカル重合開始剤（IV）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5）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)

シランカップリング剤（V）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)

エポキシ樹脂（VI）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シールされた液晶表示セル。

発明の効果

[0011] 本発明の液晶シール剤は、液晶の差し込みへの耐性に非常に優れる。したがって、液晶表示セルの製造を容易にする。また、接着強度等の液晶シール剤としての一般特性にも優れるため、完成した液晶表示セルは、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を容易に製造すること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、固形成分(1)を含有し、この固形成分(1)は、比重をA[g/cm³]、液晶シール剤中の含有量をB[g]とし、液晶シール剤の体積をC[cm³]と定義した場合に、上記A、B、及びCが下記式(a)を満たすことを特徴とする。

$$0.2 \leq B / (A \times C) \leq 0.4 \cdots (a)$$

上記数式によって、固形成分(1)の液晶シール剤中の体積占有率を計算することができる。すなわち、液晶シール剤中の体積占有率が多すぎると、ディスペンス特性を落とし、少なすぎると十分な差込耐性が得られない。ここで、上記体積占有率の上限は0.4であり、下限は0.2である。この数値を境界として、効果について明確な違いを有する。すなわち、体積占有率が0.4を超えるとチクソ比が上昇し、シール塗布時の直線性が悪くなり、0.2より小さいと貼り合わせた際に液晶の差し込みが生じる。なお、固形成分(1)の比重Aは水中置換法(JIS K7112)で測定することができる。

[0013] また、本発明の液晶シール剤は、E型粘度計を用いて25℃における5r

p m及び0.5 r p mの条件で測定した粘度の値において、0.5 r p mでの粘度／5 r p mでの粘度で示されるチクソ比が1.1～3.0であることを特徴とする。チクソ比が3.0を超えると、シール塗布時の直線性が悪くなり、チクソ比が1.1よりも小さいとシール剤の切れが悪くなる。シール剤の切れが悪い場合、シール塗布時の終点において糸を引いたような状態となってしまう、きれいに描画できないという問題が生じる。

[0014] 本明細書において、固形成分（I）は、有機フィラー、無機フィラー等、化学的反応に関与しないものを意味する。すなわち、熱硬化剤（III）、熱ラジカル重合開始剤（IV）、固形の硬化促進剤、固形のエポキシ樹脂、固形のエポキシアクリレート樹脂等は除いた固形成分を意味する。

[0015] なお、上記比重Aについて、水中置換法を用いずに、メーカーカタログ値から算出することもできる。例えば、有機フィラーと無機フィラーとを混合して用いる場合の比重Aは、以下式によって算出できる。

$$A \text{ [g / cm}^3\text{]} = \text{有機フィラーの比重} \times \text{固形成分（I）中の有機フィラー含有率} +$$

$$\text{無機フィラーの比重} \times \text{固形成分（I）中の無機フィラー含有率}$$

この方法は、固形成分（I）が3成分以上の混合物であっても適用可能である。

[0016] 液晶シール剤中の含有量B [g]、液晶シール剤の体積C [cm³]は、任意に採取するサンプル量に応じて決まる数値であり、自公転式真空脱泡機等を用いて十分に脱泡した液晶シール剤から、メスシリンダー、電子天秤等を用いて測定することができる。

[0017] 上記固形成分（I）としては、有機フィラー、無機フィラーを意味する。

有機フィラーの例としては、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ゴム(CSM)、ウレタンゴム(PUR)、シリコンゴム(SI、SR)、フッ素ゴム(FKM、FPM)、多硫化ゴム(チオコール)等が挙げられる。これら固形成分(1)は2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、好ましくは、シリコンゴム、スチレンゴム、スチレンオレフィンゴム、アクリルゴムである。

