

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2008/029893

発行日 平成22年1月21日 (2010.1.21)

(43) 国際公開日 平成20年3月13日 (2008.3.13)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
GO2F 1/1339 (2006.01) GO2F 1/1339 505 2H189

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 62 頁)

出願番号	特願2008-533205 (P2008-533205)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/067437	(74) 代理人	100105050 弁理士 鷲田 公一
(22) 国際出願日	平成19年9月6日 (2007.9.6)	(74) 代理人	100131587 弁理士 飯沼 和人
(31) 優先権主張番号	特願2006-243059 (P2006-243059)	(72) 発明者	宮脇 孝久 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成18年9月7日 (2006.9.7)	(72) 発明者	種市 大樹 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-243057 (P2006-243057)		
(32) 優先日	平成18年9月7日 (2006.9.7)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-350317 (P2006-350317)		
(32) 優先日	平成18年12月26日 (2006.12.26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-350198 (P2006-350198)		
(32) 優先日	平成18年12月26日 (2006.12.26)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(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パネルの製造方法、ならびに液晶表示パネル

(57) 【要約】

本発明は、液晶表示パネルに適用されうる液晶シール剤に関する。本発明の液晶シール剤は、(a) 分子内に(メタ)アクリロイル基およびグリシジル基を有し、数平均分子量が500~2000である化合物と、(b) 熱潜在性硬化剤と、(c) ラジカル重合開始剤と、(d) フィラと、を含む。前記(a)成分は、高分子量体でありながら反応性が高く、また潜在硬化性を有するために、液晶に対する溶解度の低さと、硬化性の高さと、粘度安定性の高さとを併せ持つ。よってかかる液晶シール剤を用いて液晶表示パネルを製造すると、生産性の高さを保持しながら、基板と液晶シール剤の硬化物との接着強度が高く、液晶汚染性が低く抑えられているので、表示性が高く良好な高品質の液晶表示パネルを製造することができる。

【特許請求の範囲】

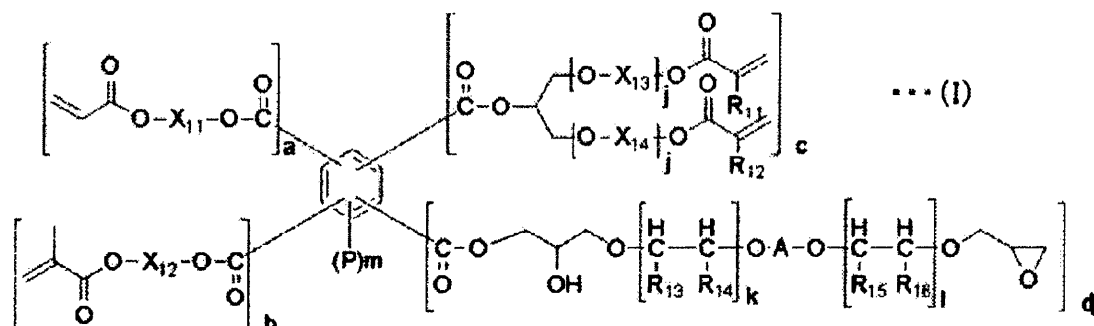
【請求項 1】

- (a) 分子内に(メタ)アクリロイル基およびグリシジル基を有し、数平均分子量が500~2000である化合物と、
 (b) 熱潜在性硬化剤と、
 (c) ラジカル重合開始剤と、
 (d) フィラと、を含む液晶シール剤。

【請求項 2】

前記(a)成分が、下記の一般式(I)で表される化合物である請求項1に記載の液晶シール剤。

【化 1】



[前記一般式(I)中の、

$R_{11} \sim R_{16}$ はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、ただし R_{13} と R_{14} の両方がメチル基であることはなく、かつ R_{15} と R_{16} の両方がメチル基になることはなく；

X_{11} および X_{12} はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基または下記一般式(I-1)で表される基を表し；

X_{13} および X_{14} はいずれか一方が炭素数1~10のアルキレン基、他の一方が下記一般式(I-2)で表される基を表し；

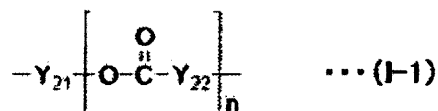
Aは下記一般式(I-3a)、(I-3b)または(I-3c)で表される基を表し；

Pはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、またはニトロ基を表し；

a、bおよびcはそれぞれ独立して0~3の整数を表し、dが1~3の整数を表し、mが0~4の整数を表し、ここで $a + b + c + d + m = 6$ であり、かつa、bおよびcのすべてが0になることはなく；

jが0または1の整数、kおよびlが0~10の整数をそれぞれ表す]

【化 2】



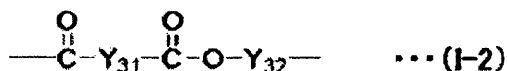
[前記一般式(I-1)中の

Y_{21} および Y_{22} はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基を表し、

Y_{21} は前記一般式(I)中のアクリロイル基のOと結合し、

nは1~10の整数を表す]

【化 3】

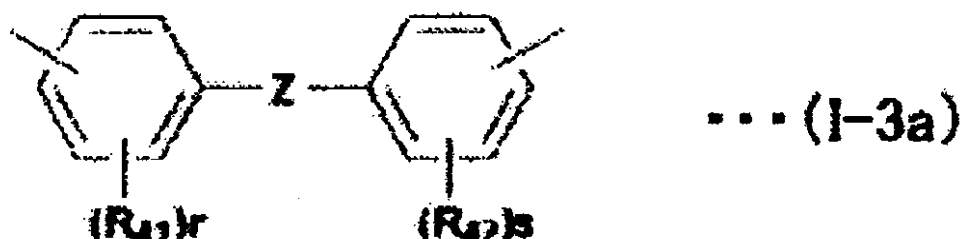


[前記一般式 (I-2) 中の、

Y_{31} および Y_{32} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

Y_{32} は前記一般式 (I) 中のアクリロイル基の O と結合する]

【化 4】



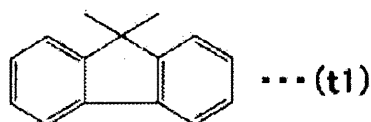
[前記一般式 (I-3a) 中の、

R_{41} および R_{42} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはニトロ基を表し、

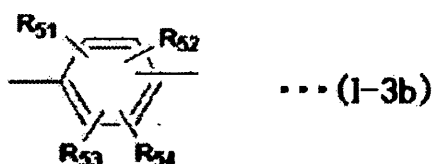
Z は単結合、-O-基、-S-基、-SO₂-基、-C(R_{43})(R_{44})-基、または下記の一般式 (t1) で示される基を表し、ここで R_{43} および R_{44} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはフェニル基を表し、

r および s はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を表す]

【化 5】



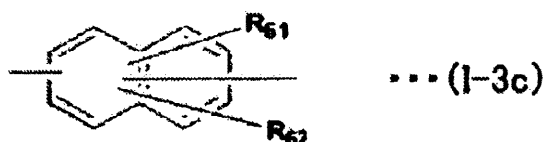
【化 6】



[前記一般式 (I-3b) 中の、

R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、および R_{54} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはニトロ基を表す]

【化 7】



[前記一般式 (I-3c) 中の、

R_{61} および R_{62} はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す]

【請求項 3】

前記一般式 (I) で表される化合物が、分子内に、1 個以上のアクリロイル基と、メタクリロイル基と、エポキシ基とを併せ持つ 1 種以上の化合物である請求項 1 に記載の液晶シール剤。

【請求項 4】

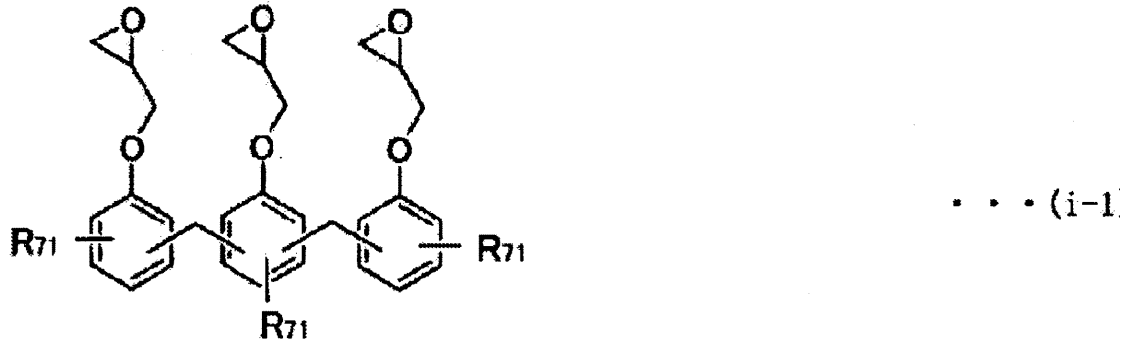
前記 (a) 成分が、(i) 分子内に 3 または 4 個のグリシジル基を有するエポキシ化合

物と、(ii)カルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸誘導体とを反応させて得られる(メタ)アクリロイル基、およびグリシジル基を有する化合物である請求項1に記載の液晶シール剤。

【請求項5】

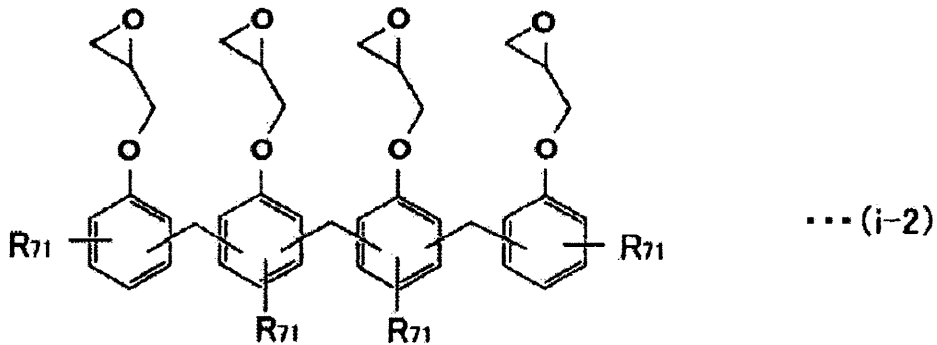
前記(i)成分が、下記一般式(i-1)、(i-2)、(i-3)、または(i-4)で表される化合物である請求項4に記載の液晶シール剤。

【化8】



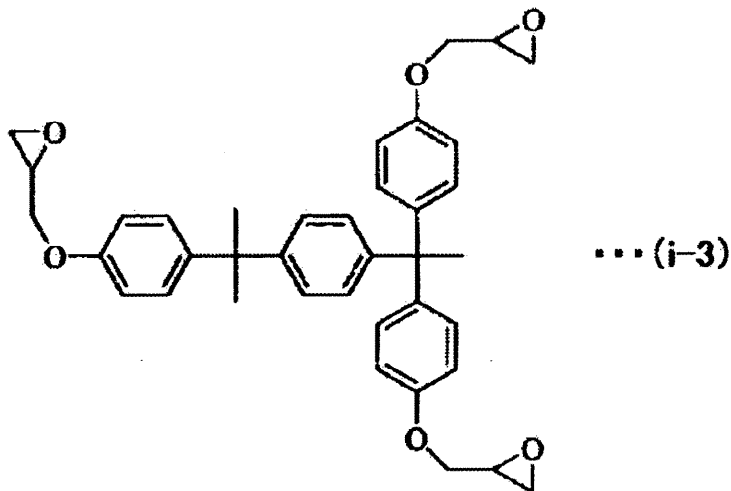
[前記一般式(i-1)中のR₇₁は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表す]

【化9】

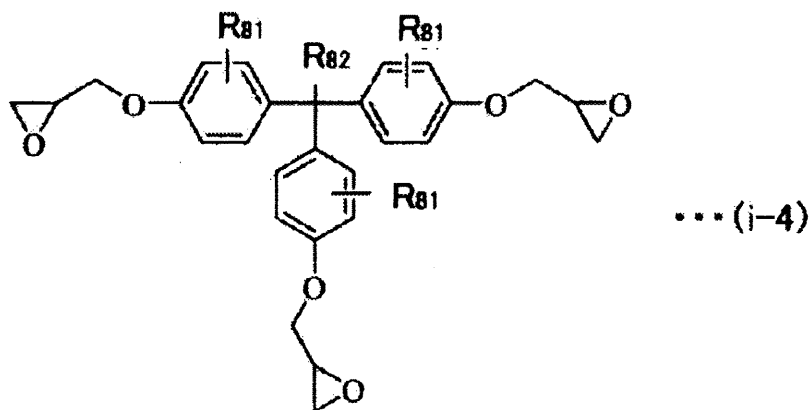


[前記一般式(i-2)中のR₇₁は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を表す]

【化10】



【化 1 1】



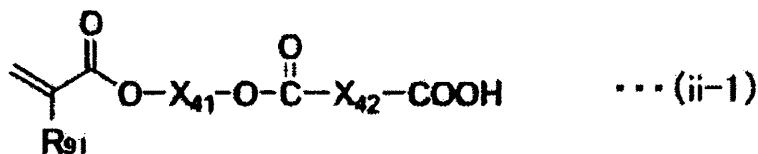
[前記一般式 (i - 4) 中の、

R₈₁ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、R₈₂ は水素原子またはメチル基を表す]

【請求項 6】

前記 (ii) 成分が、アクリル酸、メタクリル酸、下記の一般式 (ii - 1)、または一般式 (ii - 2) 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 1 2】



20

[前記一般式 (ii - 1) 中の

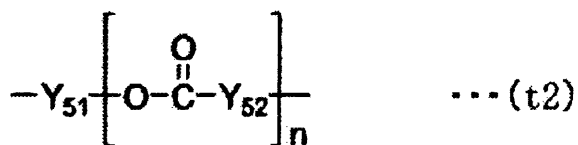
R₉₁ は水素原子またはメチル基を表し、

X₄₁ は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基または下記の一般式 (t 2) で表される基を表し、

X₄₂ は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基または炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基を表す]

30

【化 1 3】



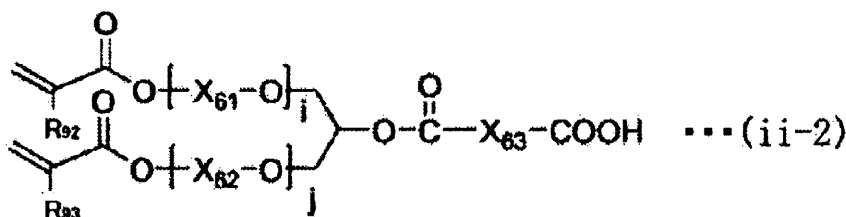
[前記一般式 (t 2) 中の、

Y₅₁ および Y₅₂ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、Y₅₁ は前記一般式 (ii - 1) 中のアクリロイル基の O と結合しており、

n は 1 ~ 10 の整数を表す]

40

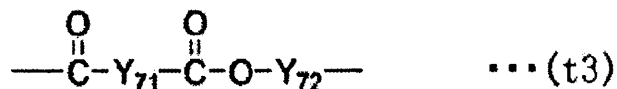
【化 1 4】



[前記一般式 (ii - 2) 中の

50

R₉₂およびR₉₃はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、
 X₆₁は下記的一般式(t3)で表される基を表し、X₆₂は炭素数1~10のアルキレン基を表し、
 X₆₃は炭素数1~20のアルキレン基または炭素数2~6のアルケニレン基を表し、
 iおよびjはそれぞれ独立して0または1の整数を表す]
 【化15】



[前記一般式(t3)中の、

Y₇₁およびY₇₂はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基を表し、

CO基は前記一般式(ii-2)中のアクリロイル基のOと結合する]

【請求項7】

(e)エポキシ樹脂または(f)アクリル化合物のいずれか一方をさらに含む請求項1に記載の液晶シール剤。

【請求項8】

前記(c)成分が、光ラジカル重合開始剤である請求項1に記載の液晶シール剤。

【請求項9】

前記(c)成分が、熱ラジカル重合開始剤である請求項1に記載の液晶シール剤。

20

【請求項10】

前記(a)成分の含有量が、液晶シール剤100質量部に対して5~90質量部である請求項1に記載の液晶シール剤。

【請求項11】

対向する2枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせることにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、

請求項1に記載の液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成された枠状の表示領域を有する1枚以上の基板を準備する工程と、

未硬化状態の前記表示領域内、またはもう一方の基板の上に液晶を滴下する工程と、

前記液晶が滴下された基板と、もう一方の基板とを重ね合わせる工程と、

30

前記2枚の基板に挟まれた液晶シール剤に対して光および熱、あるいは光または熱のいずれか一方を与える工程と、

を含む液晶表示パネルの製造方法。

【請求項12】

前記11に記載の液晶表示パネルの製造方法により得られる液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶シール剤、およびそれを用いた液晶表示パネルの製造方法、ならびに液晶表示パネルに関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、ブロードバンド化の進展、デジタルカメラや携帯電話などの小型電子機器の発展に伴い、薄型・軽量・低消費電力という面で、フラットパネルディスプレイである液晶表示パネルの需要が例外的な伸長を遂げている。液晶表示パネルは、液晶シール剤によって貼り合わされた2枚の透明基板の間に液晶が封入された構造を有しており、上記液晶に対して電圧を印加することにより液晶の配向を制御し、基板に透過させた光の変調を調節することによって画像を表示する装置である。

【0003】

従来、液晶表示パネルは、2枚の基板の間に配置された注入口を有する液晶セル内に液

50

晶を注入した後、注入口を封止することにより液晶表示パネルを製造する液晶注入方式によって主に製造されてきた（例えば、特許文献1参照）。ただし、液晶表示パネルの需要増大に伴って、現在、液晶表示パネルの製造分野では生産性の向上が強く求められているのに対して、液晶注入方式では液晶の注入に時間がかかること、また液晶シール剤を硬化させる際に120～150の温度で数時間の加熱処理が必要であること、などの理由から生産性の低さが大きな問題となっている。

【0004】

そこで、最近では、液晶注入方式に替わる液晶表示パネルの製造方法として、液晶滴下方式が注目されている。液晶滴下方式とは、先ず、2枚の基板のいずれか一方に、ディスプレイまたはスクリーン印刷を用いて液晶シール剤により枠状のシールパターンを形成し；かかる枠内、またはもう一方の基板の上に、微量の液晶を滴下し；高真空中において、液晶シール剤が未硬化の状態では2枚の基板を重ね合わせ；2枚の基板の間にある液晶シール剤に対して紫外線を照射し、仮硬化させた後に、加熱によって液晶シール剤をアフタキュアすることにより液晶表示パネルを製造する方法である。

