

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

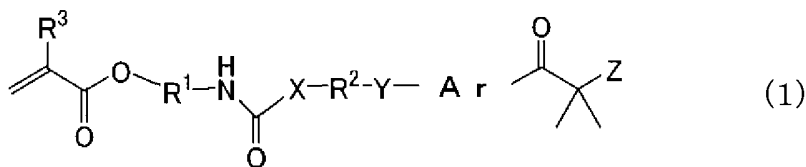
(10) 国際公開番号
WO 2006/027982 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) C08F 290/06 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015893
- (22) 国際出願日: 2005年8月31日 (31.08.2005)
- (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2004-258062 2004年9月6日 (06.09.2004) 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): 落直之 (OCHI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒3300835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町2-336-410 Saitama (JP). 浅野豊文 (ASANO, Toyohumi) [JP/JP]; 〒3380001 埼玉県さいたま市中央区上落合6-7-17-203 Saitama (JP). 今泉 雅裕 (IMAIZUMI, Masahiro) [JP/JP]; 〒1150052 東京都北区赤羽北1-15-5-304 Tokyo (JP). 工藤勝 (KUDOU, Masaru) [JP/JP]; 〒3370017 埼玉県さいたま市見沼区風渡野403-3 Saitama (JP). 西原 栄一 (NISHIHARA, Eiichi) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂5-40-2 Tokyo (JP). 平野 雅浩 (HIRANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒3620001 埼玉県上尾市上473-1 Saitama (JP). 吉井 広太 (YOSHII, Kouta) [JP/JP]; 〒3300835 埼玉県さいたま市大宮区北袋町2-336 カヤホーム大宮404 Saitama (JP). 市村 純夫 (ITIMURA, Sumio) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-33-5 Tokyo (JP). 古後 真紀子 (KOGO, Makiko) [JP/JP]; 〒3360042 埼玉県さいたま市南区大字大谷口981-18 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 川口 義雄, 外(KAWAGUCHI, Yoshio et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目1番11号 友泉新宿御苑ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, SI, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL SEALING MATERIAL 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



X = O or S

Y = O or S

Z = OH or N₂O

(57) Abstract: Disclosed are a photopolymerization initiator having an extremely low possibility of contaminating liquid crystals, and a liquid crystal sealing material using such a photopolymerization initiator. Specifically disclosed is a liquid crystal sealing material which is characterized by containing a reactive photopolymerization initiator (a) represented by the general formula (1) below and a photocurable resin (b). (1) (In the formula, R¹ represents a divalent straight chain, branched or cyclic lower alkylene group having 1-10 carbon atoms or an arylene group; R² represents a divalent straight chain, branched or cyclic lower alkylene group having 1-10 carbon atoms or an arylene group; Ar represents an arylene group; R³ represents a hydrogen atom or a methyl group; X and Y respectively represent O or S; and Z represents a hydroxyl group or a morpholino group.)

[続葉有]

WO 2006/027982 A1



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。

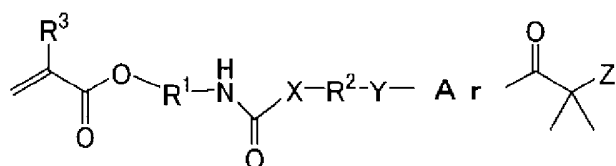
(57) 要約:

【課題】液晶に対して極めて汚染性が低い光重合開始剤及びそれを用いた液晶シール剤を提供すること。

【解決手段】

(a) 一般式(1)で表される反応性光重合開始剤と(b)光硬化性樹脂を含有することを特徴とする液晶シール剤。

【化1】



X = O or S

Y = O or S

Z = OH or N₆O

(式中、R1は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、R2は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、Arはアリーレン基を示し、R3は水素原子またはメチル基を示す。またX、YはO又はSであり、Zはヒドロキシル基又はモルホリノ基の何れか一方である。)