[0018] 上記シリコンゴムとしてはKMP-594、KMP-597、KMP-598(以上、信越化学工業製)、トレフィル^{RTM}E-5500、9701、EP-2001(以上、東レダウコーニング社製)が好ましく、スチレンゴムとしてはラバロン^{RTM}T320C、T331C、SJ4400、SJ5400、SJ6400、SJ4300C、SJ5300C、SJ6300C(以上、三菱化学製)が好ましく、スチレンオレフィンゴムとしてはセプトン^{RTM}SEPS2004、SEPS2063が好ましい。なお、本明細書中、上付きの「RTM」は登録商標を意味する。

[0019] また、上記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^{RTM}F-351としてアイカ工業株式会社から販売されている。

[0020] 有機フィラーの平均粒径は、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、20 μ m以下が適当であり、好ましくは10 μ m以下である。粒径は電子顕微鏡法により測定することができる。

[0021] 上記固形成分(1)の無機フィラーの例としては、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、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、 $3\mu\text{m}$ 以下が適当であり、好ましくは $2\mu\text{m}$ 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。

[0022] また、上記固形成分（I）の比重 $A\text{ [g/cm}^3\text{]}$ は、 $0.85\sim 1.10$ であることが好ましい。この場合には、差込耐性に与える影響がより顕著になる。

[0023] さらに、上記固形成分（I）の総量中、ショアA硬度が $10\sim 70$ である固形成分（I-1）を85質量%以上含有する場合が好ましい。またさらに好ましくは、90質量%以上含有する場合である。なお、ショアA硬度はJIS K6253で測定することができる。ここで、ショアA硬度が $10\sim 70$ である固形成分（I-1）としては、上記シリコンゴム、スチレンゴム、スチレンオレフィンゴム、アクリルゴム等が相当する。

[0024] 本発明の液晶シール剤は、上記固形成分（I）の体積占有率が上記数式（a）を満たし、かつ、チクソ比が上記の所定範囲に含まれるものであれば、他の組成は特に限定されるものではないが、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（II）、熱硬化剤（III）、熱ラジカル重合開始剤（IV）を含有することが好ましい。

[0025] （メタ）アクリル化エポキシ樹脂（II）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、メトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、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、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、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、レゾルシノールのジグリシジルエーテルである。

[0026] 上記（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（11）の含有量は、得られる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。

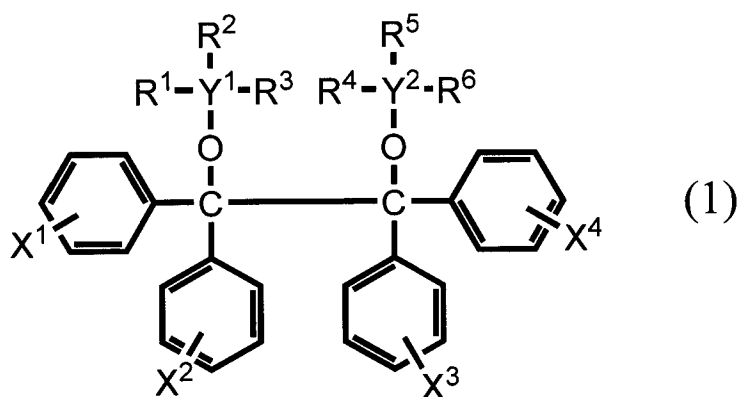
[0027] 熱硬化剤（111）は特に限定されるものではなく、多価アミン類、多価フェノール類、ヒドラジド化合物等を挙げることができるが、多価ヒドラジド化合物が特に好適に用いられる。例えば、芳香族ヒドラジドであるテレフタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、2，6-ナフトエ酸ジヒドラジド、2，6-ピリジンジヒドラジド、1，2，4-ベンゼントリヒドラジド、1，4，5，8-ナフトエ酸テトラヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド等を挙げることができる。また、脂肪族ヒドラジド化合物で

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、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（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）イソシアヌレートである。かかる熱硬化剤（I I I）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（I I）の総量を100質量部とした場合に、30～50質量部含有する場合が好ましく、さらに好ましくは35～45質量部であり、2種以上を混合して用いてもよい。