10

【0005】

この液晶滴下方式によれば、液晶セル内へ液晶を封入する時間が短く、また光と加熱圧縮とを併用させて液晶シール剤を硬化させるために液晶シール剤の硬化時間も短縮されるから、液晶注入方式よりも生産性が向上する。このような液晶注滴下方式に用いられる液晶シール剤としては、光および熱硬化性の液晶シール剤が提案されている（例えば、特許文献2、3参照）。

20

【0006】

ただし、液晶滴下方式では、未硬化状態の液晶シール剤に液晶が直接に接触するために、液晶シール剤の成分が液晶に溶出し、液晶が汚染されやすい。このように液晶が汚染されると、液晶表示パネルの表示性が著しく低下するので大きな問題となる。また、液晶の汚染は、液晶シール剤の硬化物中に未硬化部分が残っている場合にも引き起こされる。未硬化部分から、未硬化状態の液晶シール剤成分が液晶に溶出するためである。液晶シール剤の硬化物中に未硬化部分が残ると、液晶が汚染されるだけでなく液晶表示パネルを構成する基板と液晶シール剤の硬化物との接着強度が低くなり、液晶表示パネルの品質低下を招く可能性が高い。したがって、液晶の汚染防止および前記接着強度の高さの観点から、短時間のうちに隅々まで硬化が進み、硬化物中の未硬化部分が極めて少なく抑えられるように硬化性が高く良好であり、かつ液晶に対する溶解度が低い液晶シール剤の提案が望まれている。

30

【0007】

今までに、接着強度を向上させた液晶シール剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させて得られる部分アクリル化またはメタクリル化されたエポキシ樹脂を成分とする液晶シール剤が提案されている（例えば、特許文献4参照）。また、液晶の汚染を防止し得る液晶シール剤として、（メタ）アクリル基および水酸基を有するアクリル化エポキシ樹脂を含み、前記（メタ）アクリル基の数より前記水酸基の数よりも多い液晶シール剤が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

【特許文献1】国際公開第2004/039885号パンフレット

40

【特許文献2】特開2001-133794号公報

【特許文献3】特開2002-214626号公報

【特許文献4】特許第3162179号

【特許文献5】特開2005-195978号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、特許文献4に記載されているような部分アクリル化エポキシ樹脂は硬化性が低く、かつ低分子量体であるために、液晶に対する溶解度が高く、液晶を汚染しやすい。また、液晶シール剤では、室温付近での粘度安定性の高さが重要視されており、当該粘度安

50

定性は高いことが好ましい。その理由として、室温付近において液晶シール剤の粘度が変動せずに安定していると、所望とする線幅のシールパターンを基板上に形成し易く、かつ液晶表示パネルの製造時における歩留まりを上げることができる。これに対して、前記部分メタクリル化エポキシ樹脂は、室温付近での粘度安定性が低いから液晶シール剤の原料として好ましくない。

【0009】

さらに、特許文献5に記載されているようなアクリル化エポキシ樹脂は粘度安定性が高く良好であるものの、一方では硬化性が低いために液晶シール剤の硬化物中に未硬化部分が残りやすい。そのために、液晶の汚染や、液晶シール剤の硬化物と液晶表示パネルを構成する基板との接着強度の低さが問題視される。

【0010】

したがって、本発明は、硬化性が高く、かつ液晶に対する溶解度が低く抑えられているとともに、粘度安定性の高さが保持された液晶シール剤を提供することを第一の目的とする。また、本発明の液晶シール剤を用いることにより、液晶の汚染が防止され、かつかかる液晶シール剤の硬化物と液晶表示パネルを構成する基板との接着強度が高い液晶表示パネルを、生産性の高さを保持しながら製造することができる方法を提することを第二の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討重ねた結果、液晶シール剤の原料として用いられる化合物の分子量に着目し、所定の範囲で高分子量化された化合物を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

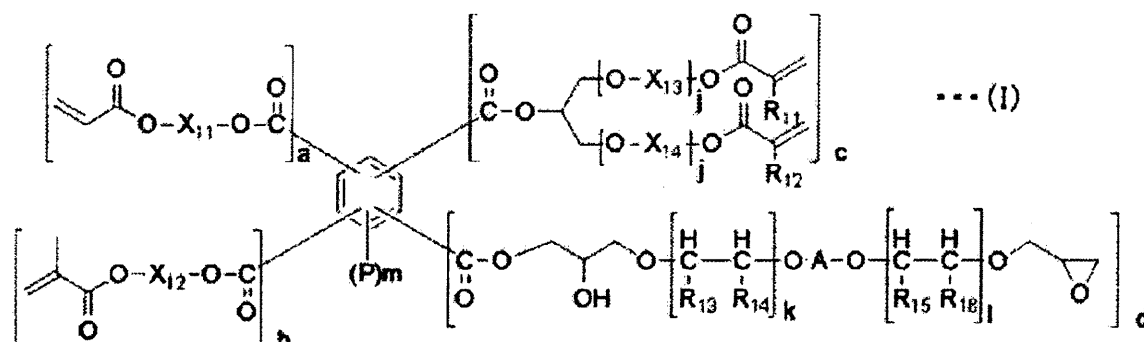
【0012】

すなわち、上記課題は、本発明の液晶シール剤によって解決される。

[1] (a) 分子内に(メタ)アクリロイル基およびグリシジル基を有し、数平均分子量が500~2000である化合物と、(b) 熱潜在性硬化剤と、(c) ラジカル重合開始剤と、(d) フィラと、を含む液晶シール剤。

[2] 前記(a)成分が、下記的一般式(1)で表される化合物である[1]に記載の液晶シール剤。

【化1】



前記一般式(1)中の、

$R_{11} \sim R_{16}$ はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、ただし R_{13} と R_{14} の両方がメチル基であることはなく、 R_{15} と R_{16} の両方がメチル基になることはなく；

X_{11} および X_{12} はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基または一般式(1-1)で表される基を表し；

X_{13} および X_{14} はいずれか一方が炭素数1~10のアルキレン基、他の一方が一般式(1-2)で表される基を表し；

Aは一般式(1-3a)、(1-3b)または(1-3c)で表される基を表し；

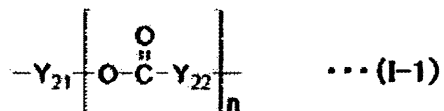
Pはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアル

コキシ基、またはニトロ基を表し；

a、bおよびcはそれぞれ独立して0～3の整数を表し、dが1～3の整数を表し、mが0～4の整数を表し、ここで $a + b + c + d + m = 6$ であり、かつa、bおよびcが同時に0になることはなく；

jが0または1の整数、kおよびlが0～10の整数をそれぞれ表す。

【化2】



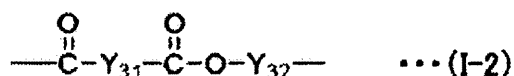
前記一般式(I-1)中の、

Y_{21} および Y_{22} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキレン基を表し、

Y_{21} は前記一般式(I)中のアクリロイル基のOと結合し、

nは1～10の整数を表す。

【化3】



前記一般式(I-2)中の、

Y_{31} および Y_{32} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキレン基を表し、

Y_{32} は前記一般式(I)中のアクリロイル基のOと結合する。

20

【化4】



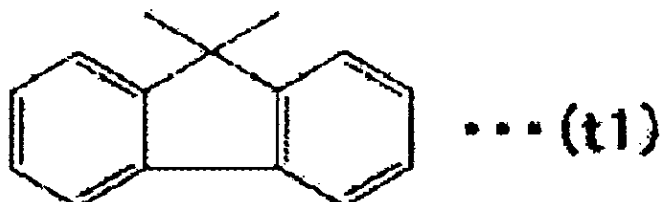
前記一般式(I-3a)中の、

R_{41} および R_{42} はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基またはニトロ基を表し、

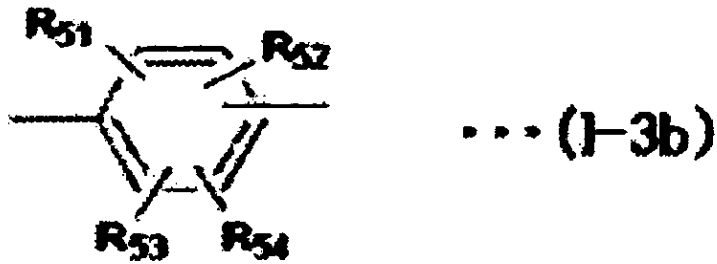
Zは単結合、-O-基、-S-基、-SO₂-基、-C(R_{43})(R_{44})-基、または下記の一般式(t1)で示される基を表し、ここで R_{43} および R_{44} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を表し、

rおよびsはそれぞれ独立して0～4の整数を表す。

【化5】



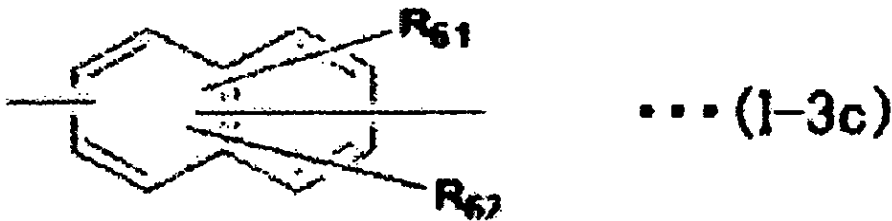
【化 6】



前記一般式 (I-3b) 中の、

R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、および R_{54} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはニトロ基を表す。

【化 7】



前記一般式 (I-3c) 中の、

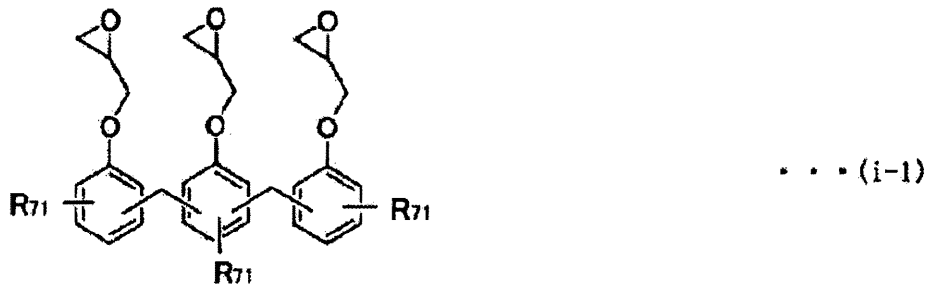
R_{61} および R_{62} はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

[3] 前記一般式 (I) が、分子内に、1 個以上のアクリロイル基と、メタクリロイル基と、エポキシ基とを併せ持つ 1 種以上の化合物である [1] または [2] に記載の液晶シール剤。

[4] 前記 (a) 成分が、(i) 分子内に 3 または 4 個のグリシジル基を有するエポキシ化合物と、(ii) カルボキシ基を有する (メタ) アクリル酸誘導体と、を反応させて得られる (メタ) アクリロイル基、およびグリシジル基を有する化合物である [1] ~ [3] のいずれかに記載の液晶シール剤。

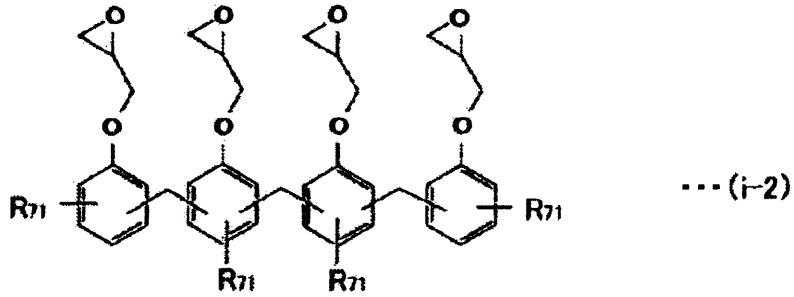
[5] 前記 (i) 成分が、一般式 (i-1)、(i-2)、(i-3)、または (i-4) で表される化合物である [4] に記載の液晶シール剤。

【化 8】



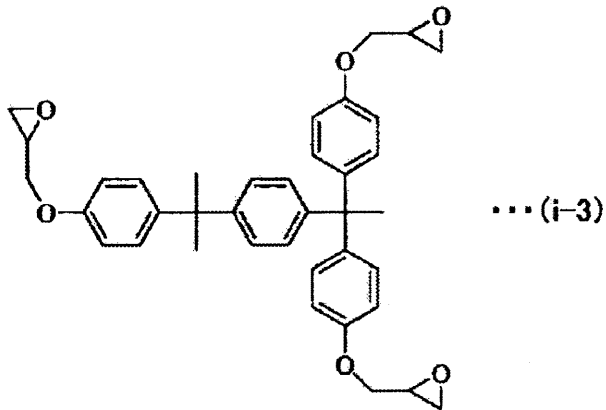
前記一般式 (i-1) 中の R_{71} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

【化 9】

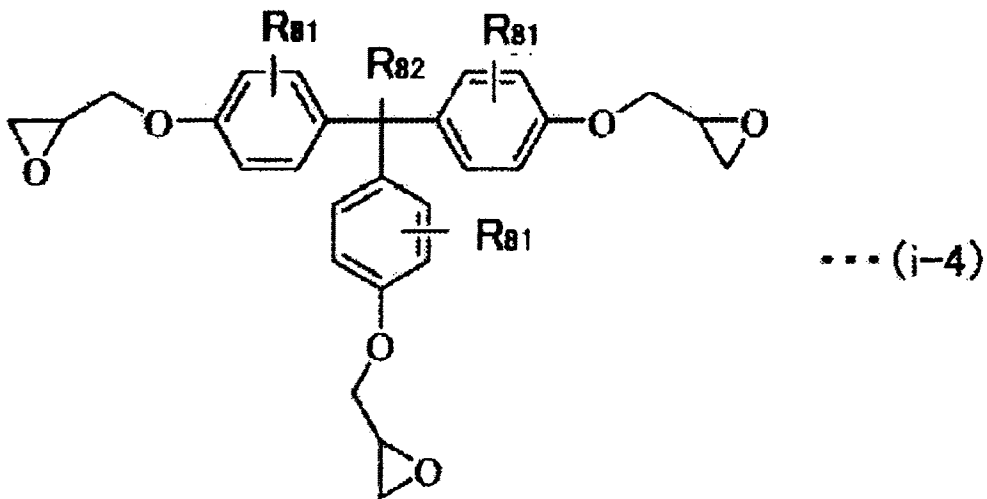


前記一般式 (i-2) 中の R_{71} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

【化 10】



【化 11】

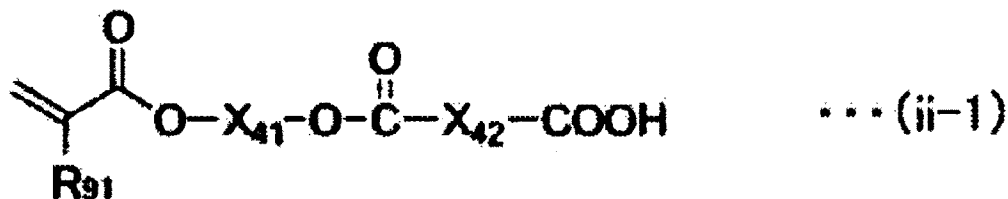


前記一般式 (j-4) 中の、

R_{81} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、

R_{82} は水素原子またはメチル基を表す。[6] 前記 (B) 成分が、アクリル酸、メタクリル酸、一般式 (ii-1)、または一般式 (ii-2) で表される化合物である [4] に記載の液晶シール剤。

【化 1 2】



前記一般式 (ii - 1) 中の、

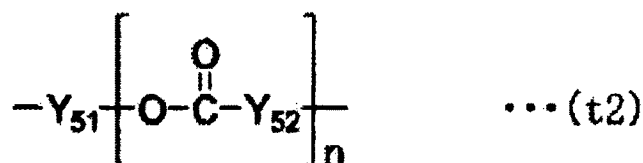
R₉₁ は水素原子またはメチル基を表し、

X₄₁ は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基または下記の一般式 (t 2) で表される基を表し、

10

X₄₂ は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基または炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基を表す。

【化 1 3】



前記一般式 (t 2) 中の、

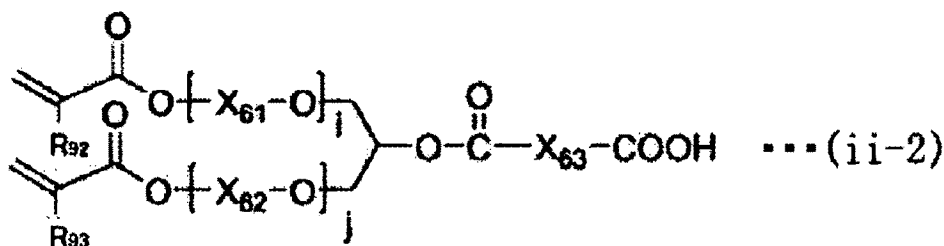
20

Y₅₁ および Y₅₂ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

Y₅₁ は前記一般式 (ii - 1) 中のアクリロイル基を表し、

n は 1 ~ 10 の整数を表す。

【化 1 4】



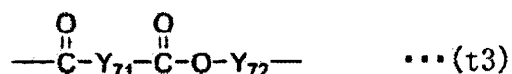
前記一般式 (ii - 2) 中の、

R₉₂ および R₉₃ はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、

X₆₁ は下記の一般式 (t 3) で表される基を表し、X₆₂ は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

X₆₃ は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基または炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基を表し、i および j はそれぞれ独立して 0 または 1 の整数を表す。

【化 1 5】



前記一般式 (t 3) 中の、

Y₇₁ および Y₇₂ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

C O 基は前記一般式 (ii - 2) 中のアクリロイル基の O と結合する。

[7] (e) エポキシ樹脂または (f) アクリル化合物のいずれか一方をさらに含む [1] ~ [6] のいずれかに記載の液晶シール剤。

[8] 前記 (c) 成分が、光ラジカル重合開始剤である [1] ~ [7] のいずれかに記載の液晶シール剤。

[9] 前記 (c) 成分が、熱ラジカル重合開始剤である [1] ~ [7] のいずれかに

50

記載の液晶シール剤。

[1 0] 前記 (a) 成分の配合量が、液晶シール剤 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 9 0 質量部である [1] ~ [9] のいずれかに記載の液晶シール剤。