明 細 書

液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セル

技術分野

- [0001] 本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳しくは、一方の基板に形成された光熱硬化併用型の液晶シール剤の壁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、該液晶シール剤を硬化させることにより液晶が封止される液晶表示セルの製造に用いる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提案されていた(特許文献1、特許文献2参照)。具体的には、一方の基板に形成された液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることで液晶が封止される液晶表示セルの製造方法である。
- [0003] しかし、液晶滴下工法は、液晶シール剤がまず未硬化の状態では液晶に接触するため、その際に液晶シール剤の成分が液晶に溶解して液晶の比抵抗を低下させシール近傍の表示不良が発生する問題点がある。
- [0004] 液晶滴下工法において、基板を貼り合わせた後の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、加熱による液晶の膨張により低粘度化した硬化途中の液晶シール剤から液晶が漏れてしまうという問題と低粘度化した液晶シール剤の成分が液晶に溶解してしまうという問題があり、これらの問題は解決が困難であり、いまだ実用化されていない。
- [0005] 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(特許文献3参照)については、光硬化の際にイオンが発生するため、これを液晶滴下工法に使用した場合、接触状態の液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の比抵抗を低下させるという問題がある。又、ラジカル重合型の液晶シール剤(特許文献

4参照)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。

[0006] このように熱硬化法、光硬化法は様々な問題点を抱えており、現実には光熱硬化併用法が最も実用的な工法と考えられている(特許文献5参照)。光熱硬化併用法は、基板に挟まれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。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り、特に先に述べた遮光部分に対する対策、すなわち、熱硬化時の光硬化しなかった部分からのシール剤成分の液晶溶出への対策が必要になってくる。その解決方法としては、(1)シール剤成分が溶出する前に低温速硬化させる、(2)シール剤を液晶組成物に溶出し難い成分で構成する等が考えられる。当然、低温速硬化とすることは同時に使用時のポットライフが悪くなることを意味するので実用上大きな問題となる。故にポットライフが長く液晶汚染性の低い液晶シール剤を実現する為には、液晶組成物に溶出し難い成分で構成することが必要になってくる。

[0007] しかしながら市販されているアセトフェノン系開始剤、ベンゾイン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤等の光重合開始剤は液晶と接触したとき液晶中に溶出し易く、さらには液晶の比抵抗値を下げるという問題を有している。

特許文献6には光重合開始剤について記載がある。この開始剤は分子内に光反応性基(アクリロイル基)と光開始部位を併せ持つので、光重合後硬化物中に取り込まれ、加熱行程での溶出を低減することができるものと考えられる。その構造からは、IPDI(イソホロンジイソシアネート)、2-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシ-2-メチルプロピオフェノン、HEA(2-ヒドロキシアクリレート)の3成分を原料化合物として用い、これらの逐次付加反応或いは一括付加反応により合成されているものと推定される。しかし、係る特許に記載されている構造式は光ラジカルを発生するものであるとは

考え難く、また、この開始剤は3成分系の合成品である為、多量の副生成物や残留原料成分の為、液晶汚染性において課題が残り、また目的化合物のみを単離精製することもコスト的・工業的に困難であると予想される。

また、特許文献7にも光重合開始剤について記載がある。しかし、この光重合開始剤も同様のコンセプトであり、3成分系の合成品である。従って、副生成物や残留原料成分による液晶汚染性の課題及び単離精製の困難さといった課題は依然改善されていない。