[0028] 熱ラジカル重合開始剤（I V）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[®] 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。また、さらには、反応性及び液晶への溶解性の観点より、下記一般式（1）で表される化合物が特に好適に用いられる。

[0029] [化1]



[式（1）中、Y¹、Y²は各々独立して、水素原子、フェニル基、又は珪素原子を示し、R¹～R⁶は各々独立して、水素原子、又は炭素数1～4の直鎖若しくは分岐アルキル基を示し、X¹～X⁴は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、又はハロゲン原子を示す。ただし、Y¹又はY²にそれぞれ結合するR¹～R³又はR⁴～R⁶は、Y¹又はY²が水素原子の場合は存在しない。]

[0030] 上記式(1)において、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に、水素原子、フェニル基、又は珪素原子を示し、好ましいのは、少なくとも一方が珪素原子の場合であり、両方が珪素原子である場合が特に好ましい。上記式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ における炭素数1～4の直鎖又は分岐アルキル基(以下単にC1～C4アルキル基ともいう)としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*t*-ブチル等を挙げることができる。また、 $X^1 \sim X^4$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

式(1)の Y^1 又は Y^2 が水素原子以外の場合、 $R^1 R^2 R^3 Y^1-$ 又は $R^4 R^5 R^6 Y^2-$ は、フェニル基又は1～3個のC1～C4アルキル基で置換されたフェニル基、あるいは、ジC1～C4アルキルシリル基又はトリC1～C4アルキルシリル基が好ましく、より好ましくは、ジC1～C4アルキルシリル基又はトリC1～C4アルキルシリル基であり、さらに好ましくはトリC1～C4アルキルシリル基である。

式(1)の $R^1 R^2 R^3 Y^1-$ 、 $R^4 R^5 R^6 Y^2-$ におけるジ又はトリC1～C4の直鎖又は分岐アルキルシリル基において、2個又は3個のC1～C4アルキル基は同一でも異なってもよく、該シリル基としては例えばジメチルシリル、ジエチルシリル、メチルエチルシリル等のジC1～C4アルキルシリル基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルエチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル等のトリC1～C4アルキルシリル基；等が挙げられる。これらの中で、トリC1～C4アルキルシリル基が最も好ましく、より好ましくはトリメチルシリル基である。

式(1)の $X^1 \sim X^4$ は各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、又はハロゲン原子を表し、好ましいのは、 $X^1 \sim X^4$ が全て水素原子の場合である。

[0031] 式(1)で表される化合物として、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る。ただし、式(1)の構造を有する限り、これらの化合物に限定されるものではない。また2種以上を併用することも可能である。

[0032] 上記熱ラジカル重合開始剤(IV)のうち、ベンゾピナコールは東京化成工業(株)、和光純薬工業(株)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-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ロロシラン（TECS）、*t*-ブチルジメチルシリル化剤である*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。

[0033] 塩基性触媒としては、ピリジン、トリエチルアミン等が挙げられる。塩基性触媒は反応時に発生する塩化水素をトラップし、反応系を塩基性下に保ったり、水酸基の水素を引き抜き、より反応を促進させたりする効果がある。含有量としては対象の水酸基に対して 0.5 倍モル以上あればよく、溶媒として用いてもよい。

[0034] 溶媒としては、ヘキサン、エーテル、トルエン等の非極性有機溶媒は反応に関与しないため優れている。また、ピリジン、ジメチルホルムアルデヒド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）、アセトニトリル等の極性溶媒も好ましい。含有量としては溶質の重量濃度が 5～40% になる程度が好ましい。さらに好ましくは 10～30% である。5% より少ないと反応が遅く、熱による分解が促進され収率が落ちてしまう。40% より多いと副生成物が多くなり、収率が落ちてしまう。

[0035] 上記熱ラジカル重合開始剤（IV）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。

[0036] 該熱ラジカル重合開始剤（IV）の含有量としては、本発明の液晶シール

剤の総量を100質量部とした場合、0.0001～10質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.0005～7質量部であり、0.001～3質量部が特に好ましい。