【 0 0 1 3 】

また、上記課題は、本発明の液晶表示パネルの製造方法、およびこれにより得られる液晶表示パネルによって解決される。

[1 1] 対向する 2 枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせることにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、[1] ~ [1 0] のいずれか一項に記載の液晶シール剤によって、画素配列領域が包囲されるように形成された枠状の表示領域を有する 1 枚以上の基板を準備する工程と、未硬化状態の前記表示領域内、またはもう一方の基板の上に液晶を滴下する工程と、前記液晶が滴下された基板と、もう一方の基板とを重ね合わせる工程と、前記 2 枚の基板に挟まれた液晶シール剤に対して光および熱、あるいは光または熱のいずれか一方を与える工程と、を含む液晶表示パネルの製造方法。

[1 2] 上記の [1 1] に記載の液晶表示パネルの製造方法により得られる液晶表示パネル。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明により、粘度安定性および硬化性の高さに加えて、液晶シール剤の硬化物と液晶表示パネルを構成する基板との接着強度の高さ、さらには液晶の汚染を防止し得る液晶シール剤を提供することができる。また、本発明の液晶シール剤を用いることにより、生産性の高さを保持しながら高品質の液晶表示パネルを得ることができる液晶表示パネルの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

次に、本発明を詳細に説明する。本発明の液晶シール剤は、(a) 分子内に (メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を含み、数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 である化合物、(b) 熱潜在性硬化剤、(c) ラジカル重合開始剤、(d) フィラ、を含むことを特徴とする。以下に、本発明の液晶シール剤に用いられる各成分について説明する。

【 0 0 1 6 】

[(a) 分子内に (メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を有し、数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 である化合物]

本発明の (a) 分子内に (メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を有し、数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 である化合物 (「 (a) 成分」ともいう) とは、分子内にアクリロイル基またはメタクリロイル基、およびグリシジル基とを含み、数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲内で最適化された化合物をいう。前記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) でポリスチレンを標準として測定できる。

【 0 0 1 7 】

上述のように本発明の (a) 成分は、潜在硬化性を示す (メタ) アクリロイル基を含むために、室温付近のような低温領域であっても粘度安定性が高い。その一方で、分子内に反応性が高いグリシジル基を有しているから、(a) 成分を液晶シール剤の原料とすると、硬化性が高く良好な液晶シール剤が得られる。このような液晶シール剤は、保存安定性や基板に対する塗布性が高く、かつ遮光エリアのような場所でも短時間のうちに隅々まで硬化が進行する。その結果として、液晶の汚染が防止され、かつ液晶シール剤の硬化物と基板との接着強度が高く、表示性が良好な液晶表示パネルを生産性の高さを保持しながら製造することができる。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の (a) 成分は、その数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲内で調整されている。そのために、液晶に対する溶解度が低く抑えられている特徴を有する。一般的に、高分子量化された化合物は粘度が高くなる傾向にあるが、数平均分子量が上記範囲内で調整されていると、液晶汚染性を抑制しつつ、低粘度の液晶シール剤を得ることができ

る。さらに液晶に対する溶解度を低くし、かつ低粘度とする観点から、(a)成分の数平均分子量は800~1800であることが好ましい。

【0019】

液晶シール剤の硬化性の向上および液晶汚染性の低下を両立させる観点から、第一の(a)成分としては、分子内に少なくとも1個のアクリロイル基、メタクリロイル基、およびエポキシ基を併せ持つ1種以上の化合物であることが好ましい。反応性の高いエポキシ基などの含有数が多いほど、かかる化合物の硬化性は向上する。また、(a)成分となり得る化合物が高分子量化されるほど、液晶汚染性が防止される。

【0020】

液晶シール剤の原料として(a)成分を用いる場合、(a)成分の使用量は、液晶シール剤100質量部に対して5~90質量部とすることが好ましく、20~60質量部とすることがより好ましい。これにより、上述したような(a)成分の特徴が好ましく液晶シール剤の特性として反映されると共に、液晶シール剤の硬化物と液晶表示パネルを構成する基板との接着強度が高く良好となり、表示性に優れた液晶表示パネルを得ることができる。

10

【0021】

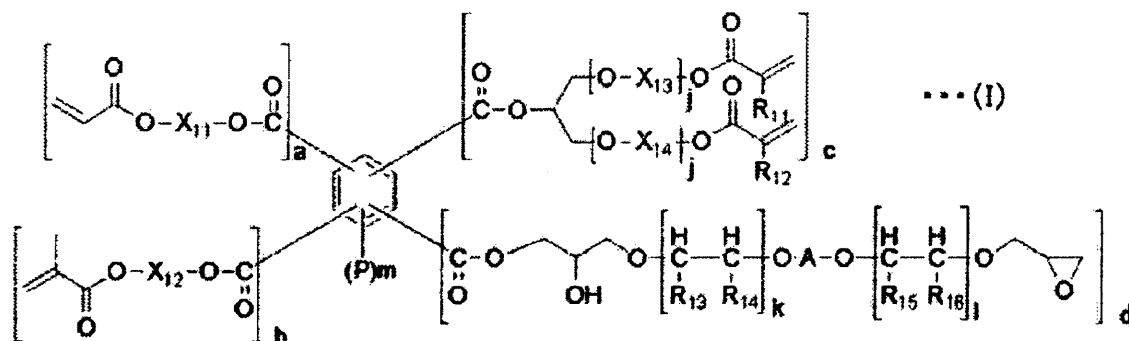
[第一の(a)成分]

本発明の(a)成分としては、下記の一般式(I)で表される化合物(「第一の(a)成分」ともいう)であることが好ましい。

【0022】

【化16】

20



【0023】

前記一般式(I)中の、

R₁₁~R₁₆はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、

ただし、R₁₃とR₁₄の両方がメチル基であることはなく、かつR₁₅とR₁₆の両方がメチル基になることはなく；

X₁₁およびX₁₂はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基または一般式(I-1)で表される基を表し；

X₁₃およびX₁₄はいずれか一方が炭素数1~10のアルキレン基、他の一方が一般式(I-2)で表される基を表し；

40

Aは一般式(I-3a)、(I-3b)または(I-3c)で表される基を表し；

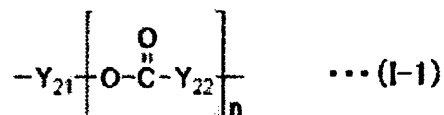
Pはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、またはニトロ基を表し；

a、bおよびcが0~3の整数を表し、dが1~3の整数を表し、mが0~4の整数を表し、ここでa+b+c+d+m=6であり、かつa、bおよびcが同時に0になることはなく；

jが0または1の整数、kおよびlが0~10の整数をそれぞれ表す。

【0024】

【化 1 7】



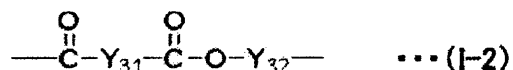
前記一般式 (I-1) 中の、

Y₂₁およびY₂₂はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基を表し、Y₂₁は前記一般式 (I) 中のアクリロイル基のOと結合し、

nは1~10の整数を表す。

【0025】

【化 1 8】

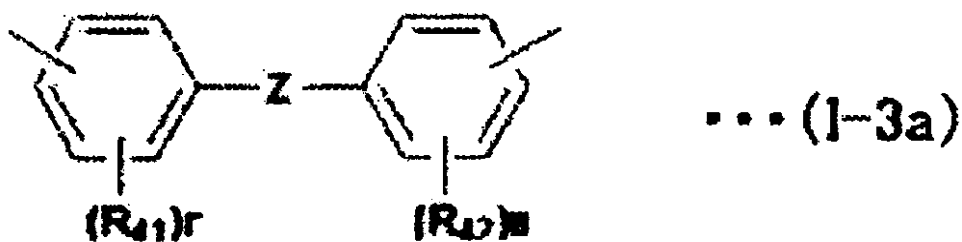


前記一般式 (I-2) 中の、

Y₃₁およびY₃₂はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキレン基を表し、Y₃₂は前記一般式 (I) 中のアクリロイル基のOと結合する。

【0026】

【化 1 9】



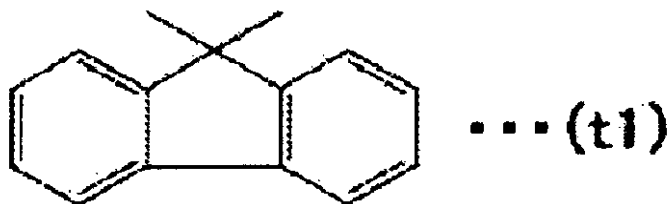
前記一般式 (I-3a) 中の、

R₄₁およびR₄₂はそれぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基またはニトロ基を表し、Zは単結合、-O-基、-S-基、-SO₂-基、-C(R₄₃)(R₄₄)-基、または下記の一般式 (t1) で示される基を表し、ここでR₄₃およびR₄₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を表し、

rおよびsはそれぞれ独立して0~4の整数を表す。

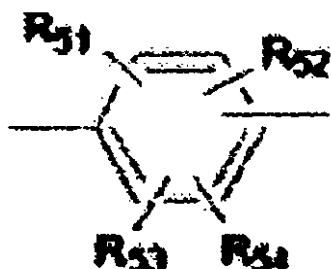
【0027】

【化 2 0】



【0028】

【化 2 1】



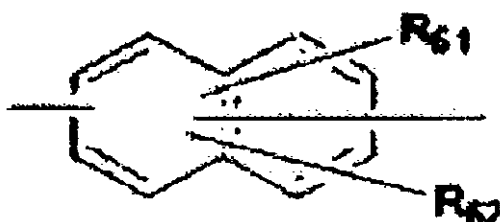
... (I-3b)

前記一般式 (I-3b) 中の、

R₅₁、R₅₂、R₅₃、およびR₅₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基またはニトロ基を表す。

【0029】

【化 2 2】



... (I-3c)

前記一般式 (I-3c) 中の、

R₆₁およびR₆₂はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0030】

式 (I) で表される化合物は、(i) ベンゼンジカルボン酸無水物またはベンゼンテトラカルボン酸無水物に、(ii) ヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレートと反応させて、カルボン酸エステル基とカルボキシル基とを生成させ、(iii) 前記反応により生成したカルボキシル基に多価グリシジルエーテルを結合させることによって合成可能である。

30

【0031】

前記 (i) ベンゼンジカルボン酸無水物、ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、またはベンゼントリカルボン酸無水物の例には、無水フタル酸、ドデセニル無水フタル酸、オクテニル無水フタル酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物が含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0032】

前記 (ii) ヒドロキシル基含有 (メタ) アクリレートの例には、ヒドロキシアルキル (炭素数2～6) (メタ) アクリレート、ポリアルキレン (炭素数2～6) グリコールモノ (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアクリレートメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ (メタ) アクリレート；またはこれらのラクトン (炭素数4～8) 変性またはアルキレン (炭素数2～6) オキサイド変性化合物が含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

40

【0033】

前記 (iii) 多価グリシジルエーテルの例には、フェノールノボラック型のグリシジルエーテル、ピフェニルノボラック型のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型のグリシジルエーテル、ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、ビスフェノールAD型のグリシジルエーテル、ビスフェノールF型のグリシジルエーテル、ジフェニルエーテル型のグリシジルエーテル、スルフィド型のグリシジルエーテル、オキシスルフィド型のグリ

50

シジルエーテル、フルオレン型のグリシジルエーテル、アダマンチル型のグリシジルエーテル、レゾルシン型のグリシジルエーテル、カテコール型のグリシジルエーテル、ハイドロキノン型のグリシジルエーテルが含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0034】

前記一般式(1)で表される化合物は、分子内にアクリロイル基またはメタクリロイル基、およびグリシジル基を含むことを必須とする。

【0035】

ベンゼンジカルボン酸無水物またはベンゼンテトラカルボン酸無水物と、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとの反応物に、多価グリシジルエーテルを結合させる反応では、反応を促進させる観点から、反応温度を40~180の範囲内の略一定とすることが好ましく、50~130とすることがより好ましい。上記の反応温度は、第一の(a)成分の各種原料を混ぜ合わせた反応混合物内の温度を意味する。反応混合物内の温度は、温度計などを用いることにより容易に測定できる。

【0036】

多価グリシジルエーテルを結合させる反応では、反応促進の観点から触媒を用いることが好ましい。ここで用いられる触媒の好ましい例には、有機ホスフィン化合物、3級アミン類化合物、第4級アンモニウム塩類化合物、有機リン塩類化合物、イミダゾール類化合物、有機金属化合物が含まれる。

【0037】

前記有機ホスフィン化合物の例には、トリフェニルフォスフィンが含まれる。前記3級アミン類化合物の例には、トリエチルアミン、トリエタノールアミンが含まれる。前記第4級アンモニウム塩類化合物の例には、トリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドが含まれる。前記有機リン塩類化合物の例には、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイドが含まれる。前記イミダゾール類化合物の例には、2メチルイミダゾールが含まれる。また、前記有機金属化合物の例には、オクテン酸コバルトが含まれる。

【0038】

前記触媒の使用量は、反応を促進させるのに十分な量であることが好ましい。具体的には、触媒の使用量を反応混合物の全質量に対して0.01~5.0質量%とすることが好ましい。

【0039】

前記反応混合物には、必要に応じて重合禁止剤を入れてもよい。重合禁止剤とは、反応混合物中の重合反応の進行を抑制し、あるいは停止させる化合物を意味する。重合禁止剤は特に限定されず、公知の化合物を適宜選択し、使用すればよい。重合禁止剤の好ましい例には、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、p-t-ブチルカテコール、p-ベンゾキノン、およびナフトキノンが含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0040】

また、反応混合物には有機溶媒を添加してもよい。好ましい有機溶媒の例には、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール系溶媒が含まれるが、特に限定されない。これらの有機溶媒は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0041】

[第二の(a)成分]

本発明の(a)成分の好ましい例には、前記第一の(a)成分のほかに、(i)分子内に3または4個のグリシジル基を有するエポキシ化合物と、(ii)カルボキシル基を有する(メタ)アクリル酸誘導体とを反応させて得られる(メタ)アクリロイル基、およびグリシジル基を有する化合物(「第二の(a)成分」ともいう)が含まれる。

【0042】

10

20

30

40

50

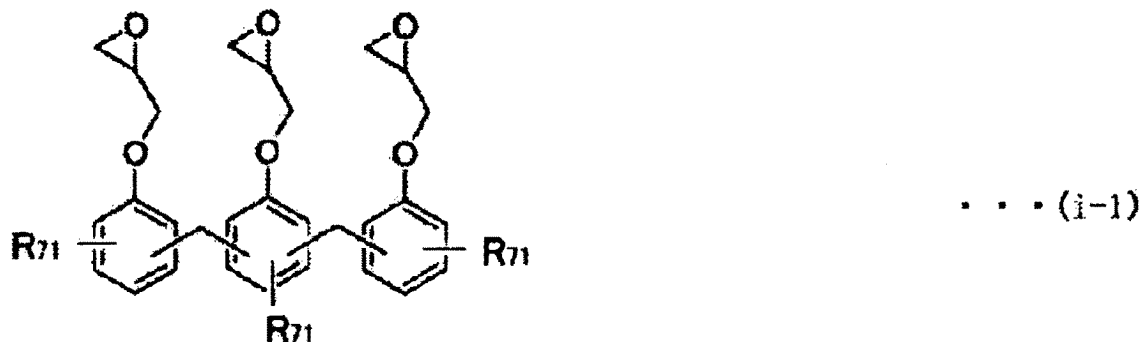
本発明の第二の (a) 成分を製造する方法は特に限定されず、例えば、(i) 成分中のグリシジル基のうち 1 または 2 つのグリシジル基と (ii) 成分中のカルボキシル基とを反応させる方法が挙げられる。

【0043】

第二の (a) 成分の原料として使用される前記 (i) 成分は、分子内に 3 または 4 個のグリシジル基を有する化合物であればよく特に限定されないが、液晶シール剤の原料として好ましい (a) 成分を得るためには、(i) 成分の分子量が 400 ~ 800 である化合物が好ましい。このような分子量を持つ (i) 成分として好ましい例には、下記一般式 (i-1)、(i-2)、(i-3) または (i-4) で表される化合物が含まれる