[0008] 以上述べてきたように、液晶滴下工法用の光熱硬化併用型液晶シール剤用途の光重合開始剤で液晶汚染性において満足なものは未だ無い。

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2001-89743号公報

特許文献4:特開平01-243029号公報

特許文献5:特許第2846842号公報

特許文献6:特開2001-133794公報

特許文献7:特開2004-163763公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

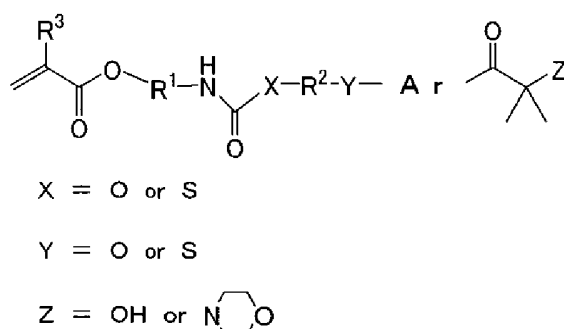
[0009] 本発明は、一方の基板の周縁部に形成された液晶シール剤の壁の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせて、液晶シール部に光照射後、加熱硬化で液晶表示セルが製造される液晶滴下工法に用いられる液晶シール剤に関するものであり、工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度に優れる液晶シール剤を提案するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたものである。即ち本発明は、

(1) (a)一般式(1)で表される反応性光重合開始剤と(b)光硬化性樹脂を含有することを特徴とする液晶シール剤、

[0011] [化1]



(式中、R1は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、R2は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、Arはアリーレン基を示し、R3は水素原子またはメチル基を示す。またX、YはO又はSであり、Zはヒドロキシル基又はモルホリノ基の何れか一方である。)

- (2) 一般式(1)においてR1がエチレン基である(1)に記載の液晶シール剤、
- (3) 一般式(1)においてR2がエチレン基であり、Arがフェニレン基である(1)又は(2)に記載の液晶シール剤、
- (4) 液晶シール剤全体に対して、反応性光重合開始剤の含有率が0.5重量%～20重量%である(1)乃至(3)の何れか1項に記載の液晶シール剤、
- (5) 光硬化性樹脂(b)がエポキシ(メタ)アクリレート樹脂である(1)乃至(4)の何れか1項に記載の液晶シール剤、
- (6) 更に、(c)無機充填剤を含有する(1)乃至(5)の何れか1項に記載の液晶シール剤、
- (7) 更に、(d)エポキシ樹脂及び(e)熱硬化剤を含有する(1)乃至(6)の何れか1項に記載の液晶シール剤、
- (8) 熱硬化剤(e)がジヒドラジド類である(7)に記載の液晶シール剤、
- (9) 更に、(f)シランカップリング剤を含有する(1)乃至(8)の何れか1項に記載の液晶シール剤、
- (10) シランカップリング剤(f)がアミノ基を有するシランカップリング剤である(9)に記載の液晶シール剤、

(11) (1)乃至(10)の何れか1項に記載の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、

(12)一方の基板に形成された(1)乃至(10)の何れか1項に記載の液晶シール剤の壁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を特徴とする液晶表示セルの製造方法、

に関する。

発明の効果

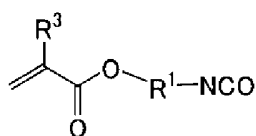
[0012] 本発明で用いられる反応性光重合開始剤は極めて液晶汚染性の低い開始剤であり、シール剤の信頼性をより高めるものである事が確認された。また、低液晶汚染性に極めて優れた本発明の液晶シール剤を液晶滴下工法に使用することにより、信頼性の優れた液晶表示セルの製造が可能になった。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0014] 本発明で用いられる一般式(1)で表される反応性光重合開始剤(a)は、一般式(2)

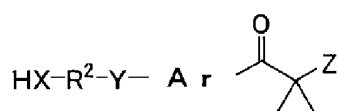
[0015] [化2]



(式中、R1は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、R3は水素原子またはメチル基を示す。)


で表されるイソシアネート基を有する(メタ)アクリレートモノマーと、一般式(3)

[0016] [化3]



X = O or S

Y = O or S

Z = OH or 

(式中、R²は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、Arはアリーレン基を示す。またX、YはO又はSであり、Zはヒドロキシル基又はモルホリノ基の何れか一方である。)

で表される水酸基またはチオール基を有するアリーロイル化合物を反応させて得られる。

一般式(2)で表されるイソシアネート基をもつラジカル反応性(メタ)アクリレートモノマーは、水酸基またはチオール基と反応するイソシアネート基とラジカル重合性基を1分子中に併せ持った構造をしているものであれば、特に限定されるものではないが、R¹としての低級アルキレン基とはC₁~C₁₀の直鎖・分岐・環状、置換または無置換、飽和または不飽和炭化水素を示し、好ましくはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のC₁~C₁₀の直鎖または分岐アルキレン基であり、特に好ましくはエチレン基である2-イソシアネートエチルメタクリレートである。