[0037] 本発明の液晶シール剤ではシランカップリング剤（V）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（V）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。

[0038] 本発明の液晶シール剤は、さらにエポキシ樹脂（VI）を用いて接着強度の向上を図ることができる。このエポキシ樹脂（VI）としては、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、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン骨格を有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、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。

エポキシ樹脂（V I）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。

[0039] 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のモノマー及び／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。

[0040] 本発明の液晶シール剤には、さらに必要に応じて、光ラジカル重合開始剤、有機酸やイミダゾール等の硬化促進剤、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。

[0041] 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、（メタ）アクリル化エポキシ樹脂（I I）に必要なに応じてエポキシ樹脂（V I）を加熱溶解し、室温まで冷却後、固形成分（I）、及び必要に応じて、熱硬化剤（I I I）、熱ラジカル重合開始剤（I V）、シランカップリング剤（V）、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。

[0042] 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、 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 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、 $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ 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、例えばグラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等が挙げられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常 $2\sim 8\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\sim 7\mu\text{m}$ 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。

[0043] 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わせ工程、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起こさない。したがって、安定した液晶表示セルの作成が可能である。また、固形成分（I）の体積占有率が高いため、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、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、その硬化物は接着強度、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。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

[0044] 以下、実験例、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。

[0045] [合成例 1]

[レゾルシンジグリシジルエーテルの全アクリル化物の合成]

レゾルシンジグリシジルエーテル 181.2 g (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、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 0.6 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 293 g を得た。得られたエポキシアクリレートの反応性基当量は理論値で 183 である。

[0046] [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]

市販ベンゾピナコール(東京化成製) 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。沈殿した生成物を濾別分離した後、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。

[0047] [実施例1～4、比較例1]

下記表1に示す量のアクリル化エポキシ樹脂（I I）とエポキシ樹脂（V I）とを加熱混合し、冷却後、固形成分（I）、熱硬化剤（I I I）、熱ラジカル重合開始剤（I V）、シランカップリング剤（V）、硬化促進剤を添加し、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1～4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の液晶シール剤を調製した。

なお、固形成分（I）の比重は、混合系の比重として上記手法によって計算した。また、C [cm³]の液晶シール剤中の固形成分（I）の含有量は、C [cm³]の液晶シール剤を採取した後にその重量を測定し、固形成分（I）の含有率をかけることで算出した。なお、C [cm³]は全て100 cm³に統一して測定した。

また、各液晶シール剤のチクソ比は、E型粘度計（東機産業株式会社製）を使用して、液晶シール剤の25℃における5 rpm及び0.5 rpmでの粘度を測定し、その値から0.5 rpmでの粘度／5 rpmでの粘度の値を算出することによって求めた。

[0048]

[表1]

		比重A	ショアーA硬度	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
固形成分 (I)	シリコンゴム	①	0.97 30	100				250
	スチレンゴム	②	0.89 15		100			
	スチレンオレフィンゴム	③	0.89 36			100		
	コアシェルアクリル微粒子	④	1.15 100	2	2	2	2	2
	球状シリカ	⑤	1.42 100	15	15	15	15	15
	シリコンレジン	⑥	1.3 100				100	
(メタ)アクリル化エポキシ樹脂 (I I)	レゾルシンジグリシジルエーテルのアクリル化物	⑦		160	160	160	160	160
熱硬化剤 (I I I)	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	⑧		61	61	61	61	61
熱ラジカル重合開始剤 (I V)	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	⑨		4	4	4	4	4
シランカップリング剤 (V)	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	⑩		4	4	4	4	4
	N-2- (アミノエチル) -3-アミノプロピルトリエトキシシラン	⑪		1	1	1	1	1
エポキシ樹脂 (V I)	レゾルシンジグリシジルエーテル	⑫		20	20	20	20	20
硬化促進剤	トリス (3-カルボキシエチル) イソシアヌレート	⑬		50	50	50	50	50
固形成分 (I) の比重	A			1.03	0.96	0.96	1.31	1
C [cm ³] 中のシール剤中固形成分 (I) の重量	B			26.7	26.7	26.7	26.7	44.7
シール剤採取量 (体積)	C			100	100	100	100	100
体積占有率	B / (A × C)			0.26	0.28	0.28	0.20	0.45
チクソ比	(0.5 / 5 r p m)			2.1	2.2	2.2	1.9	4.0