【0044】

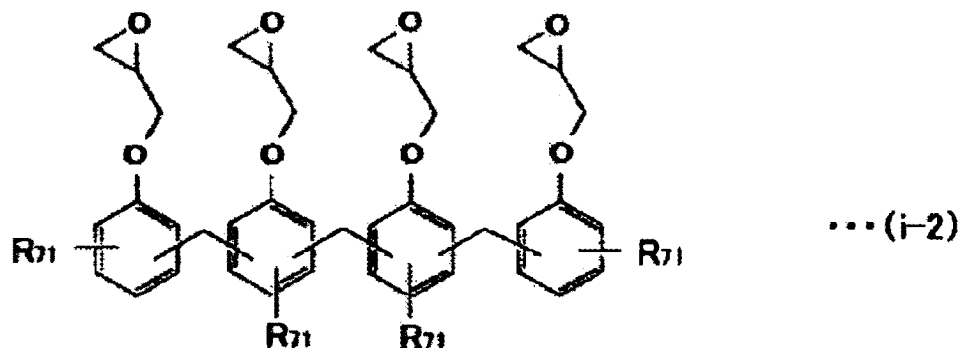
【化23】



前記一般式 (i-1) 中の R₇₁ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

【0045】

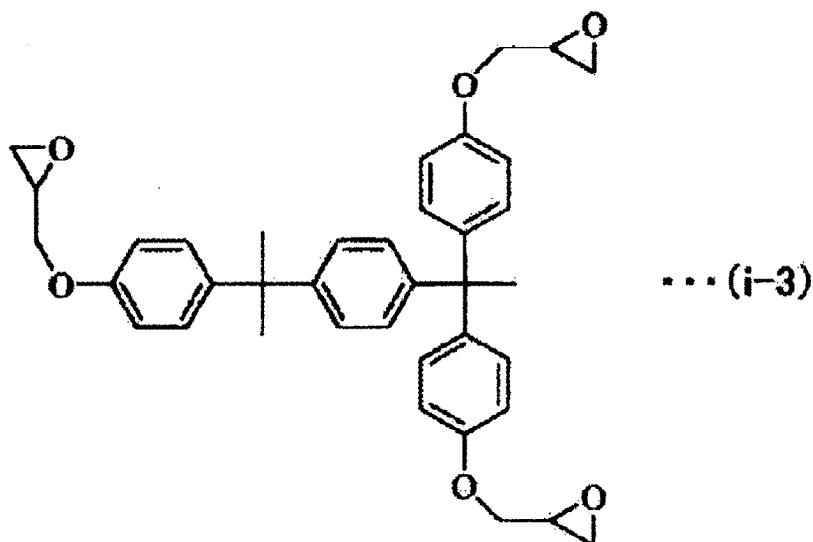
【化24】



前記一般式 (i-2) 中の R₇₁ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

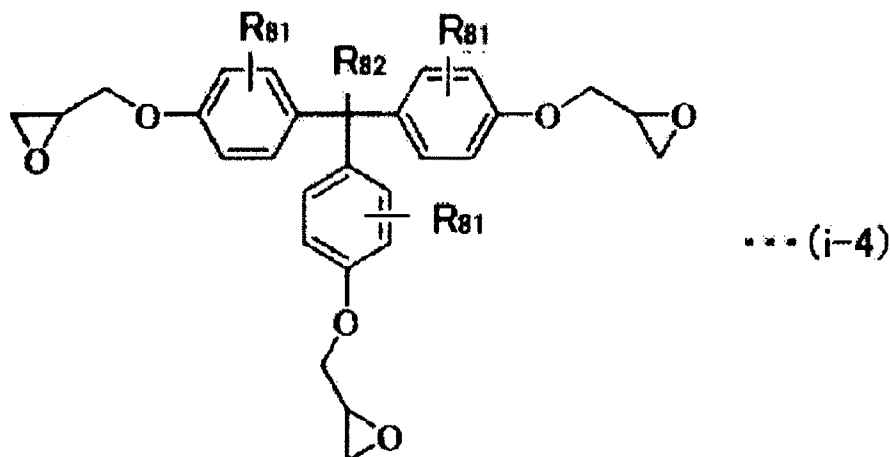
【0046】

【化 2 5】



【 0 0 4 7】

【化 2 6】



前記一般式 (i-4) 中の、

R₈₁ は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、

R₈₂ は水素原子またはメチル基を表す。

【 0 0 4 8】

前記 R₇₁ および前記 R₈₁ で表される炭素数 1 ~ 10 のアルキル基の例には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、およびデシル基が含まれる。中でも、水素原子、メチル基、エチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

40

【 0 0 4 9】

前記一般式 (i-1) で表される 3 官能エポキシ化合物や、前記一般式 (i-2) で表される 4 官能エポキシ化合物は、市販品、または合成品のどちらでもよい。かかるエポキシ化合物を合成する場合、その合成方法は特に限定されない。これらの化合物を合成する場合、例えば、フェノール誘導体とホルマリンとの縮合反応により得られるノボラック型化合物の 3 核体または 4 核体に、エピハロヒドリンを、公知のエポキシ化反応に従って反応させることにより合成することができる。また、上記公知のエポキシ化反応の例には、工業原料として入手可能な既存のエポキシ化合物の工業的製造方法として知られている方法が含まれる。

50

【0050】

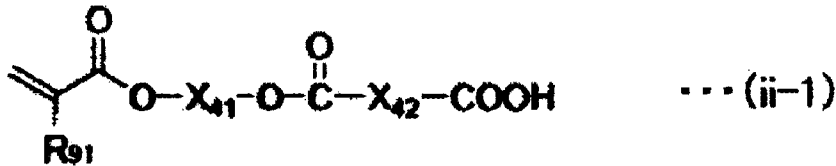
さらに、前記一般式(i-3)および一般式(i-4)で表される化合物も特に限定されず、市販品、あるいは合成品のどちらでもよい。

【0051】

本発明の(ii)成分は、前記(a)成分の高分子量化、および前記(a)成分を液晶シール剤の原料とした場合に、その液晶シール剤の反応性の高さと粘度安定性の高さとを両立させる観点から、アクリル酸、メタクリル酸、下記一般式(ii-1)、または一般式(ii-2)で表される化合物であることが好ましい。

【0052】

【化27】



前記一般式(ii-1)中の、

R₉₁は水素原子またはメチル基を表し、

X₄₁は炭素数1~10のアルキレン基または下記の一般式(t2)で表される基を表し、

X₄₂は炭素数1~20のアルキレン基または炭素数2~6のアルケニレン基を表す。

【0053】

前記一般式(ii-1)中のX₄₁として好ましい炭素数1~10のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、およびデカメチレン基が含まれる。中でも、X₄₁は、炭素数2~6のアルキレン基、または前記一般式(t2)で表される基であることが好ましい。

【0054】

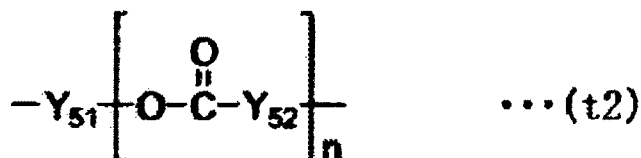
前記一般式(ii-1)中のX₄₂として好ましい炭素数1~20のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ノナメチレン基、ドデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、およびオクタデカメチレン基が含まれる。

【0055】

前記一般式(ii-1)中のX₄₂として好ましい炭素数2~6のアルケニレン基の例には、-CH=CH-基、-CH=CH-CH₂-基、-CH=CH-CH₂-CH₂-基、-CH₂-CH=CH-CH₂-基が含まれる。中でも、X₄₂としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などの炭素数1~6のアルキレン基、および-CH=CH-基が好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などの炭素数1~4のアルキレン基、-CH=CH-基であることがより好ましい。

【0056】

【化28】



前記一般式 (t 2) 中の、

Y_{51} および Y_{52} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

Y_{51} は前記一般式 (ii - 1) 中のアクリロイル基の O と結合し、

n は 1 ~ 10 の整数を表す。

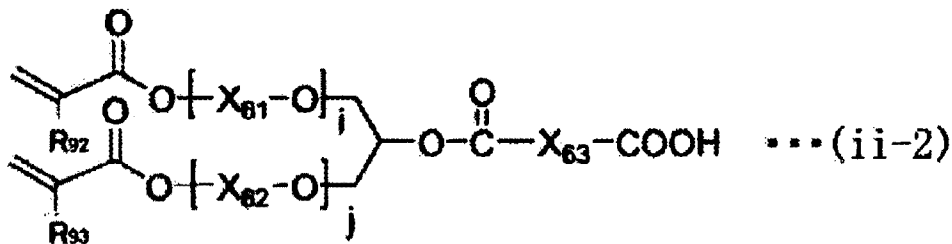
【 0 0 5 7 】

前記一般式 (t 2) 中の Y_{51} および Y_{52} として好ましい炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、およびデカメチレン基が含まれる。中でも炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基が好ましい。また、前記一般式 (t 2) 中の n は 1 ~ 10 の整数を表すが、より好ましくは 1 ~ 6 の整数である。

10

【 0 0 5 8 】

【 化 2 9 】



前記一般式 (ii - 2) 中の、

R_{92} および R_{93} はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、

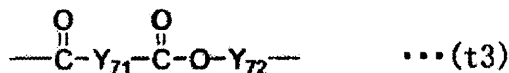
X_{61} は下記の一般式 (t 3) で表される基を表し、 X_{62} は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

X_{63} は炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基または炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基を表し、

i および j はそれぞれ独立して 0 または 1 の整数を表す。

【 0 0 5 9 】

【 化 3 0 】



前記一般式 (t 3) 中の、

Y_{71} および Y_{72} はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

C O 基は前記一般式 (ii - 2) 中のアクリロイル基の O と結合する。

【 0 0 6 0 】

前記一般式 (ii - 2) 中の R_{61} および R_{62} として好ましい炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、およびデカメチレン基が含まれる。

40

【 0 0 6 1 】

前記一般式 (ii - 2) 中の X_{63} として好ましい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ノナメチレン基、ドデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、およびオクタデカメチレン基が含まれる。

【 0 0 6 2 】

前記一般式 (ii - 2) 中の X_{63} として好ましい炭素数 2 ~ 6 のアルケニレン基の例に

50

は、 $-CH=CH-$ 基、 $-CH=CH-CH_2-$ 基、 $-CH=CH-CH_2-CH_2-$ 基、および $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 基が含まれる。また、 X_{53} は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などの炭素数1~6のアルキレン基、 $-CH=CH-$ 基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などの炭素数1~4のアルキレン基、 $-CH=CH-$ 基であることがより好ましい。

【0063】

前記一般式(t3)中の Y_{71} および Y_{72} は、上記 X_{61} に該当する。 Y_{71} および Y_{72} として好ましいアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、およびデカメチレン基が含まれる。中でも、アルキレン基としては、炭素数2~6のアルキレン基であることがより好ましい。

10

【0064】

[一般式(ii-1)で表される化合物の製造方法]

前記一般式(ii-1)で表される化合物は、工業的に製造されている場合もあるが、後述するようなスキーム1~3で示される「ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリル酸誘導体」と、「2個のカルボキシル基を有する化合物」とのエステル化反応により容易に製造することもできる。ここで、前記カルボキシル基の例には、酸ハライド基や酸無水物基のようなカルボキシル基となり得る前駆体も含まれる。

20

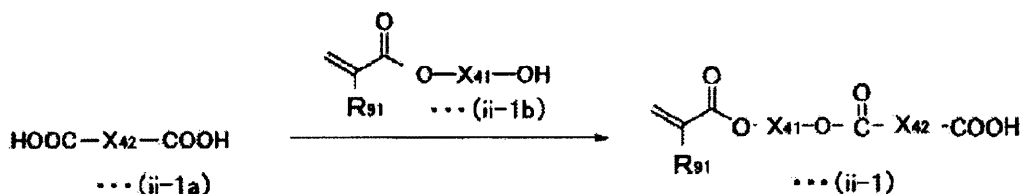
【0065】

[スキーム1]

下記スキーム1の反応は、2個のカルボキシル基を有する一般式(ii-1a)で表される化合物と、ヒドロキシ基を有する一般式(ii-1b)で表される化合物との部分エステル化反応である。部分エステル化反応とは、分子内に複数個のカルボキシル基を有する化合物のカルボキシル基の一部分のみを、ヒドロキシ基を有する化合物でエステル化させる反応を意味する。

【0066】

[化31]



スキーム1

前記スキーム1中の、

X_{42} は炭素数1~20のアルキレン基または炭素数2~6のアルケニレン基を表し、 X_{41} は炭素数1~10のアルキレン基または前記一般式(t2)で表される基を表し、

40

R_{91} は水素原子またはメチル基を表す。

【0067】

スキーム1の反応において、前記一般式(ii-1a)で表される化合物と、前記一般式(ii-1b)で表される化合物との量比は特に限定されないが、最終目的物である一般式(ii-1)の化合物中にカルボキシル基を残す必要があるために、ヒドロキシ基の使用量をカルボキシル基の全量よりも少なくすることが好ましい。具体的には、前記一般式(ii-1a)で表される化合物の物質量を M_1 とし、前記一般式(ii-1b)で表される化合物の物質量を M_2 とすると、 $M_1/M_2=1$ であることが好ましい。

【0068】

スキーム1の反応において、ヒドロキシ基の使用量をカルボキシル基の全量よりも多く

50

すると、スキーム 1 にかかる反応混合物中でエステル化反応が過度に促進されるために、最終目的物中にカルボキシル基を部分的に残すことが困難となる。この場合、最終目的物中に 1 個のカルボキシル基が残るように反応途中でエステル化反応を停止させることが必要となるが、所望とする反応率の段階で反応を停止させることは容易ではないため、各有機基の使用量を適宜調整することが好ましい。

【 0 0 6 9 】

前記反応率は、公知の分析手段によって把握することができる。反応率を測定する分析手段の好ましい例には、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、および IR 分析装置が含まれる。また、スキーム 1 では、最終目的物である一般式 (ii - 1) で表される化合物をよりの確に、かつ精製収率を高くして製造するために、適宜反応率を測定しながらエステル化反応を進めることが好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

スキーム 1 の部分エステル化反応では、反応を促進させる観点から、エステル化触媒を用いてもよい。エステル化触媒とは、カルボン酸とアルコールとのエステル化反応を活性化させる触媒を意味する。このようなエステル化触媒の好ましい例には、鉱酸、有機酸、およびルイス酸が含まれるが特に限定されず、エステル化触媒として公知の化合物を用いればよい。前記鉱酸の例には塩酸や硫酸が含まれる。有機酸の例には、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸が含まれる。また、前記ルイス酸の例には、三フッ化ホウ素、および三塩化アルミニウムが含まれる。

【 0 0 7 1 】

上記エステル化触媒の使用量は、かかる部分エステル化反応を促進させるために十分な量であることが好ましい。部分エステル化反応を促進させる観点から、エステル化触媒の使用量は、反応混合物の全質量に対して 0 . 0 0 1 ~ 5 0 質量%とすることが好ましく、0 . 0 1 ~ 3 0 質量%とすることがより好ましい。

20

【 0 0 7 2 】

また、前記部分エステル化反応では、反応時に水が生成する。このとき、かかる反応を促進させるためには、反応混合物中から副生成物である水を取り除くことが好ましい。反応混合物中から水を取り除く方法は特に限定されないが、例えば、ベンゼンやトルエンのように沸点が水と同じ程度である溶媒を用いて、この溶媒とともに水を共沸させる方法や、モレキュラーシーブスなどの脱水剤を用いる方法が含まれる。

30

【 0 0 7 3 】

スキーム 1 の反応は、無溶媒中、あるいはかかる反応に対して不活性な溶媒中で行なってもよい。スキーム 1 で好ましく用いられる溶媒の例には、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、およびハロゲン系溶媒が含まれるが特に限定されない。

【 0 0 7 4 】

前記炭化水素系溶媒の例には、n - ヘキサン、ベンゼン、またはトルエンが含まれる。前記ケトン系溶媒の例には、アセトン、メチルエチルケトン、またはメチルイソブチルケトンが含まれる。前記エステル系溶媒の例には、酢酸エチルまたは酢酸ブチルが含まれる。前記エーテル系溶媒の例には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサンが含まれる。また、前記ハロゲン系溶媒の例には、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2 - ジクロロエタンまたはパークレンが含まれる。これらの溶媒は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ使用してもよい。

40

【 0 0 7 5 】

スキーム 1 の反応温度は、特に限定されないが、短時間で効率よくかつ十分に前記部分エステル化反応を進める観点から、5 0 ~ 1 5 0 の範囲内で略一定とすることが好ましく、7 0 ~ 1 2 0 とすることがより好ましい。

【 0 0 7 6 】

スキーム 1 の反応時間は、反応温度や、前記一般式 (ii - 1 a) で表される化合物、前記一般式 (ii - 1 b) で表される化合物、あるいは反応溶媒などの種類や組み合わせ、使

50

用量に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。かかる部分エステル化反応の進行具合などを考慮すると、数分～100時間の範囲内とすることが好ましく、0.5～50時間とすることがより好ましく、1～20時間とすることが特に好ましい。

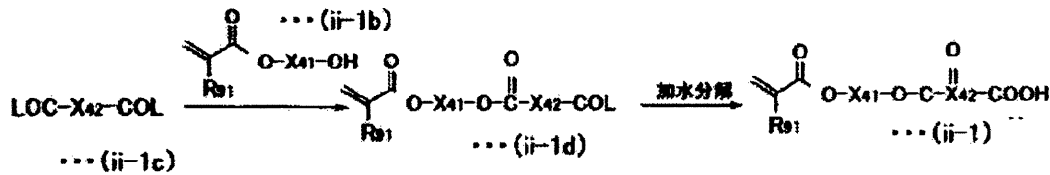
【0077】

[スキーム2]

下記に示すとおり、スキーム2の反応は、2個の酸ハライド基を有する一般式(ii-1c)で表される化合物と、ヒドロキシ基を有する一般式(ii-1b)で表される化合物との部分エステル化反応、および反応混合物中に残存している酸ハライド基を加水分解させて最終目的物である一般式(ii-1)の化合物を生成させる二段階反応である。

【0078】

【化32】



スキーム2

スキーム2中の、

X₄₁は炭素数1～10のアルキレン基または前記一般式(t2)で表される基を表し

X₄₂は炭素数1～20のアルキレン基または炭素数2～6のアルケニレン基を表し、

R₉₁は水素原子またはメチル基を表し、

COLは酸ハライド基を表しており、この中でLはハロゲン(ClまたはBr)を表す。

【0079】

スキーム2では、最終目的物中にカルボキシル基を残す必要がある。そのために、スキーム2の一段階反応である前記部分エステル化反応において、ヒドロキシ基の量を酸ハライド基の全量よりも少なくすることが好ましい。ここで、ヒドロキシ量を酸ハライド基の全量よりも多くすると、所望とする反応率の段階で反応を停止させる必要がある。ただし、所望とする反応率で精確に反応を停止させることは困難であるから好ましくない。

【0080】

前記反応率は、公知の分析手段を用いて測定可能である。スキーム2を進めている間に反応率を適宜測定すると、所望の反応率の段階で反応を停止または進行させることが可能となる。かかる分析手段の例には、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、またはIR分析装置が含まれる。

【0081】

前記部分エステル化反応は、無溶媒中、あるいはかかる反応に対して不活性な溶媒中で行なってもよい。このような溶媒の例には、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒が含まれる。

【0082】

前記炭化水素系溶媒の例には、n-ヘキサン、ベンゼンまたはトルエンが含まれる。前記ケトン系溶媒の例には、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトンが含まれる。前記エステル系溶媒の例には、酢酸エチル、または酢酸ブチルが含まれる。前記エーテル系溶媒の例には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサンが含まれる。また、前記ハロゲン系溶媒の例には、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、またはパークレンが含まれる。これらの溶媒は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0083】