一般式(3)で表される水酸基またはチオール基を持つアリーロイル化合物(反応性基を有しない光重合開始剤)は、1分子中に、イソシアネート基と反応する水酸基またはチオール基を有しているアリーロイル化合物であれば特に限定されるものではないが、R²としての低級アルキレン基とはC₁~C₁₀の直鎖・分岐・環状、置換または無置換、飽和または不飽和炭化水素を示し、好ましくはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のC₁~C₁₀の直鎖または分岐アルキレン基であり、アリーレン基としてはフェニレン基・ナフチレン基・ビフェニレン基・ピロリレン基・チエニレン基等が挙げられる。特に好ましくはR²がエチレン基であり、Arがフェニレン基である2-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシ-2-メチルプロピオフェノン又は1-[4-[(2-ヒドロキシエチル)-チオ]フェニル]-2-メチル-2-(4-モルフォリノ)-1-プロパノン又は1-

[4-[(2-メルカプトエチル) -チオ]フェニル]-2-メチル-2-(4-モルフォリノ)-1-プロパノンである。

これら2種の化合物を70°C~100°Cの熱により縮合反応し、目的とする反応性光重合開始剤(a)を得ることができる。なお、反応に際して、両者の化合物の使用量は、一般式(2)で表される化合物を1.0molに対して一般式(3)で表される化合物を0.9~1.1mol程度に設定して反応すればよい。このとき必要に応じて溶剤を使用することも可能である。

[0017] この方法により合成された反応性光重合開始剤は、ラジカル重合反応性基とラジカル発生基を併せもっている為、開始剤も反応性基の存在により架橋反応して硬化反応に寄与する。従って、未反応不純物に対して非常に敏感である液晶に対しても溶出しにくく、液晶の配向不良を引き起こさず、パネルの信頼性を維持できる。また、この反応性光重合開始剤は、一般式(2)で表されるイソシアネート基をもつラジカル反応性(メタ)アクリレートモノマーと一般式(3)で表される水酸基またはチオール基を持つアリーロイル化合物の1対1の反応生成物である為、不純物、異性体の生成も無く、液晶汚染性という観点から考えると、より信頼性の高い材料となる。

また本発明の液晶シール剤中、反応性光重合開始剤である(a)成分の含有率は0.5重量%~20重量%が好ましく、特に好ましくは2重量%~10重量%である。この反応性光重合開始剤の量が2重量%より少ないと光硬化反応が充分でないことがあり、20重量%より多くなると開始剤の量が多すぎて液晶に対する開始剤による汚染や硬化樹脂特性の低下が問題になる場合がある。

[0018] 本発明で用いられる、光硬化性樹脂(b)は、液晶への溶出性が低ければ特に限定されるものではないが、液晶汚染性の見地から、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が特に好ましい。このエポキシアクリレート樹脂又はエポキシメタクリレート樹脂(b)成分は、分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂にアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得ることができる。この合成反応は一般的に知られている方法により行える。例えば、エポキシ樹脂に所定の当量比のアクリル酸又はメタクリル酸を触媒(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、メキノン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等)を添加して例えば80~110°Cでエステル化反応を行う。また、分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド付加ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールS型エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド付加ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド付加ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールS型エポキシ樹脂、アルキレンオキサイド付加ビスフェノールS型エポキシ樹脂が好ましい。

[0019] 本発明において、光硬化性樹脂(b)の液晶シール剤に占める含有量は20重量%~80重量%程度であることが好ましい。

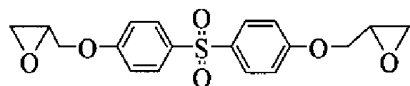
[0020] 本発明で使用しうる無機充填剤(c)としては、熔融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは熔融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルクである。これら無機充填