- ① KMP-594 (信越化学工業株式会社 一次平均粒子径: 3 μm)
 ② T320C (三菱化学工業株式会社 一次粒子径: 3 μmに粉砕して使用)
 ③ SEPS2063 (クラレ株式会社 一次平均粒子径: 3 μmに粉砕して使用)
 ④ ゼフィアックF-351S (アイカ工業株式会社 一次平均粒子径: 0.3 μm)
 ⑤ X-24-9163A (信越化学工業株式会社 一次平均粒子径: 0.11 μm)
 ⑥ KMP-701 (信越化学工業株式会社 一次平均粒子径: 3.5 μm)
 ⑦ 合成例1で合成
 ⑧ H C I C (株式会社日本ファインケム製 平均粒子径: 1.5 μmに粉砕して使用)
 ⑨ 合成例2で合成
 ⑩ サイラエースS-510 (チッソ株式会社製)
 ⑪ K B M-603 (信越化学工業株式会社製)
 ⑫ E X-201 (ナガセケムテックス株式会社製)
 ⑬ C I C 酸 (四国化成工業株式会社 平均粒子径: 1.5 μmに粉砕して使用)

[0049] 実施例1～4、比較例1で調製した液晶シール剤について、以下の評価を行った。結果を表2にまとめる。

[0050] [セルギャップ評価]

液晶シール剤各100gにスペーサとして直径5 μmのガラスファイバー (P F-50S: 日本電気硝子株式会社製) 1gを添加して混合攪拌脱泡を行い、シリンジに充填した。このシリンジに充填した液晶シール剤を、ディスプレイ (S H O T M A S T E R 300: 武蔵エンジニアリング株式会社製) を使ってI T O透明電極付きガラス基板 (470×370×0.7 S P 30 I T O: ジオマテック株式会社製) に塗布し、シールパターン及びダミーシールパターンを形成した。次いで、液晶 (J C-5015 L A; チッソ株

式会社製)の微小滴をシールパターンの枠内に滴下した。さらにもう一枚のラビング処理済みガラス基板に面内スペーサ(ナトコスペーサ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、貼り合わ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わせた。大気開放してギャップ形成した後、10分間放置した後、 120°C のオーブンに投入して1時間加熱硬化させ、偏光顕微鏡にてセルギャップ形成を観察した。

以下基準に従って評価した。

○:セル内が均一に $3\mu\text{m}$ のセルギャップとなっている

△:セル内に $4\mu\text{m}$ 程度のギャップがでていない場所がある

×:シールが決壊し、セルが形成できない

[0051] [シール形状]

シリンジに充填した液晶シール剤をディスペンサー(SHOTMASTER 300:武蔵エンジニアリング株式会社製)を使って、塗出圧 400kPa 、塗布速度 20mm/sec 、クリアランス $50\mu\text{m}$ 、ノズル径 $200\mu\text{m}$ で直線塗布したときの線形を観察し、以下基準に従って評価した。

○:シール幅のばらつきが5%未満

△:シール幅のばらつきが10%未満

×:シール幅のばらつきが10%以上

[0052] [液晶シール剤接着強度テスト]

液晶シール剤 100g にスペーサとして直径 $3\mu\text{m}$ のグラスファイバー 1g を添加して混合攪拌を行った。この液晶シール剤を $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ のガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に $1.5\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ のガラス片を貼り合わせ、 120°C のオーブンに1時間投入して硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度をボンドテスター(SS-30WD:西進商事株式会社製)を使用して測定した。その結果を表2に示す。

[0053]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
シール形状	○	○	○	△	×
セルギャップ	○	○	○	△	×
接着強度 (MPa)	55	56	58	31	23