前記部分エステル化反応では、酸ハロゲン基とヒドロキシ基との反応によって副生成物

10

20

30

40

50

としてハロゲン化水素（例えば、塩化水素など）が生成する。このようなハロゲン化水素は、反応生成物の特性を低下させるおそれがあるために、反応混合物中からできる限り取り除くことが好ましい。ハロゲン化水素を取り除く方法は特に限定されず、公知の方法を用いればよいが、取り扱いが容易であるなどの特徴から、脱ハロゲン化水素剤が有用である。

【0084】

脱ハロゲン化水素剤の好ましい例には、有機塩基化合物、あるいは無機塩基化合物が含まれる。前記有機塩基化合物の例には、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)が含まれる。また、無機塩基化合物の例には、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、および酸化マグネシウムが含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ用いてもよい。

10

【0085】

前記脱ハロゲン化水素剤の使用量は特に限定されず、反応混合物中に生成したハロゲン化水素を取り除くのに十分な量であることが好ましい。このような観点から、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、ヒドロキシ基1モルに対して0.1~10モルであることが好ましく、0.5~5モルであることがより好ましく、1~3モルであることが特に好ましい。

【0086】

スキーム2において二段階目の反応である加水分解反応は、一段階目の部分エステル化反応終了時に得られる反応混合物中に水を加えることで行われる。部分エステル化反応が終了した後の反応混合物中に水を加える方法は、特に限定されず、水を一括で加えてもよいし、あるいは滴下してもよい。中でも、反応を徐々に進行させる観点から、滴下による後者の方法が好ましい。

20

【0087】

前記加水分解反応における水の使用量は、加水分解反応を促進させる観点から、反応混合物中に残存する酸ハライド基1モルに対して1~100モルであることが好ましく、5~50モルであることがより好ましい。

【0088】

前記加水分解反応は、水を滴下する際に公知の分析手段によって反応混合物中の反応率を確認し、所望とする反応率で水の滴下を続行、または停止させることにより、反応を進行させ、または停止させることができる。分析手段の例には、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、およびIR分析装置が含まれる。

30

【0089】

また、前記加水分解反応では、残存する酸ハロゲン化物と添加する水との反応によって副生成物としてハロゲン化水素（例えば、塩化水素など）が生成するが、ハロゲン化水素は反応生成物の特性を低下させるおそれがある。そのために、反応混合物中に生成したハロゲン化水素はできる限り取り除くことが好ましい。ハロゲン化水素を取り除く方法は特に限定されないが、作業性や入手が容易であるなどの観点から、脱ハロゲン化水素剤が好ましく用いられる。

40

【0090】

前記脱ハロゲン化水素剤の例には、有機塩基化合物、あるいは無機塩基化合物が含まれる。具体的に、前記有機塩基化合物の例には、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)が含まれる。一方で、前記無機塩基化合物の例には、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウムが含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ用いてもよい。

50

【0091】

前記脱ハロゲン化水素剤の使用量は特に限定されず、反応混合物中に存在するハロゲン化水素を十分に取り除くことができる量とすることが好ましい。このような観点から、脱ハロゲン化水素剤の使用量は、残存する酸ハライド基1モルに対して0.5~10モルとすることが好ましく、1~5モルとすることがより好ましい。

【0092】

スキーム2において、前記部分エステル化反応および加水分解反応時の反応温度は特に限定されないが、部分エステル化反応を促進させる観点から、-78~150の範囲内で略一定とすることが好ましく、-20~100とすることがより好ましく、0~80とすることが特に好ましい。

10

【0093】

前記部分エステル化反応において反応時間は、反応温度や、使用する溶媒の種類やその組み合わせ、一般式(ii-1b)で表される化合物および一般式(ii-1c)で表される化合物の使用量などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。かかる反応を促進させる観点から、通常は数分~100時間とすることが好ましく、30分~50時間であることがより好ましい。このとき、反応時間を1~20時間とすると、生産性を低下させることなくかかる反応を促進させることができるので特に好ましい。

【0094】

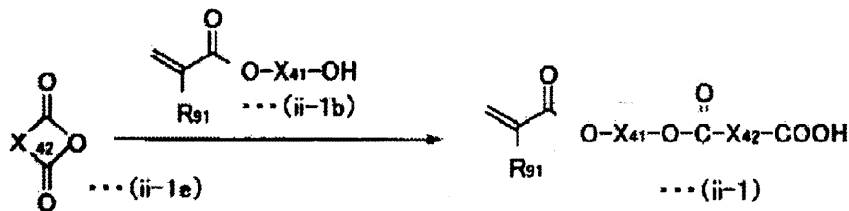
【スキーム3】

下記に示すとおり、スキーム3の反応は、酸無水物基を有する一般式(ii-1e)で表される化合物と、ヒドロキシ基を有する一般式(ii-1b)で表される化合物との開環エステル化反応である。スキーム3の反応は、開環エステル化反応によってカルボキシル基が残存した前記一般式(ii-1)で表される化合物が得られやすい。そのために、スキーム1~3の中では、前記一般式(ii-1)で表される化合物の製造方法としてもっとも好ましい。

20

【0095】

【化33】



スキーム3

スキーム3中の、

X₄₁は炭素数1~10のアルキレン基または前記一般式(t2)で表される基を表し、

X₄₂は炭素数1~20のアルキレン基または炭素数2~6のアルケニレン基を表し、

R₉₁は水素原子またはメチル基を表す。

40

【0096】

前記開環エステル化反応において、酸無水物基とヒドロキシ基との配合比は特に限定されないが、かかる開環エステル化反応を促進させる観点から、ヒドロキシ基の使用量を、酸無水物基1モルに対して0.1~10モルとすることが好ましく、0.5~5モルとすることがより好ましく、0.8~3モルとすることが特に好ましい。

【0097】

前記開環エステル化反応は、無溶媒中で、あるいは反応に対して不活性な溶媒中で行なってもよい。このような溶媒の例には、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、極性溶媒が含まれるが特に限定されない。

50

【 0 0 9 8 】

前記炭化水素系溶媒の例には、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンが含まれる。前記ケトン系溶媒の例には、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトンが含まれる。前記エステル系溶媒の例には、酢酸エチルまたは酢酸ブチルが含まれる。前記エーテル系溶媒の例には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサンが含まれる。前記ハロゲン系溶媒の例には、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンまたはパークレンが含まれる。また、前記極性溶媒の例には、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、およびスルホランが含まれる。これらの溶媒は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

10

【 0 0 9 9 】

前記開環エステル化反応では、必要に応じてかかる反応を活性化させる触媒を用いてもよい。このような触媒の例には、有機ホスフィン化合物、3級アミン類化合物、第4級アンモニウム塩類化合物、有機リン塩類化合物、イミダゾール類化合物、有機金属化合物類が含まれる。

【 0 1 0 0 】

前記有機ホスフィン化合物の例には、トリフェニルフォスフィンが含まれる。前記3級アミン類化合物の例には、トリエチルアミン、トリエタノールアミンが含まれる。前記第4級アンモニウム塩類化合物の例には、トリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドが含まれる。前記有機リン塩類化合物の例には、テトラブチルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムプロマイドが含まれる。前記イミダゾール類化合物の例には、2-メチルイミダゾールが含まれる。また、前記有機金属化合物の例には、オクテン酸コバルトが含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

20

【 0 1 0 1 】

前記触媒の使用量は、反応に際して十分な反応速度を得る観点から、反応混合物の質量に対して0.01~10.0質量%の範囲内とすることが好ましく、0.01~5.0質量%とすることがより好ましい。

【 0 1 0 2 】

前記開環エステル化反応において反応温度は、特に限定されず、かかる反応を効率よくかつ効果的に進行させる観点から、0~200の範囲内で略一定とすることが好ましく、0~150とすることがより好ましい。

30

【 0 1 0 3 】

前記開環エステル化反応において反応時間は、反応温度や一般式(ii-1b)で表される化合物、一般式(ii-1e)で表される化合物などの使用量、あるいは溶媒の種類や組み合わせなどに応じて適宜設定すればよく特に限定されない。かかる反応を効率よくかつ効果的に進行させる観点から、数分~数10時間とすることが好ましい。

【 0 1 0 4 】

また、スキーム3では、公知の分析手段によって反応率を確認しながら、任意の反応率で反応を進行させ、または停止させてもよい。かかる分析手段の例には、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、およびIR分析装置が含まれる。

40

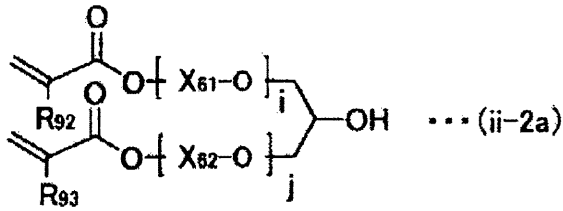
【 0 1 0 5 】

[一般式(ii-2)で表される化合物]

次に、前記一般式(ii-2)で表される化合物について説明する。前記一般式(ii-2)であらわされる化合物は、上記スキーム1~3で用いられる一般式(ii-1b)で表される化合物を、下記の一般式(ii-2a)で表されるヒドロキシ基を有する(メタ)アクリロイル誘導体へと代替することによって製造される。

【 0 1 0 6 】

【化 3 4】



前記一般式 (ii - 2 a) 中の、

R₉₂ および R₉₃ はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、

X₆₁ は前記一般式 (t 3) で表される基を表し、X₆₂ は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

i および j はそれぞれ独立して 0 または 1 の整数を表す。

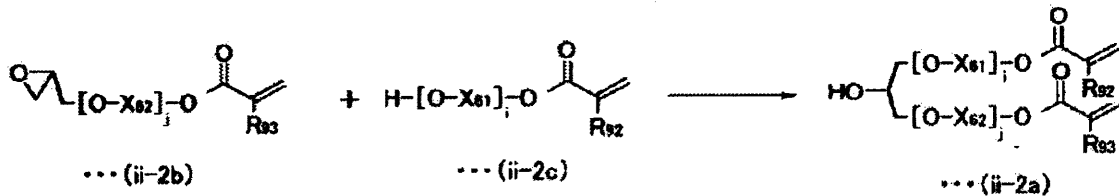
【 0 1 0 7】

[スキーム 4]

前記一般式 (ii - 2 a) で表される化合物は、下記のスキーム 4 に従って製造される。

【 0 1 0 8】

【化 3 5】



スキーム 4

スキーム 4 において、

R₉₂ および R₉₃ はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、

X₆₁ は前記一般式 (t 3) で表される基を表し、X₆₂ は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、

i および j はそれぞれ独立して 0 または 1 の整数を表す。

【 0 1 0 9】

上記スキーム 4 の反応は、グリシジルエーテル基を有する前記一般式 (ii - 2 b) で表される化合物と、アルコール基を有する前記一般式 (ii - 2 c) で表される化合物との開環エステル化反応により、ヒドロキシ基を有する前記一般式 (ii - 2 a) で表される(メタ)アクリロイル誘導体を合成する反応である。

【 0 1 1 0】

スキーム 4 の開環エステル化反応は、無溶媒中で、またはかかる反応に対して不活性な溶媒中に行なってもよい。このような溶媒の例には、n - ヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサンなどのエステル系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2 - ジクロロエタンまたはパークレンなどのハロゲン系溶媒；N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、およびスルホランなどの極性溶媒が含まれる。これらの溶媒は、単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

【 0 1 1 1】

前記開環エステル化反応では、必要に応じてかかる反応の活性化に作用する触媒を用いてもよい。このような触媒の例には、トリフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン化合物；トリエチルアミントリエタノールアミンなどの 3 級アミン類；トリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第 4 級アンモニウム

塩類；テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイドなどの有機リン塩類；2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；オクテン酸コバルトなどの有機金属化合物類が含まれる。これらの触媒は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0112】

前記触媒の使用量は、反応に際して十分な反応速度を得る観点から、スキーム4における反応混合物の全質量に対して0.01~10.0質量%とすることが好ましく、0.01~5.0質量%とすることがより好ましい。本発明では、複数種の活性化溶媒を用いる場合、それらの総使用量を前記触媒の使用量とみなす。

【0113】

前記開環エステル化反応における反応温度は、特に限定されず、かかる反応を進行させるために十分な温度であればよい。前記反応温度は、0~200の範囲で略一定とすることが好ましく、0~150とすることがより好ましい。

【0114】

前記開環エステル化反応における反応時間は、反応温度や原料として用いられる前記一般式(ii-2b)で表される化合物、および一般式(ii-2c)で表される化合物の使用量、あるいは溶媒や触媒などの種類や組み合わせ、使用量などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。かかる反応を十分に進行させる観点から、通常は数分~数10時間とすることが好ましい。

【0115】

また、スキーム4では、公知の分析手段によって反応率を確認しながら、任意の反応率で反応を進行させ、または停止させてもよい。分析手段の例には、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、およびIR分析装置が含まれる。

【0116】

[スキーム5]

本発明の好ましい第二の(a)成分は、例えば、下記スキーム5に示す反応により得ることができる。

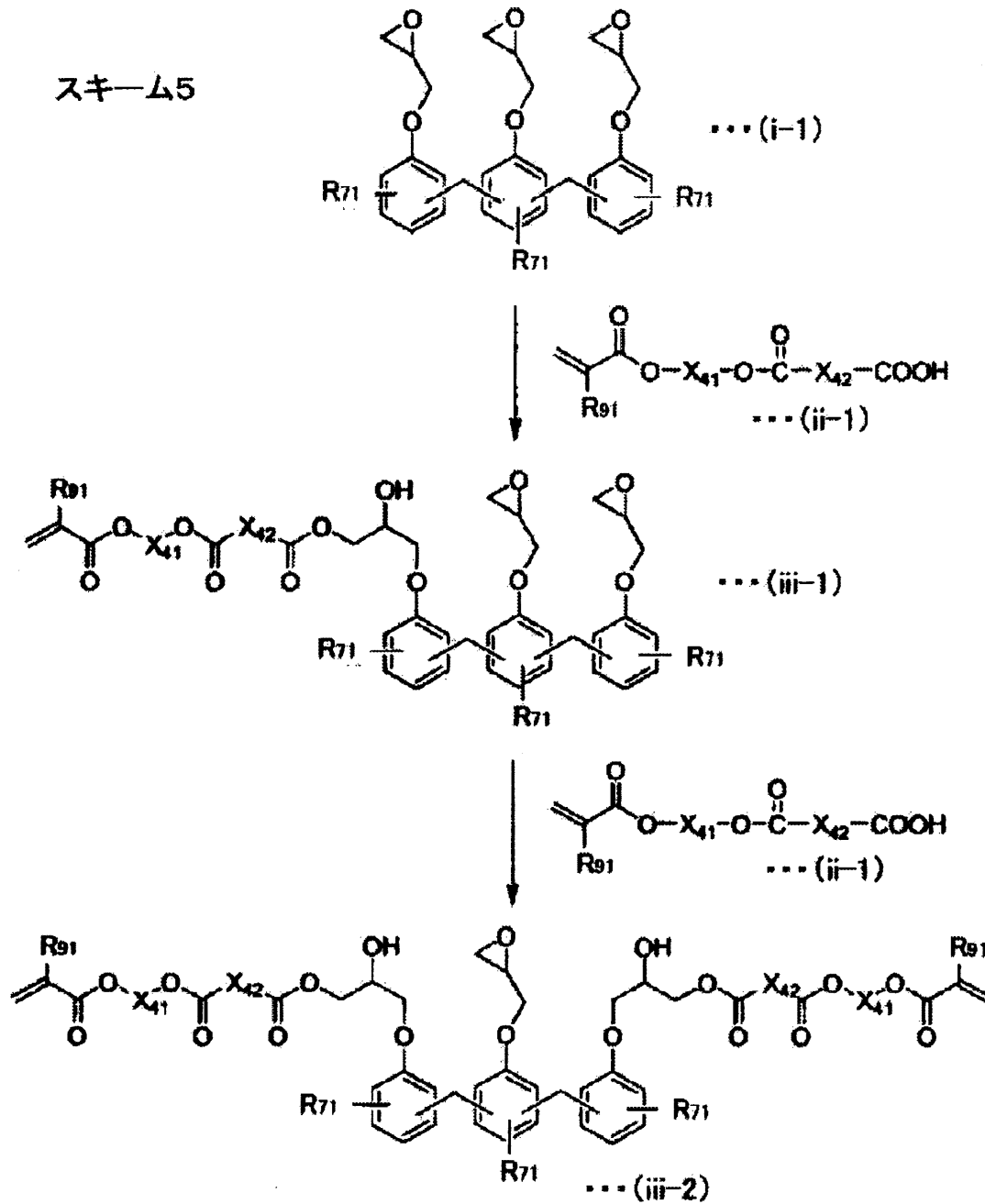
【0117】

10

20

【化 3 6】

スキーム5



上記スキーム5において、

X_{42} は炭素数1～20のアルキレン基または炭素数2～6のアルケニレン基を表し、
 X_{41} は炭素数1～10のアルキレン基または上記一般式(t2)で表される基を表し

R_{71} は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、
 R_{91} は水素原子またはメチル基を表す。

【0118】

スキーム5の反応は、3個のグリシジル基を有する前記一般式(i-1)で表される化合物と、カルボキシル基を有する前記一般式(ii-1)で表される化合物とを原料とし、逐次開環エステル化反応させることによって、最終的に分子内にグリシジル基および(メタ)アクリロイル基を有して一般式(iii-2)で表される化合物を生成させる反応(「逐次開環エステル化反応」ともいう)である。

【0119】

前記逐次開環エステル化反応では、先ず、前記一般式(i-1)で表される化合物を出

発原料とし、この化合物が有する1個のグリシジル基と、前記一般式(ii-1)で表される化合物中のカルボキシル基とが開環エステル化反応し、2官能エポキシ樹脂である一般式(iii-1)の化合物が生成する。そして、さらに一般式(iii-1)で表される化合物と、一般式(ii-1)で表される化合物とが開環エステル化反応し、最終的に一般式(ii-2)で表される化合物が生成する。

【0120】

前記一般式(iii-2)で表される化合物は、液晶に対する溶解度が低く抑える上で好ましい高分子量体である。また分子内にグリシジル基を有しており、エポキシ硬化剤に対する反応性が高いから、遮光エリアのような場所であっても高い硬化性を示す。