剤は2種以上を混合して用いても良い。

[0021] 本発明で使用しうる無機充填剤の液晶シール剤中の含有量は、通常5～40重量%、好ましくは15～25重量%である。無機充填剤の含有量が5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、無機充填剤の含有量が40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ってしまう場合がある。

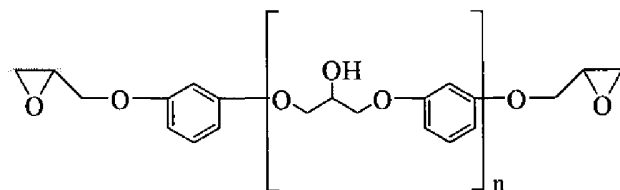
本発明で用いられうるエポキシ樹脂(d)としては、特に限定されるものではないが、液晶汚染性の観点より、液晶に対して溶出し難いエポキシ樹脂である事が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールS型エポキシ樹脂(4)、

[0022] [化4]



レゾルシンジグリシジルエーテル多量体(5)、

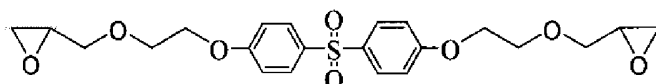
[0023] [化5]



(式中、nは1乃至10の整数を表す。)

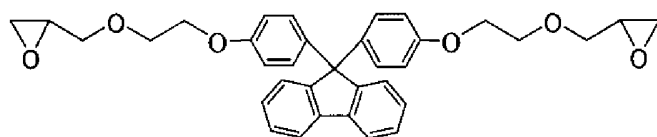
エチレンオキサイド付加ビスフェノールSのジグリシジルエーテル(6)、

[0024] [化6]



エチレンオキサイド付加ビスフェノールフルオレンのジグリシジルエーテル(7)、

[0025] [化7]



等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0026] また、本発明に使用するエポキシ樹脂の加水分解性塩素量は600ppm以下であることが好ましく、さらに好ましくは300ppm以下である。加水分解性塩素量が600ppmより多くなると液晶に対する液晶シール剤の汚染性が問題になる場合がある。加水分解性塩素量は、例えば約0.5gのエポキシ樹脂を20mlのジオキサソランに溶解し、1NのKOH/エタノール溶液5mlで30分還流した後、0.01N硝酸銀溶液で滴定することにより定量することができる。

[0027] かかるエポキシ樹脂(d)の液晶シール剤に占める含有量は、5重量%～50重量%程度であることが好ましい。

本発明の液晶シール剤は熱硬化剤(e)を含有することが好ましい。熱硬化剤についてはエポキシ樹脂と反応して硬化物を形成するものであれば特に限定されるものではないが、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経時的な粘度変化が少ないことが重要である。熱硬化条件としては液晶滴下方式の場合、封入される液晶の特性低下を最小限に留める為、一般に120℃、1時間程度での低温硬化能が求められている。以上の点を鑑みて、本発明の液晶シール剤における熱硬化成分として特に多官能ヒドラジド類、多価アミン類を使用することが好ましい。

多官能ジヒドラジド類とは、この場合分子中に2個以上のヒドラジド基を有するものを指し、その具体例としては、例えば、カルボヒドラジド、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、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, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン等のバリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。多官能ジヒドラジドを硬化剤として使用する場合には、潜在性硬化剤とするために、粒径を細かくして均一に分散することが好ましい。多官能ジヒドラジドのうち、好ましいのはジヒドラジドであり、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、バリンヒダントイン骨格を有するジヒドラジド類である。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。なお、平均粒径は極端に小さく(例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以下)にならないように調製するのが好ましい。

一方、多価アミン類とは、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。

[0028] 本発明の液晶シール剤中、成分(e)成分の配合比は、(d)成分のエポキシ基の当量に対して $0.8\sim 1.5$ 当量が好ましく、より好ましくは $0.9\sim 1.2$ 重量部である。(d)成分の量が 0.8 当量より少ないと熱硬化反応が不十分となり、接着力、ガラス転移点が低くなることがある。一方、当量が 1.5 より多いと、硬化剤が残留して接着力が低下し、またポットライフも悪化する場合がある。