[0054] 表2の結果より、本発明による実施例の液晶シール剤は、シール形状が良好であるため、作業性が良好であり、所望のセルギャップが形成され、かつ接着性に優れることが確認された。特に実施例1～3の液晶シール剤は全評価において優れた結果を示した。実施例4の液晶シール剤は、固形成分（I）の比重A [g/cm³] が1.31であり、また固形成分（I）の総量中、ショアA硬度が10～70の固形成分（I-1）を85質量%以上含有しないため、若干劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明の液晶シール剤は、液晶の液晶シール剤への差込耐性に優れ、さらに接着強度等のような液晶シール剤としての一般的な特性においても優れるものであり、長期信頼性に優れる液晶表示セルの製造を容易にすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 固形成分 (I) を含有する液晶シール剤であって、前記固形成分 (I) の比重を $A \text{ [g / cm}^3\text{]}$ 、液晶シール剤中の含有量を $B \text{ [g]}$ とし、液晶シール剤の体積を $C \text{ [cm}^3\text{]}$ と定義した場合に、前記 A 、 B 、及び C が下記数式 (a) を満たし、かつ、E 型粘度計を用いて 25°C における 5 rpm 及び 0.5 rpm の条件で測定した粘度の値において、 0.5 rpm での粘度 / 5 rpm での粘度で示されるチクソ比が $1.1 \sim 3.0$ である液晶滴下工法用液晶シール剤。
- $$0.2 \leq B / (A \times C) \leq 0.4 \dots (a)$$
- [請求項2] 前記 $A \text{ [g / cm}^3\text{]}$ が、 $0.85 \sim 1.10 \text{ g / cm}^3$ 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] 前記固形成分 (I) の総量中、ショア A 硬度が $10 \sim 70$ の固形成分 (I-1) を 85 質量%以上含有する請求項 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] 前記固形成分 (I-1) が、シリコンゴム、スチレンゴム、スチレンオレフィンゴム、アクリルゴムから選択される 1 又は 2 以上の固形成分である請求項 3 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項5] (メタ) アクリル化エポキシ樹脂 (II)、熱硬化剤 (III)、及び熱ラジカル重合開始剤 (IV) を含有する請求項 1 乃至 4 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6] 前記 (メタ) アクリル化エポキシ樹脂 (II) 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 5 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項7] 前記熱硬化剤 (III) が多価ヒドラジド化合物である請求項 5 又は 6 に記載の液晶滴下工法用液晶シール剤。
- [請求項8] 前記熱ラジカル重合開始剤 (IV) 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 5 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] シランカップリング剤（V）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] エポキシ樹脂（V1）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シールされた液晶表示セル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08G59/17(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1339, C08G59/17, C08G59/40, 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.
A	JP 2009-229722 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	WO 2008/102550 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text; all drawings & CN 101617267 A & KR 10-2009-0112710 A & HK 1136357 A & TW 200900816 A	1-12
A	JP 2007-79588 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), entire text; all drawings (Family: none)	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
19 August, 2013 (19.08.13)Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069384

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-139922 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text; all drawings & WO 2009/063787 A1 & KR 10-2010-0084162 A & CN 101861545 A & TW 200931142 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, C08G59/17(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1339, C08G59/17, C08G59/40, 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
A	JP 2009-229722 A（積水化学工業株式会社）2009.10.08, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-12
A	WO 2008/102550 A1（三井化学株式会社）2008.08.28, 全文, 全図 & CN 101617267 A & KR 10-2009-0112710 A & HK 1136357 A & TW 200900816 A	1-12
A	JP 2007-79588 A（日本化薬株式会社）2007.03.29, 全文, 全図（ファミリーなし）	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

1 9 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 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 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）

清水 督史

2 L

3 6 1 0

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-139922 A (日本化薬株式会社) 2009.06.25, 全文, 全図 & WO 2009/063787 A1 & KR 10-2010-0084162 A & CN 101861545 A & TW 200931142 A	1-12