【0121】

前記逐次開環エステル化反応において、グリシジル基とカルボキシル基との配合比は、特に限定されないが、スキーム5では反応途中の生成物である前記一般式(iii-1)の化合物、および最終目的物である前記一般式(iii-2)の化合物中にグリシジル基を残すことが必要である。そのために、カルボキシル基の使用量をグリシジル基の使用量よりも少なくすることが好ましい。具体的には、前記一般式(ii-1)で表される化合物の使用量を、前記一般式(i-1)で表される化合物1モルに対して1~2.8モルとすることが好ましく、1.3~2.5モルとすることがより好ましい。

【0122】

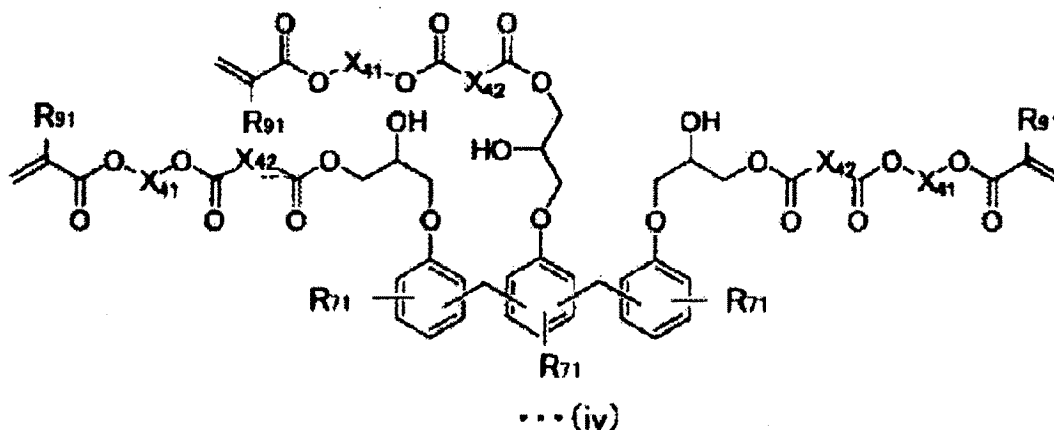
これに対して、スキーム5において、カルボキシル基の使用量をグリシジル基の使用量よりも多くすると、反応が促進されるために、一般式(i-1)で表される化合物が有する3個のグリシジル基が全てのカルボキシル基と開環エステル化反応し、下記の一般式(iv)で表されるような化合物が生成する可能性が極めて高い。一般式(iv)で表される化合物は、高分子量体であるから液晶に対する溶解度は低く抑えられている一方で、エポキシ硬化剤との反応性が高いグリシジル基を有していない。そのために、かかる化合物は硬化性の低さが懸念されるから、液晶シール剤の原料としては不適である。

【0123】

一般式(iii-1)で表される化合物、および一般式(iii-2)で表される化合物中に部分的にグリシジル基を残すために、所望の反応率の段階で反応を停止させる必要があるが、精確に所望の反応率で反応を停止させることは困難である。よって、スキーム5を行う際には、グリシジル基とカルボキシル基との配合比を上記のように調整しておくことが好ましい。

【0124】

【化37】



前記一般式(iv)中の X_{42} は、炭素数1~20のアルキレン基または炭素数2~6のアルケニレン基を表し、 X_{41} は炭素数1~10のアルキレン基または上記一般式(t2)で表される基を表し、 R_{91} は水素原子またはメチル基を表す。

【 0 1 2 5 】

前記反応率は、公知の分析手段によって確認することが可能である。前記分析手段の例には、液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、およびIR分析装置が含まれる。

【 0 1 2 6 】

前記逐次開環エステル化反応は、無溶媒中で、あるいはかかる反応に対して不活性な溶媒中に行なってもよい。このような溶媒の例には、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、極性溶媒が含まれる。

【 0 1 2 7 】

前記炭化水素系溶媒の例には、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンが含まれる。前記ケトン系溶媒の例には、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトンが含まれる。前記エステル系溶媒の例には、酢酸エチルまたは酢酸ブチルが含まれる。前記エーテル系溶媒の例には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、またはジオキサンが含まれる。前記ハロゲン系溶媒の例には、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタンまたはパークレンが含まれる。また、前記極性溶媒の例には、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、およびスルホランが含まれる。これらの溶媒は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ用いてもよい。

10

【 0 1 2 8 】

前記逐次開環エステル化反応では、必要に応じてかかる反応の活性化に作用する触媒を用いてもよい。このような触媒の例には、有機ホスフィン化合物、3級アミン類化合物、第4級アンモニウム塩類化合物、有機リン塩類化合物、イミダゾール類化合物、有機金属化合物が含まれる。

20

【 0 1 2 9 】

前記触媒のうち、前記有機ホスフィン化合物の例にはトリフェニルフォスフィンが含まれる。前記3級アミン類化合物の例にはトリエチルアミン、トリエタノールアミンが含まれる。前記第4級アンモニウム塩類化合物の例にはトリメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドが含まれる。前記有機リン塩類化合物の例にはテトラブチルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムプロマイドが含まれる。前記イミダゾール類化合物の例には、2-メチルイミダゾールが含まれる。前記有機金属化合物の例にはオクテン酸コバルトが含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ用いてもよい。

30

【 0 1 3 0 】

前記触媒の使用量は、反応に際して十分な反応速度を得る観点から、スキーム5における反応混合物の全質量に対して0.01~10.0質量%とすることが好ましく、0.01~5.0質量%とすることがより好ましい。

【 0 1 3 1 】

前記逐次開環エステル化反応における反応温度は特に限定されず、かかる反応を進行させるために十分な温度であればよいが、前記反応温度を0~200の範囲内で略一定とすることが好ましく、0~150とすることがより好ましい。

【 0 1 3 2 】

前記逐次開環エステル化反応における反応時間は、反応温度や使用する化合物の使用量、あるいは溶媒や触媒などの種類や組み合わせ、使用量などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。かかる反応を促進させる観点から、数分から数10時間とすることが好ましい。

40

【 0 1 3 3 】

スキーム5で示されるように逐次開環エステル化反応させることにより、分子内にグリンジル基および(メタ)アクリロイル基を有するような化合物を製造する形態は、上記に限定されるものではない。すなわち、出発原料である(i)成分として、一般式(i-1)のほかに、一般式(i-2)、(i-3)または(i-4)を使用することができるし、また、一般式(ii-1)で表されるような前記(ii)成分としては、前記一般式(ii-1)

50

で表される化合物のほかに、アクリル酸、メタクリル酸を使用することができる。これらの化合物は、適宜選択し、組み合わせて用いればよい。

【0134】

本発明の(a)成分は、Fedorsの理論溶解度パラメータ(SP値)が $10 \sim 13$ (cal/cm^3)^{1/2}の範囲にあることが好ましい。溶解度パラメータ(SP値)の算出方法には、さまざまな手法や計算方法が存在するが、本発明で用いられる理論溶解度パラメータは、Fedorsが考案した計算方法に基づくものが好ましい(日本接着学会誌、vol.22、no.10(1986)(53)(566)(Journal of Adhesion Society of Japan)など参照)。当該計算方法では、密度の値が不要であるために、溶解度パラメータが容易に算出可能である。上記Fedorsの理論溶解度パラメータ(SP値)は、以下の式で算出される。

10

【0135】

【数1】

$$SP\text{値} = (\Sigma \Delta e l / \Sigma \Delta v l)^{1/2}$$

ただし、 $\Sigma \Delta e l = (\Delta H - RT)$ 、 $\Sigma \Delta v l = \text{モル容量の和}$

ここで、溶解度パラメータ(SP値)が上記範囲内にあると、(a)成分の前記一般式(i-1)で表される化合物の液晶に対する溶解度が小さくなり、液晶を汚染する可能性が低く抑えられるので、液晶表示パネルの表示性が高く良好となる。

20

【0136】

本発明の(a)成分を複数の化合物を原料として合成する場合、理論溶解度パラメータ(SP値)は、混合される各原料のモル分率の和に基づいて算出することができる。ここで算出される理論溶解度パラメータは、上述の範囲内であることが好ましい。

【0137】

以下に、液晶シール剤の原料として上述した(a)成分と併用され得る成分について説明する。

【0138】

30

(b)熱潜在性硬化剤

本発明の熱潜在性硬化剤とは、エポキシ樹脂などの主剤と混合されていても、かかる樹脂を通常保存する状態(室温、可視光線下など)ではエポキシ基などの官能基と反応しないが、熱や光によって官能基に対して反応活性を呈する硬化剤をいう。

【0139】

このような熱潜在性硬化剤を液晶シール剤に含ませることにより、液晶シール剤の粘度安定性が向上する。これにより、かかる液晶シール剤の室温での粘度安定性が良好に保持されるから、液晶シール剤をスクリーン印刷機やディスペンサに充填し、基板にシールパターンを描画する際に、長時間にわたって安定して用いることができる。このように液晶シール剤の可使時間が長くなると、液晶表示パネルの製造にかかる生産性の向上が実現されうる。

40

【0140】

本発明の熱潜在性硬化剤としては、(a)成分中のエポキシ基および後述する(e)エポキシ樹脂の硬化促進剤として作用する熱潜在性エポキシ硬化剤が好ましく用いられる。熱潜在性エポキシ樹脂とは、官能基としてエポキシ基を備えており、熱潜在性を有する化合物をいう。

【0141】

本発明の熱潜在性硬化剤としては、公知のものを用いることができる。中でも、分子内にアミノ基を有するアミン系熱潜在性硬化剤が好ましい。アミン系熱潜在性硬化剤は、分子内にアミノ基を有し、熱潜在性を示す化合物を意味する。このようなアミン系熱潜在性

50

硬化剤は、室温付近でエポキシ基と反応しないのに対して、熱を与えることによりエポキシ基と急速に反応する。また、一般に、アミン系熱潜在性硬化剤とエポキシ樹脂とが反応して得られる硬化物は架橋高分子であるために、液晶に対する溶解度が低い。アミンによる硬化速度は、アミンの種類、配合量、あるいはエポキシ樹脂の種類などによって異なる。ただし、本発明で好ましく用いられるアミン系熱潜在性硬化剤は特に限定されず、アミン系熱潜在性硬化剤として公知の化合物の中から適宜選択して用いればよい。

【0142】

アミン系熱潜在性硬化剤の好ましい例には、有機酸ジヒドラジド化合物、イミダゾールおよびその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン、エポキシ変性ポリアミンおよびポリアミノウレアなどが含まれる。これらは、単独で、または複数種を組み合わせ用いてもよい。

10

【0143】

さらに、熱潜在性硬化剤としては、その融点または環球法による軟化点温度が75 以上であるものが特に好ましい。このような熱潜在性硬化剤を含ませた液晶シール剤は、室温での粘度安定性がより良好に保持されるために、液晶表示パネルを製造する場合の可使用時間がよりいっそう長くなる。

【0144】

融点または環球法による軟化点温度が75 以上であるアミン系熱潜在性硬化剤の例には、ジシアンジアミド類化合物、有機酸ジヒドラジド、およびイミダゾール誘導体が含まれる。

20

【0145】

前記ジシアンジアミド類化合物の例には、ジシアンジアミド(融点209)が含まれる。前記有機酸ジヒドラジドの例には、アジピン酸ジヒドラジド(融点181)、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(融点120)が含まれる。前記イミダゾール誘導体の例には、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチルイミダゾリル-(1')] -エチルトリアジン(融点215~225)、2-フェニルイミダゾール(融点137~147)が含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0146】

熱潜在性硬化剤の配合量は、液晶シール剤100質量部に対して1~25質量部であることが好ましく、かかる配合量が5~15質量部であることがより好ましい。熱潜在性硬化剤の配合量が前記範囲にあると、液晶シール剤の粘度安定性が良好である。また、かかる液晶シール剤を液晶表示パネルに適用させた場合には、硬化させた液晶シール剤と基板との接着強度が高いため、液晶表示パネルの接着信頼性が向上する。本発明に用いられる熱潜在性硬化剤には、水洗法、再結晶法などにより、高純度化処理が施されていることが好ましい。

30

【0147】

このような熱潜在性硬化剤を含む本発明の液晶シール剤は、一液タイプとして有用である。一液タイプの液晶シール剤とは、エポキシ樹脂などの主成分と熱潜在性硬化剤のような硬化促進成分とが使用する前の段階であらかじめ均一に混合されており、保存安定性に優れた液晶シール剤をいう。保存安定性に優れるとは、液晶シール剤を室温以下で保存しても硬化反応がほとんど進行しないことを意味する。具体的には、液晶シール剤を25で5日間保存したときの粘度の増加率が、保存前の液晶シール剤の粘度の2倍以下であることが好ましい。

40

【0148】

(c) ラジカル重合開始剤

本発明のラジカル重合開始剤とは、光または熱によるエネルギーを吸収してラジカルを発生する化合物をいう。ラジカル重合開始剤の例には、光ラジカル重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤が含まれる。

【0149】

50

本発明では、前記(c)成分として、光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。光ラジカル重合開始剤とは、光照射を受けてラジカルを発生する化合物、すなわち、光エネルギーを吸収し、分解してラジカル種を発生する化合物をいう。このような光ラジカル重合開始剤を含む液晶シール剤は、光照射による硬化が可能となるので、液晶滴下方式に用いた場合には、アフタキュアなどの硬化処理が不要であり、かつ液層シール剤の硬化時間を短縮できるので、生産性の向上が実現されうる。

【0150】

光ラジカル重合開始剤は、特に限定されず公知の化合物を用いることができる。その例には、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン類化合物、ベンゾフェノン類化合物、チオキサントン類化合物、 α -アシロキシムエステル類化合物、ベンゾイン類化合物、ベンゾインエーテル類化合物、フェニルグリオキシレート類化合物、ベンジル類化合物、アゾ系化合物、アントラキノン類化合物、ジフェニルスルフィド系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、有機色素系化合物、鉄-フタロシアニン系化合物が含まれる。これらは単独で、または複数種を組み合わせて用いてもよい。

10

【0151】

本発明では、上記のように前記(c)成分として熱ラジカル重合開始剤を用いてもよい。熱ラジカル重合開始剤とは、加熱されてラジカルを発生する化合物、すなわち、熱エネルギーを吸収し、分解してラジカル種を発生する化合物をいう。

【0152】

このような熱ラジカル重合開始剤を、光ラジカル重合剤と併用して液晶シール剤を調製すると、基板を貼り合わせた後、光により仮硬化させてからさらに加熱することにより、短時間のうちに液晶シール剤を十分に硬化させることができる。このとき、液晶シール剤を光のみで硬化させると、光が直接に照射されない遮光エリアでは、液層シール剤が未硬化部分として残ることがあるが、硬化時に熱を用いると、遮光エリアであるか否かに関わらず液晶シール剤の隅々まで硬化させることができる。そのために、かかる液晶シール剤を液晶表示パネルに適用させた場合には、液晶汚染性が極めて低く、かつ硬化させた液晶シール剤と基板との接着強度に優れた液晶表示パネルを得ることができる。

20

【0153】

熱ラジカル重合開始剤は、特に限定されず公知の化合物を用いることができる。その例には、有機過酸化物、アゾ化合物、置換エタン化合物、ベンゾイン類化合物、ベンゾインエーテル類化合物、アセトフェノン類化合物が含まれる。

30

【0154】

有機過酸化物の例には、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネートに分類される化合物が含まれる。

【0155】

有機過酸化物の例を以下に示す。かっこ内の数字は10時間半減期温度である(和光純薬カタログ、エーピーアイコーポレーションカタログ、および前述のポリマーハンドブック参照)。また、ケトンパーオキシド類の例には、メチルエチルケトンパーオキシド(109)、シクロヘキサノパーオキシド(100)が含まれる。

40

【0156】

アゾ化合物の例には、水溶性アゾ系熱ラジカル重合開始剤、油溶性アゾ系熱ラジカル重合開始剤、高分子アゾ系熱ラジカル重合開始剤が含まれる。

【0157】

水溶性アゾ系熱ラジカル重合開始剤の例には、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジスルフェートジハイドレート(46)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート(57)、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジハイドロクロライド(60)、2,2'-アゾビス(1

50

-イミノ-1-ピロリジノ-2-エチルプロパン)ジハイドロクロライド(67)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド](87)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド(44)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド(56)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン](61)、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}(80)が含まれる。

【0158】

油溶性アゾ系熱ラジカル重合開始剤の例には、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(30)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(66)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(88)、1,1'-[(シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド(104)、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)(111)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(51)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(67)、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド](96)、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)(110)が含まれる。

【0159】

高分子アゾ系熱ラジカル重合開始剤の例には、ポリジメチルシロキサンユニット含有高分子アゾ系熱ラジカル重合開始剤、ポリエチレングリコールユニット含有高分子アゾ系熱ラジカル重合開始剤が含まれる。また、これらの熱ラジカル重合開始剤は、単独で、または複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0160】

ラジカルを発生させるエネルギーの種類が光または熱に関わらず、(c)成分の配合量は、液晶シール剤100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましい。ラジカル重合開始剤の配合量を0.01質量部以上とすると、適宜選択された光や熱を液晶シール剤に照射することによって、かかる液晶シール剤を短時間のうちに硬化させることができる。また、(c)成分の配合量を5質量部以下とすると、液晶シール剤の塗布性が良好であり、かつ光照射によって均一に硬化した硬化物が得られる。

【0161】

(d)フィラ

本発明のフィラとは、液晶シール剤の粘度制御や液晶シール剤を硬化させた硬化物の強度向上、または線膨張性を抑えることによって液晶シール剤の接着信頼性を向上させるなどの目的で用いられる充填剤をいう。

【0162】

本発明で好ましく用いることができるフィラは、特に限定されず、電子材料分野で通常的使用され得る公知のものが含まれる。フィラの例には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの無機フィラが含まれる。

【0163】

本発明のフィラとしては、液晶シール剤の特性を損なわない範囲であれば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、これらを構成するモノマと他のモノマとを共重合させて得た共重合体、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ゴム微粒子などの公知の有機フィラを用いてもよい。

【0164】

中でも、線膨張率、形状保持性を向上させるという観点からは無機フィラが好ましい。このような無機フィラの中では、UV透過性が高いことなどの理由から、二酸化ケイ素、

10

20

30

40

50

タルクがより好ましい。また、無機または有機に係らず、本発明の液晶シール剤に用いられるフィラは、エポキシ樹脂やシランカップリング剤などでグラフト変性されたものでもよい。