[0029] 本発明の液晶シール剤は接着強度を向上させるために、シランカップリング剤(f)を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピル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

ピルトリメキシシラン、ビニルトリメキシシラン、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キシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメキシシラン、3-クロロプロピルトリメ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。

かかるシランカップリング剤(f)の液晶シール剤に占める含有量は、0.01重量%~1重量%程度であることが好ましい。

[0030] 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、有機充填剤、無機充填剤ならびに顔料、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。

[0031] 本発明の液晶シール剤を得る方法の一つとして、まず(a)成分、(b)成分に必要な応じ、(d)成分、(f)成分を溶解混合する。次いでこの混合物に無機充填剤(c)成分、更に(d)成分を用いた場合は熱硬化剤として(e)成分、並びに必要な応じ有機フィラー、消泡剤、及びレベリング剤等の所定量を添加し、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例示される。

[0032] 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、例えば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の周縁部にディスペンサー等により該液晶シール剤を塗布した後、該液晶シール剤の壁の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させ

て光硬化させる。紫外線照射量は、好ましくは $500\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $1000\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 4000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量が好ましい。その後、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ 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重量部が好ましく、さらに好ましくは0.5～2重量部、最も好ましくは0.9～1.5重量部程度である。

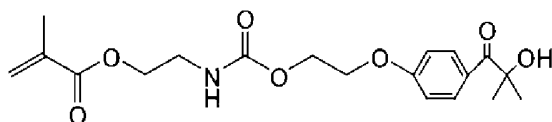
実施例

[0033] 以下に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

合成例1 (a)反応性光重合開始剤の合成1

イソシアネート基をもつラジカル反応性(メタ)アクリレートモノマーとして2-イソシアネートエチルメタクリレート(昭和電工(株)製、カレンズMOI)155g、水酸基を持つアリーロイル化合物として2-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシ-2-メチルプロピオフェノン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、IRG-2959)224gを反応容器に入れ、これに重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.76g添加した。これを、 80°C まで昇温し、そのまま約26時間攪拌した。得られた反応液をメチルイソブチルケトンとトルエンの混合溶剤に溶解し、水洗を行った。その後、メチルイソブチルケトンとトルエンを留去し、酢酸エチルとn-ヘキサンを用いた再結晶を行うことにより目的とする下記構造式で表される反応性光重合開始剤を得た。

[0034] [化8]

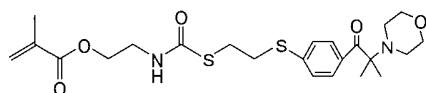


合成例2 (a)反応性光重合開始剤の合成2

イソシアネート基をもつラジカル反応性(メタ)アクリレートモノマーとして2-イソシアネ

ートエチルメタクリレート(昭和電工(株)製、カレンズMOI) 155g、チオール基を持つアリーロイル化合物として1-[4-[(2-メルカプトエチル)-チオ]フェニル]-2-メチル-2-(4-モルフォリノ)-1-プロパノン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、CGI967) 325gを反応容器に入れ、320gのトルエンに溶解し、これに重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.96g添加した。これを、80℃まで昇温し、そのまま約32時間攪拌した。得られた反応液をメチルイソブチルケトンとトルエンの混合溶剤に溶解し、水洗を行った。その後、メチルイソブチルケトンとトルエンを留去することにより目的とする下記構造で表される反応性光重合開始剤を得た。

[0035] [化9]



比較合成例1 特許文献6の反応性光重合開始剤の合成

ラジカル反応性アクリレートモノマーとして2-ヒドロキシエチルアクリレート(大阪有機化学工業(株)製、HEA) 58g、ジイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)、IPDI) 84g、を反応容器に入れ、これに重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.51g添加した。これを、80℃まで昇温し、そのまま約12時間攪拌した。得られた反応液に水酸基を含有するアリーロイル化合物として2-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシ-2-メチルプロピオフェノン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、IRG-2959) 112gを加え、80℃まで昇温し、そのまま約26時間攪拌した。得られた反応液をメチルイソブチルケトンとトルエンの混合溶剤に溶解し、水洗を行った。その後、メチルイソブチルケトンとトルエンを留去することにより特許文献6に記載の反応性光重合開始剤(KR-02)を得た。

実施例1

合成例1で合成した反応性光重合開始剤を7.2重量部、ビスフェノールFエポキシ樹脂(東都化成(株)製、YDF-8170C;エポキシ当量160g/eq)のエポキシアクリレートと120重量部、エポキシ樹脂として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) 30重量部、アミノシランカップリング剤(N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシ

ラン、信越シリコン製、KBM-603)0.2重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。室温に冷却後、アジピン酸ジヒドラジド(商品名ADH;大塚化学株式会社製ジェットミル粉碎グレードを更にジェットミルで微粉碎したもの)10.1重量部、アルミナ(製、SPC-Al、平均粒径1.0 μ m)25重量部、ゴム(大阪化成製、パラロイドEXL-2655、平均粒径 μ m)5.8重量部を添加して、3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℃)は240Pa \cdot sであった(R型粘度計(東機産業株式会社製))

実施例2

合成例1で合成した反応性光重合開始剤の代わりに、合成例2で合成した反応性光重合開始剤を用いた以外は実施例1と全く同様にして、液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25℃)は260Pa \cdot sであった(R型粘度計(東機産業株式会社製))

比較例1

合成例1で合成した反応性光重合開始剤の代わりに、比較合成例1で合成した反応性光重合開始剤を用いた以外は実施例1と全く同様にして、液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度(25℃)は320Pa \cdot sであった(R型粘度計(東機産業株式会社製))

素材液晶汚染性テスト

サンプル瓶に光重合開始剤4種(合成例1、合成例2、比較合成例1で合成した2種の光重合開始剤及び、一般に用いられるカルバゾール系開始剤3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾール)を融点付近の温度で溶融させた後0.1g入れ、80℃下で2000mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化した後液晶(メルク製、MLC-6866-100)1mlを加え、120℃オーブンに1時間投入し、その後、0.5時間室温にて放置する。処理が終ったサンプル瓶から液晶のみを取り出し、液体電極LE21(安藤電気製)に入れて、アドバンテスト製エレクトロメーターR-8340により測定電圧10Vで4分後の液晶の比抵抗を測定して行った。またガスクロマトグラフィーによって溶出物の定量も行った。結果を表1に示す。

シール剤接着強度テスト

液晶シール剤100gにスペーサーとして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 \times 50mmのガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に1.5mm \times 1.5mmのガラス片を貼り合わせUV照射機により2000mJ/cm²の紫外線を照射した後、120 $^{\circ}$ Cオープンに1時間投入して硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度を測定した。その結果を表2示す。

シール剤ガラス転移点

得られた液晶シール剤をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに挟み厚み100 μ mの薄膜としたものにUV照射機により2000mJ/cm²の紫外線を照射した後、120 $^{\circ}$ Cオープンに1時間投入して硬化させ、硬化後PETフィルムを剥がしてサンプルとした。TMA試験機(真空理工株式会社製)引っ張りモードにてガラス転移点を測定した。その結果を表2に示す。

表1のように本発明の合成例1及び合成例2の開始剤は比抵抗値、溶出物ともに良好な結果が確認され、一方、比較合成例1の反応性光重合開始剤は、光反応性基を持っていない副生成物の溶出が相当量あった。また、表2に示されるように、本発明の実施例1は比較例1に比べて粘度が低くその為ディスペンス性等のハンドリングに優れ、また接着強度、ガラス転移温度等液晶シール剤としての特性も優れたものであった。