【0165】

フィラの形状は、特に限定されず、球状、板状、針状などの定形物、または非定形物のいずれでもよい。また、フィラの最大粒径は、好ましくは6 μm以下であり、さらに好ましくは2 μm以下である。フィラの粒径は、レーザ回折法によって測定され得る。このような粒径のフィラを含む液晶シール剤を液晶表示パネルの製造方法に用いれば、セルギャップの寸法安定性が非常に良好な液晶セルが形成され得る。

【0166】

フィラの配合量は、フィラを除く液晶シール剤100質量部に対して1～40質量部とすることが好ましく、10～30質量部とすることがより好ましい。このようにフィラの配合量が調整された液晶シール剤は、基板に対する塗布性が良好である。また、フィラは、光硬化性樹脂と併用してもよい。このようにフィラと光硬化性樹脂とが併用された液晶シール剤は、光硬化性が良好であり、短時間で硬化する。さらに、セルギャップの幅が略一定に保持されるために、寸法安定性が良好となる。

【0167】

本発明の液晶シール剤には、(e)エポキシ樹脂、および(f)アクリル化合物、あるいは(e)エポキシ樹脂または(f)アクリル化合物のいずれか一方をさらに含ませてもよい。

【0168】**(e)エポキシ樹脂**

本発明のエポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基を1つ以上有する化合物をいう。本発明の液晶シール剤に用いられる好ましいエポキシ樹脂の例には、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、ノボラック樹脂、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、グリシジルエーテル化合物類が含まれる。

【0169】

前記芳香族多価グリシジルエーテル化合物の例には、芳香族ジオール類化合物およびそれらを各種グリコールで変性したジオール類化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られる化合物が含まれる。前記芳香族ジオール類化合物の例には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS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AD型エポキシ樹脂が含まれる。また、前記グリコールの例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコールが含まれる。

【0170】

前記ノボラック樹脂の例には、フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導された化合物が含まれる。前記ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物の例には、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマーなどで代表されるポリフェノール類化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた化合物が含まれる。また、前記グリシジルエーテル化合物の例には、キシリレンフェノール樹脂が含まれる。

【0171】

中でも好ましい(e)エポキシ樹脂の例には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、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、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂が含まれる。特に好ましいエポキシ樹脂の例には、これらのアクリルゴム変性エポキシ樹脂が含まれる。本発明の液晶シール剤には、これらのエポキシ樹脂を単独で、あるいは複数種を組み合わせる用いることができる。

【0172】

また、本発明に用いられるエポキシ樹脂は、環球法によって測定される軟化点温度が40以上であることが好ましく、かつその重量平均分子量が1000～10000である

10

20

30

40

50

ことがより好ましい。このようなエポキシ樹脂は、液晶に対する溶解性や拡散性が低い。そのため、かかるエポキシ樹脂が用いられた液晶シール剤によって製造される液晶表示パネルは、表示性が良好である。

【0173】

エポキシ樹脂の重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によりポリスチレンを標準として測定することができる。さらに、エポキシ樹脂としては、分子蒸留法などによって高純度化され、不純物が取り除かれたものが好ましく用いられる。

【0174】

エポキシ樹脂の配合量は、液晶シール剤100質量部に対して5～50質量部とすることが好ましく、10～30質量部とすることがより好ましい。このような液晶シール剤は、耐熱性が良好である。ただし、かかる配合量が5質量部未満であると硬化速度が遅くなり、50質量部を超えると液晶シール剤の耐熱性が低下する場合がある。

10

【0175】

(f) アクリル化合物

本発明のアクリル化合物とは、分子内に1個以上のアクリル基を有する化合物をいう。本発明のアクリル化合物には、メタクリル樹脂のような(メタ)アクリル樹脂も含まれる。アクリル化合物の例には、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルモノマー、またはこれらのオリゴマーが含まれるが特に限定されず、公知の化合物が含まれる。このようにアクリル化合物を含ませた液晶シール剤は耐水性が極めて良好となるから、液晶表示パネルに適用させると、かかる液晶シール剤の硬化物と液晶表示パネルを構成する基板との接着強度が極めて高く、かつ耐湿信頼性に優れた高品質の液晶表示パネルが得られる。

20

【0176】

アクリル化合物(f)成分の好ましい例には、以下のものが含まれる。

【0177】

ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのジアクリレートおよび/またはジメタクリレート；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジアクリレートおよび/またはジメタクリレート；ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび/またはジメタクリレート；ビスフェノールA1モルに2モルのエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび/またはジメタクリレート；トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールジメタまたはトリアクリレートおよび/またはジメタまたはトリメタクリレート；ビスフェノールA1モルに4モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび/またはジメタクリレート；トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートおよび/またはトリメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレートおよび/またはトリメタクリレート、またはそのオリゴマー；ペンタエリスリトールトリアクリレートおよび/またはトリメタクリレート、またはそのオリゴマー；ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび/またはポリメタクリレート；トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート；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；カプロラクトン変性トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート；アルキル変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび/またはポリメタクリレート；カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび/またはポリメタクリレート；ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートおよび/またはジメタクリレート；カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートおよび/またはジメタクリレート；エチレンオキシド変性リン酸アクリレートおよび/またはジメタクリレート；エチレンオキシド変性アルキル化リン酸アクリレートおよび/またはジメタクリレート；ネオペ

30

40

50

ンチルグルコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのオリゴアクリレートおよび/またはオリゴメタクリレートが含まれる。

【0178】

また、アクリル化合物(f)成分の例には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、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、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などの全てのエポキシ基を、(メタ)アクリレート酸と反応させて得られる、エポキシ樹脂を完全に(メタ)アクリル化した樹脂も含まれる。これらの化合物は、単独で、あるいは複数種を組み合わせ用いてもよい。

10

【0179】

アクリル化合物(f)成分を液晶シール剤に含ませる場合には、エポキシ樹脂(e)成分と併用させることが好ましい。このとき、(e)成分の配合量が(f)成分100質量部に対して20~200質量部であることが好ましい。このような液晶シール剤を光や熱によって硬化させれば、ガラス転移温度(Tg)が高い硬化物が得られる。液晶シール剤の硬化物のTgは、動的粘弾性測定装置(DMA)で測定することができる。また、高純度の液晶シール剤を得るなどの目的から、(f)成分は、水洗法などによって高純度化させたものを使用することが好ましい。

【0180】

本発明で好ましく用いられる(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂の例には、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸やフェニルメタクリレートとを、例えば、塩基性触媒下で反応させて得られる樹脂が含まれる。前記エポキシ樹脂の例には、ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂が含まれる。

20

【0181】

骨格内にエポキシ基と(メタ)アクリル基とを併せ持つ(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂は、前記(e)成分に対して高い相溶性を示す。したがって、(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂と、前記(e)成分とを含有する液晶シール剤は、ガラス転移温度(Tg)が高く、耐久性および耐熱性が高く優れる。さらに、その液晶シール剤の硬化物と、液晶表示パネルを構成する基板との接着強度が高くなる。

【0182】

(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂の原料となるエポキシ樹脂の例には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、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、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂が含まれる。また、(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂は、分子蒸留法、洗浄法などによって高純度化されていることが好ましい。

30

【0183】

(g) その他の添加剤

また、本発明の液晶シール剤には、必要に応じて添加剤を含ませてもよい。本発明で好ましく用いられる添加剤の例には、熱ラジカル重合開始剤、シランカップリング剤などのカップリング剤、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤が含まれる。これらの添加剤は、用途に応じて単独で、または複数種を組み合わせ用いてもよい。

40

【0184】

また、液晶セルのギャップを確保するために、スペーサーなどを含ませてもよい。スペーサーは、液晶シール剤に含ませてもよいし、予め液晶表示パネルを構成する基板に塗布して用いてもよい。

【0185】

熱硬化性シール剤を調製する場合には、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性を向上

50

させるために有機溶媒を含ませてもよい。かかる有機溶媒は、(e)成分のエポキシ樹脂に対する相溶性が高く、かつ沸点が140~220の範囲内であって、さらにはエポキシ基に対して不活性であることが好ましい。このような有機溶媒の例には、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、およびアセテート系溶媒が含まれる。これらは単独で、あるいは複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0186】

[液晶シール剤の調製方法]

本発明の液晶シール剤を調製する方法は、特に限定されず、公知の技術を用いることができる。また、液晶シール剤の各成分を混合する手段の例には、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機、遊星式攪拌機が含まれるが、特に限定されず、公知の混練機械を用いればよい。いずれかの方法により好適に混合された液晶シール剤は、フィルタでろ過され、不純物が取り除かれる。そして、真空脱泡処理が施されてからガラス瓶やポリ容器に密封充填され、必要に応じて貯蔵、輸送される。

10

【0187】

[液晶表示パネルの製造方法]

次に、本発明の液晶表示パネルの製造方法について説明する。前述した本発明の液晶シール剤は、液晶注入方式および液晶滴下方式のいずれにも適用可能である。以下に、液晶注入方式および液晶滴下方式に関する本発明の液晶表示パネルの製造方法について順次説明する。

【0188】

20

本発明の液晶表示パネルの製造方法は、対向する2枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせるにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、(1)本発明の液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成された枠状の表示領域を有する1枚以上の基板を準備する工程と、(2)未硬化状態の前記表示領域内、またはもう一方の基板の上に液晶を滴下する工程と、(3)前記液晶が滴下された基板と、もう一方の基板とを重ね合わせる工程と、(4)前記2枚の基板に挟まれた液晶シール剤に光および熱、あるいは光または熱のいずれか一方を与える工程と、を含む。

【0189】

(1)の工程では、2枚の基板のうちいずれか一方に液晶シール剤を塗布して、枠状の表示領域を配置した基板を準備する。ここで、液晶シール剤によって構成される枠は、画素配列領域が包囲されるように形成される。

30

【0190】

前記液晶シール剤としては、上述のような本発明にかかる液晶シール剤が有用である。液晶シール剤は、表示領域などの枠を形成するだけでなく、2枚の基板を一定の間隔を開けて貼り合わせるための接着剤としても作用する。また、基板上に液晶シール剤を塗布する方法の例には、ディスペンサによる塗布やスクリーン印刷による塗布が含まれるが、特に限定されず、公知の技術を用いればよい。小型の液晶表示パネルを製造する場合には、生産性の向上という観点から、スクリーン印刷による塗布が好ましい。

【0191】

液晶表示パネルに用いられる2枚の基板の例には、TFTがマトリクス状に形成されたガラス基板や、カラーフィルタ、ブラックマトリクスが形成された基板が含まれる。基板の材質の例には、ガラスやポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルホン、PMMAなどのプラスチックが含まれる。

40

【0192】

各基板の対向する面には、配向膜が形成されていてもよい。配向膜としては、特に限定されず、例えば、公知の有機配向剤や無機配向剤からなるものを用いることができる。また、基板には、予めスペーサーが散布されていてもよい。スペーサーは、真球状のシリカ粒子が一般的に用いられ、セルギャップを均一に保つ上で有効である。通常は、予め基板上に散布した状態の面内スペーサーであるか、或いは液晶シール剤に含ませたスペーサーが用いられる。なお、スペーサーの種類やサイズは特に限定されず、所望とするセルギャ

50

ップの大きさなどに応じて、公知のものを用いればよい。

【0193】

(2)の工程では、未硬化状態の表示領域となる枠の内側、またはもう一方の基板の上に、適量の液晶が滴下される。ここで、液晶が滴下されるもう一方の基板とは、表示領域を含む基板とは異なる基板をいう。もう一方の基板の上に液晶を滴下する場合には、基板同士を重ね合わせたときに表示領域となり得る領域内に液晶を滴下すればよい。

【0194】

また、滴下する液晶は、滴下された液晶が、枠内に収まるように枠のサイズに応じて液晶の滴下量を調節することが好ましい。このようにして枠内に液晶を滴下すれば、液晶の容量が貼り合せ後の枠と基板とで囲まれる空のセルの容量を超えることがない。そのため、枠に過剰の圧力がかからず、かつ枠を形成するシールが破れることがない。

【0195】

(3)の工程では、液晶が滴下された基板が、もう一方の基板と重ね合わされる。ここで、重ね合わせは、真空貼り合せ装置などにより減圧下で行われることが好ましい。減圧下において重ね合わせた2枚の基板を後の工程で大気圧へ戻すことにより、気圧差を利用して基板同士を貼り合せることができる。

【0196】

(4)の工程では、2枚の基板に挟まれた液晶シール剤に光および熱、あるいは光または熱のいずれか一方が与えられる。これにより液晶シール剤の内部では、ラジカル重合開始剤の作用によりラジカルが発生し、主剤と硬化剤との硬化反応が促進されるために液晶シール剤の硬化が進行する。

【0197】

前記(4)の工程において、液晶シール剤に与える光の種類、照射時間、あるいは加熱時の温度や時間などは特に限定されず、液晶シール剤の組成などに応じて適宜選択すればよい。例えば、熱により液晶シール剤を硬化させる場合には、液晶シール剤の硬化を促進させる観点から、加熱温度を40～90とし、加熱時間を1～120分とすることが好ましい。また、必要に応じて、一度、液晶シール剤を加熱硬化させた後に、110～150で、30～90分のアフタキュアを行ってもよい。液晶シール剤の加熱手段の例には、オープン、ホットプレート、およびホットプレスなどの公知の加熱装置が含まれるが、特に限定されない。

【0198】

本発明は、(3)の工程の後に、重ね合わせた2枚の基板を減圧下から大気圧に戻す工程を含んでもよい。このように減圧下において重ね合わせた基板同士を、減圧下から大気圧の環境へと戻せば、その枠の内側と外側とにおいて気圧差が発生するために、2枚の基板をその両外側から押圧されるので、基板同士が貼り合わされる。

【0199】

また、最近の液晶滴下方式では、生産性の向上を目的として、基板の上に液晶シール剤によって複数の枠を形成し、2枚の基板同士を貼り合わせた後に、枠の外周を切断することにより別々の液晶表示パネルを切り出す方法が採用されている。このような方法にも、本発明は好適である。

【0200】

本発明の液晶シール剤は、粘度安定性が高く保持されており、液晶に対する溶解度が低く、かつ硬化性が高い(a)成分と、熱潜在性を有する硬化剤と、ラジカル重合開始剤と、フィラが含まれている。このような液晶シール剤を用いて液晶滴下方式により、液晶表示パネルを製造すると、遮光エリアがある場合でも、硬化が十分に進み、かつ保存安定性や塗布性の高さを保持しながら作業を進めることができる。これにより、液晶シール剤の硬化物中には未硬化部分が極めて少ないから、結果として、液晶の汚染が防止され、かつ液晶シール剤の硬化物と基板との接着強度が高い液晶表示パネルが得られる。

【0201】

液晶表示パネルにおいて液晶が汚染される程度、つまり液晶表示パネルの液晶汚染性は

10

20

30

40

50

、NI点の差である NI点により評価することができる。NI点とは、液晶がネマチック相からアイソトロピック相（等方相）へ相転移するときの温度である。相転移温度とは、示差熱分析装置を用いて発熱ピークの変曲点から測定できる。NI点は、「汚染されていない液晶のNI点」と「汚染された液晶のNI点」の差である。液晶汚染性が高い原料あるいは液晶シール剤が液晶と混合されると、NI点の絶対値は大きくなる。その一方で、原料あるいは液晶シール剤の液晶汚染性が低い場合には、NI点の絶対値は低くなる。したがって、NI点が小さいほど液晶汚染性が低いことを意味する。

【実施例】

【0202】

以下に、本発明に係る実施例および比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。ただし、本発明は以下に示す形態に限定されるものではない。

10

【0203】

(a) 分子内に(メタ)アクリロイル基およびグリシジル基を含み、数平均分子量が500~2000である化合物

(a) 成分としては、下記の合成例1~10で合成した化合物をそれぞれ用いた。この中で、合成例1~4で合成された化合物は前記第一の(a)成分に該当し、合成例7~10で合成された化合物は前記第二の(a)成分に該当する。また、合成例5、6で合成した化合物は、分子内に所定の有機基を有しているが、その数平均分子量が500~2000の範囲を逸脱している。

【0204】

20

各合成例では、合成途中の任意の段階で採取した反応混合物の酸価を下記の方法により算出し、算出された酸価の値から、反応の進行の程度を適宜に確認しながら合成反応を進行させた。当該酸価は、反応混合物から適宜に採取したサンプルをジエチルエーテル・エタノール溶液に溶解させて、かつフェノールフタレインエタノール溶液を添加し；得られた溶液が無色になるまでKOHのエタノール溶液(0.1N)を滴下して；消費されたKOHの量から算出した。

【0205】

また、各合成例で得られた最終目的物の数平均分子量を下記の方法により測定した。数平均分子量の測定は、1)ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による測定、および2)電解脱離質量分析法(FDMS法)による測定を行った。

30

【0206】

【合成例1】

合成例1では、グリセロールアクリレートメタクリレート変性フタル酸とビスフェノールFジグリシジルエーテルとを反応させることにより(メタ)アクリロイル基とグリシジル基とを含む化合物A1を合成した。

【0207】

先ず、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに無水フタル酸74g(0.5mol)、グリセロールアクリレートメタクリレート271g(0.5mol)、触媒としてトリブチルアンモニウムブロマイド0.7g、重合禁止剤としてフェノチアジン0.5gを混合し、80℃に加熱して1時間反応させ、さらに130℃に加熱し、2時間反応させた。

40

【0208】

この反応生成物276g(0.4mol)に、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポトートYDF-8170C 東都化成(株)製)を125g(0.4mol)、触媒としてトリブチルアンモニウムブロマイド0.6g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに入れ、80℃で加熱混合し、さらに乾燥空気を吹き込みながら、酸価が2mgKOH/g以下になるまで反応させた。続いて、この反応生成物をシリカゲルでカラム分離し、化合物A1を得た。得られた化合物A1を、HPLC、NMR分析した結果、(

50

メタ)アクリロイル基およびグリシジル基を含有する化合物であることを確認した。

【0209】

また、化合物A1の数平均分子量をGPCによって測定したところ、単一ピークとして得られた化合物A1の数平均分子量は689であった。さらに化合物A1の数平均分子量をFD-MS法によって測定したところ、単一ピークで同じ分子量(689)となった。

【0210】

[合成例2]