以上のように、本発明の開始剤は極めて液晶汚染性の低い開始剤であり、シール剤の信頼性をより高めるものである事が確認された。また、シール剤の接着強度、ガラス転移点といった機械物性もこれまでのものと比べても遜色ないものであり、液晶滴下方式シール材用の光開始剤として非常に有用であると言える。

[0036] [表1]

	合成例1の開始剤	合成例2の開始剤	比較合成例1の開始剤	カルバゾール系開始剤
汚染比抵抗値	3.09E+12	2.22E+12	4.21E+11	6.30E+9
液晶への溶出	0.03%	0.02%	0.15%	12%

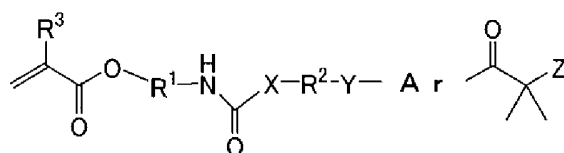
[0037] [表2]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
粘度 (25℃)	240 Pa·s	260 Pa·s	320 Pa·s
接着強度	8.7 MPa	8.3 MPa	8.2 MPa
ガラス転移温度	110℃	115℃	101℃

請求の範囲


- [1] (a)一般式(1)で表される反応性光重合開始剤と(b)光硬化性樹脂を含有することを特徴とする液晶シール剤。

[化1]



X = O or S

Y = O or S

Z = OH or 

- (式中、R1は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、R2は炭素数1乃至10の二価の直鎖、分岐または環状の低級アルキレン基あるいはアリーレン基を示し、Arはアリーレン基を示し、R3は水素原子またはメチル基を示す。またX、YはO又はSであり、Zはヒドロキシル基又はモルホリノ基の何れか一方である。)
- [2] 一般式(1)において、R1がエチレン基である請求項1に記載の液晶シール剤。
- [3] 一般式(1)において、R2がエチレン基であり、Arがフェニレン基である請求項1又は請求項2に記載の液晶シール剤。
- [4] 液晶シール剤全体に対して、反応性光重合開始剤の含有率が0.5重量%~20重量%である請求項1乃至3の何れか1項に記載の液晶シール剤。
- [5] 光硬化性樹脂(b)がエポキシ(メタ)アクリレート樹脂である請求項1乃至4の何れか1項に記載の液晶シール剤。
- [6] 更に、(c)無機充填剤を含有する請求項1乃至5の何れか1項に記載の液晶シール剤。
- [7] 更に、(d)エポキシ樹脂及び(e)熱硬化剤を含有する請求項1乃至6の何れか1項に記載の液晶シール剤。
- [8] 熱硬化剤(e)がジヒドラジド類である請求項7に記載の液晶シール剤。
- [9] 更に、(f)シランカップリング剤を含有する請求項1乃至8の何れか1項に記載の液晶

シール剤。

- [10] シランカップリング剤 (f) がアミノ基を有するシランカップリング剤である請求項9に記載の液晶シール剤。
- [11] 請求項1乃至10の何れか1項に記載の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。
- [12] 一方の基板に形成された請求項1乃至10の何れか1項に記載の液晶シール剤の壁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を特徴とする液晶表示セルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339 (2006.01), **C08F2/50** (2006.01), **C08F290/06** (2006.01)

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 (2006.01), **C08F2/50** (2006.01), **C08F290/06** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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 2001-142086 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-311953 A (Ricoh Co., Ltd.), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2002-317172 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text (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
08 November, 2005 (08.11.05)Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. **G02F1/1339** (2006.01), **C08F2/50** (2006.01), **C08F290/06** (2006.01)

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** (2006.01), **C08F2/50** (2006.01), **C08F290/06** (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用了電子データベース (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
A	JP 2001-142086 A (株式会社リコー) 2001.05.25, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-311953 A (株式会社リコー) 2001.11.09, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-317172 A (日本化薬株式会社) 2002.10.31, 全文 (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	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 08.11.2005	国際調査報告の発送日 22.11.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 福島 浩司 電話番号 03-3581-1101 内線 3255