合成例2では、2-ヒドロキシエチルアクリレート変性した4-メタクリロイルオキシエチルトリメリト酸とビスフェノールFジグリシジルエーテルとを下記の方法で反応させることにより(メタ)アクリロイル基とグリシジル基とを有する化合物A2を合成した。

【0211】

まず、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた1000mlの四つ口フラスコに4-メタクリロイルオキシエチルトリメリト酸無水物152g(0.5mol)に2-ヒドロキシエチルアクリレート58g(0.5mol)、触媒としてトリブチルアンモニウムプロマイド0.7g、重合禁止剤としてフェノチアジン0.5gを混合し、80に加熱して1時間反応させ、さらに、130に加熱し、2時間反応させた。続いて、この反応生成物168g(0.4mol)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポトートYDF-8170C 東都化成(株)製)を125g(0.4mol)、触媒としてトリブチルアンモニウムプロマイド0.6g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに加えた。得られた混合物を80に加熱した後、乾燥空気を吹き込みながら、酸価が2mg KOH/g以下になるまで反応させた。

【0212】

この反応物を酢酸エチル1000gで希釈し、超純水による水洗を5回繰り返した後に濃縮した。続いて、この反応生成物をシリカゲルでカラム分離し、化合物A2を得た。得られた化合物A2をHPLC、NMR分析した結果、(メタ)アクリロイル基およびグリシジル基を含有する化合物であることを確認した。また、化合物A2をGPC分析した結果、単一ピークとして得られた化合物A2の数平均分子量は733であった。化合物A2の数平均分子量は、FD-MS法においても単一ピークで同じ分子量であることを確認した。

【0213】

[合成例3]

合成例3では、2-ヒドロキシメタクリレート変性フタル酸とビスフェノールFジグリシジルエーテルとを下記の方法で反応させることによりメタクリロイル基およびグリシジル基を有する化合物A3を合成した。

【0214】

まず、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに無水フタル酸74g(0.5mol)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート65g(0.5mol)、触媒としてトリブチルアンモニウムプロマイド0.7g、重合禁止剤としてフェノチアジン0.5gを混合し、80に加熱して1時間反応させ、さらに、130に加熱し、2時間反応させた。反応後、反応液を酢酸エチル1000gで希釈し、超純水による水洗を5回繰り返した後に濃縮した。この反応生成物111g(0.4mol)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポトートYDF-8170C 東都化成(株)製)を125g(0.4mol)、触媒としてトリブチルアンモニウムプロマイド0.6g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1gを、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに加えた。得られた混合物を80に加熱した後、さらに乾燥空気を吹き込みながら、酸価が2mg KOH/g以下になるまで反応させた。

【0215】

この反応物を酢酸エチル1000gで希釈し、超純水による水洗を5回繰り返した後に

濃縮した。続いて、この反応生成物をシリカゲルでカラム分離し、化合物 A 3 を得た。得られた化合物 A 3 の組成を H P L C、N M R によって分析した結果、メタクリロイル基およびグリシジル基を含有する化合物であることを確認した。また、化合物 A 3 を G P C 分析した結果、単一ピークとして得られた化合物 A 3 の数平均分子量は 5 9 1 であった。化合物 A 3 の数平均分子量は、F D - M S 法においても、単一ピークで同じ分子量であることを確認した。

【 0 2 1 6 】

[合成例 4]

合成例 4 では、カルボン酸誘導体とビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテルとを反応させることにより (メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を有する化合物 A 4 を合成した。

10

【 0 2 1 7 】

まず、2 - ヒドロキシエチルアクリレートの 6 - ヘキサノリド付加物 (ダイセル化学製・商名プラクセル F A 3) を、シリカゲルを用いてカラム精製した。攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管、ロート管を備えた 1 0 0 0 m l の五つ口フラスコに、ナトリウムヒドライド 4 8 g とトルエン 2 0 0 g を加え、窒素気流下で氷冷した。精製した 2 - ヒドロキシエチルアクリレートの 6 - ヘキサノリド付加物 2 2 9 g (0 . 5 m o l) をトルエン 2 0 0 g 中に溶かした溶液を 2 時間かけて滴下した。

【 0 2 1 8 】

そして、当該溶液の滴下が完了した反応混合物を氷冷しながら 1 時間保持した後に、この反応混合物を濾過し、未反応のナトリウムヒドライドを除去した。この後、反応混合物に、エピクロルヒドリン 1 8 5 g (2 m o l)、テトラメチルアンモニウムクロライド 5 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0 . 1 g を加え、混合した後、乾燥空気を吹き込みながら、7 0 で 3 時間攪拌した。

20

【 0 2 1 9 】

この後、反応が終了した反応混合物を超純水で 5 回洗浄した後に、1 2 0 で加熱減圧することにより、過剰のエピクロルヒドリンなどの不純物を留去し、2 - ヒドロキシエチルアクリレートの 6 - ヘキサノリド付加物とエピクロルヒドリンとの反応生成物 (A 4 a) を得た。続いて、この反応生成物 (A 4 a) 2 0 6 g (0 . 4 m o l) と、あらかじめカラム精製した 6 - ((6 - アクリロイルオキシ) ヘキサノイルオキシ) ヘキサノ酸 (アロニックス M - 5 3 0 0 東亜合成 (株) 製) (分子量 3 0 0) 1 2 0 g (0 . 4 m o l) と、触媒としてトリブチルアンモニウムブロマイド 0 . 6 g と、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0 . 1 g とを混合し、8 0 に加温した後、乾燥空気を吹き込みながら、酸価が 2 m g K O H / g 以下になるまで反応させて、反応生成物 (A 4 b) を得た。

30

【 0 2 2 0 】

続けて、得られた反応生成物 (A 4 b) 1 6 3 g (0 . 2 m o l) と、4 - メタクリロイルオキシエチルトリメリト酸無水物 6 1 g (0 . 2 m o l) と、重合禁止剤としてフェノチアジン 0 . 5 g とを混合し、8 0 に加温して 1 時間反応させた後、さらに 1 3 0 に加温し、2 時間反応させることにより反応生成物 (A 4 c) を得た。そして、この反応生成物 (A 4 c) 1 1 2 g (0 . 1 m o l)、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル (B P E F G 大阪瓦斯化学 (株) 製、分子量 5 5 0) 5 5 g (0 . 1 m o l)、触媒としてトリブチルアンモニウムブロマイド 0 . 2 g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0 . 1 g を、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 3 0 0 m l の四つ口フラスコ内に入れて混合し、8 0 に加温した。乾燥空気を吹き込みながら、酸価が 2 m g K O H / g 以下になるまで反応させた。得られた反応生成物をシリカゲルでカラム分離し、化合物 A 4 を得た。

40

【 0 2 2 1 】

得られた化合物 A 4 を H P L C、N M R 分析した結果、(メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を含有する化合物であることを確認した。また、化合物 A 4 を G P C 分析し

50

た結果、単一ピークとして得られた化合物 A 4 の数平均分子量は 1 6 7 0 であった。さらに、化合物 A 4 の数平均分子量は、F D - M S 法においても、単一ピークで同じ分子量であることを確認した。

【 0 2 2 2 】

[合成例 5]

合成例 5 では、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂をメタクリロイル変性させたエポキシ樹脂を合成した。

【 0 2 2 3 】

まず、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 5 0 0 m l の四つ口フラスコにビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エピクロン 8 5 0 C R P 大日本インキ化学工業 (株) 製) を 1 7 5 g 、メタクリル酸 : 4 3 g 、触媒としてトリエタノールアミン : 0 . 2 g 、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル : 0 . 2 g を混合し、乾燥空気を吹き込みながら、1 1 0 ° C 、5 時間加熱攪拌してメタクリル変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂を超純水で 1 2 回洗浄処理を繰り返すことにより、化合物 A 5 を得た。得られた化合物 A 5 を H P L C 、N M R で分析した結果、エポキシ基の 5 0 % がメタクリロイル変性されたビスフェノール A 型エポキシ樹脂であることを確認した。また、得られた化合物 A 5 を G P C 分析した結果、数平均分子量は 4 2 7 であった。

10

【 0 2 2 4 】

[合成例 6]

合成例 6 では、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂をアクリロイル変性させたエポキシ樹脂を合成した。

20

【 0 2 2 5 】

まず、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 5 0 0 m l の四つ口フラスコにビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エピクロン 8 5 0 C R P 大日本インキ化学工業 (株) 製) を 1 7 5 g 、アクリル酸 : 3 7 g 、触媒としてトリエタノールアミン : 0 . 2 g 重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル : 0 . 2 g を混合し、乾燥空気を吹き込みながら、1 1 0 ° C 、1 2 時間加熱攪拌してアクリル変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂を、超純水にて 1 2 回洗浄処理を繰り返した。この樹脂を H P L C 、N M R で分析した結果、エポキシ基の 5 0 % がアクリロイル変性されたビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (化合物 A 6) を得た。得られた化合物 A 6 を G P C 分析した結果、数平均分子量は 4 1 2 であった。

30

【 0 2 2 6 】

[合成例 7]

合成例 7 では、フェノールノボラック型 3 官能エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸誘導体とを反応させることにより、(メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を有する化合物 A 7 を合成した。

【 0 2 2 7 】

まず、攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2 0 0 0 m l の四つ口フラスコに前記一般式 (i - 1) で表される化合物としてフェノールノボラック型 3 官能エポキシ樹脂 (S R - H P 3 阪本薬品工業 (株) 製、F D - M S による数平均分子量 4 7 4) 1 4 2 . 4 g (0 . 3 m o l) 、メタクリル酸を 2 0 . 7 g (0 . 3 m o l) 、後述する化合物 B 1 を 7 3 . 3 g (0 . 3 m o l) 、触媒としてトリブチルアンモニウムプロマイド 1 . 4 5 g 、重合禁止剤としてフェノチアジン 0 . 0 1 g を入れ、8 0 ° C で加熱混合し、さらに乾燥空気を吹き込みながら、酸価が 2 m g K O H / g 以下になるまで 1 5 時間反応させた。ここで使用した化合物 B 1 は、2 - ヒドロキシエチルメタアクリレートと無水コハク酸との反応生成物である。

40

【 0 2 2 8 】

得られた反応液 2 3 2 g を、トルエン 9 0 0 g および酢酸エチル 3 0 0 g に希釈した。希釈した反応液を、超純水 3 0 0 g / 1 回によって水洗する作業を 1 0 回繰り返し、水相の電気伝導度が 1 μ S / c m 以下になるまで濃縮することにより、2 2 2 g の化合物 A 7

50

を得た。得られた化合物 A 7 を F D - M S 分析した結果、数平均分子量は 8 0 4 であった。

【 0 2 2 9 】

[合成例 8]

合成例 8 では、フェノールノボラック型 4 官能エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸誘導体とを反応させることにより、(メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を有するエポキシ樹脂を合成した。

【 0 2 3 0 】

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2 0 0 0 m l の四つ口フラスコに前記一般式 (i - 2) で表される化合物としてフェノールノボラック型 4 官能エポキシ樹脂 (Y L - 7 2 8 4 ジャパンエポキシレジン (株) 製、数平均分子量 6 3 6) 3 1 8 g (0 . 5 m o l)、後述する化合物 B 1 を 1 0 4 g (0 . 4 5 m o l) および化合物 B 2 を 1 1 0 g (0 . 4 5 m o l)、触媒としてトリブチルアンモニウムブロマイド 2 . 1 g、重合禁止剤としてフェノチアジン 0 . 0 5 g を入れ、8 0 で加熱混合した。さらに乾燥空気を吹き込みながら、酸価が 2 m g K O H / g 以下になるまで 1 5 時間反応させた。ここで使用した化合物 B 2 は、4 - ヒドロキシブチルアクリレートと無水コハク酸との反応生成物である。

10

【 0 2 3 1 】

得られた反応液 5 3 0 g を、トルエン 1 2 0 0 g および酢酸エチル 6 0 0 g を用いて希釈した。そして、この希釈した反応液を、超純水 5 0 0 g / 1 回によって水洗する作業を 1 0 回繰り返し、水相の電気伝導度が 1 μ S / c m 以下になるまで濃縮することにより、5 0 9 g の化合物 A 8 を得た。得られた化合物 A 8 を F D - M S 分析した結果、数平均分子量は 1 1 1 1 であった。

20

【 0 2 3 2 】

[合成例 9]

合成例 9 では、下記の方法でフェノールノボラック型 4 官能エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸誘導体とを反応させることにより、(メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を有するエポキシ樹脂を合成した。

【 0 2 3 3 】

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2 0 0 0 m l の四つ口フラスコに前記一般式 (i - 2) で表される化合物としてフェノールノボラック型 4 官能エポキシ樹脂 (Y L - 7 2 8 4 ジャパンエポキシレジン (株) 製、F D - M S 法による数平均分子量 6 3 6) 3 1 8 g (0 . 5 m o l)、後述する化合物 B 3 を 4 2 5 g (0 . 9 m o l)、触媒としてトリブチルアンモニウムブロマイド 2 . 1 g、重合禁止剤としてフェノチアジン 0 . 0 5 g を入れ、8 0 で加熱混合し、さらに乾燥空気を吹き込みながら、酸価が 2 m g K O H / g 以下になるまで 1 5 時間反応させた。ここで使用した化合物 B 3 は、カプロラクトン 3 モル変性メタクリレートと無水コハク酸との反応生成物である。

30

【 0 2 3 4 】

得られた反応液 7 4 0 g を、トルエン 1 2 0 0 g および酢酸エチル 6 0 0 g を用いて希釈した。そして、この希釈した反応液を、超純水 6 0 0 g / 1 回によって水洗する作業を 1 0 回繰り返し、水相の電気伝導度が 1 μ S / c m 以下になるまで濃縮することにより、7 3 0 g の化合物 A 9 を得た。得られた化合物 A 9 を F D - M S 分析した結果、数平均分子量は 1 7 7 0 であった。

40

【 0 2 3 5 】

[合成例 1 0]

合成例 1 0 では、3 官能エポキシ樹脂と、(メタ) アクリル酸誘導体とを反応させることにより (メタ) アクリロイル基およびグリシジル基を有するエポキシ樹脂を合成した。

【 0 2 3 6 】

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2 0 0 0 m l の四つ口フラスコに、前記一般式 (i - 4) で表される化合物として 3 官能エポキシ樹脂である V G - 3 1 0 2 (三

50

井化学(株)製、FD-M S法による数平均分子量460)184g(0.40mol)、後述する化合物B1を92g(0.40mol)および化合物B2を97.6g(0.40mol)、触媒としてトリブチルアンモニウムブロマイド2.0g、重合禁止剤としてフェノチアジン0.05gを入れ、80 で加熱混合した。乾燥空気を吹き込みながら、酸価が2mg KOH/g以下になるまで8時間反応させた。

【0237】

得られた反応液370gを、トルエン900gおよび酢酸エチル300gを用いて希釈した。そして、この希釈した反応液を、超純水300g/1回によって水洗する作業を10回繰り返し、水相の電気伝導度が3 μ S/cm以下になるまで濃縮することにより、361gの化合物A10を得た。得られた化合物A10をFD-M S分析した結果、数平均分子量は934であった。

10

【0238】

以下、上述した合成例で使用した(メタ)アクリル酸誘導体(B1~B3)の合成例を説明する。

【0239】

[化合物B1の合成]

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコに無水コハク酸420g(4.2mol)、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート656g(5.0mol)、重合禁止剤としてフェノチアジン0.05gを混合し、110 に加温して5時間反応させた。この反応生成物を、トルエン2500gで希釈し、超純水800gによる水洗を6回繰り返した後に濃縮し、850gの化合物B1を得た。得られた化合物B1をHPLC、NMR分析した結果、目的の2-ヒドロキシエチルメタアクリレートと無水コハク酸の反応生成物である化合物B1が得られていることを確認した。

20

【0240】

[化合物B2の合成]

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコに無水コハク酸480g(4.8mol)、4-ヒドロキシブチルアクリレート577g(4mol)、重合禁止剤としてフェノチアジン0.05gを混合し、110 に加温して5時間反応させた。この反応生成物を、トルエン2000gで希釈し、超純水1000gによる水洗を5回繰り返した後に濃縮し、920gの化合物B2を得た。得られた化合物B2をHPLC、NMRで分析した結果、目的の4-ヒドロキシブチルアクリレートと無水コハク酸の反応生成物である化合物B2が得られていることを確認した。

30

【0241】

[化合物B3の合成]

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコに、無水コハク酸120g(1.2mol)、精製した2-ヒドロキシエチルメタクリレートの6-ヘキサノリド3モル付加物472g(1.0mol)、重合禁止剤としてフェノチアジン0.05gを混合し、110 に加温して5時間反応させた。精製した2-ヒドロキシエチルメタクリレートの6-ヘキサノリド3モル付加物とは、市販品の2-ヒドロキシエチルメタクリレートの6-ヘキサノリド3モル付加物(プラクセルFM3 ダイセル化学(株)製)のカラム精製物である。

40

この反応生成物を、トルエン2000gで希釈し、超純水1000gによる水洗を10回繰り返した後に濃縮し、584gの化合物B3を得た。得られた化合物B3をHPLC、NMR分析した結果、目的のカプロラクトン3モル変性メタクリレートと無水コハク酸との反応生成物である化合物B3が得られていることを確認した。

【0242】

(b) 熱潜在性硬化剤

熱潜在性硬化剤として、(i)1,3ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(アミキュアVDH-J 味の素ファインテクノ(株)製)、(ii)アジピン酸ジヒドラジド(ADH 日本ファインケム(株)製)の2種類を適宜選択し、

50

用いた。

【0243】

(c) ラジカル重合開始剤

ラジカル重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤として作用する1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア184 チバスペシャリティ・ケミカルズ(株)製)を用いた。

【0244】

(d) フィラ

フィラとしては、球状シリカ(1次平均粒子径0.7 μ m)(アドマファインA-802 アドマテックス(株)製)を用いた。

10

【0245】

(e) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、o-クレゾールノボラック型固形エポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製)を用いた。

【0246】

(f) アクリル化合物

(f)成分としては、(i)ビスフェノールA型樹脂のジメタクリレート(エポキシエステル3000M 共栄社化学(株)製)を、トルエン、および超純水を用いて希釈、洗浄を12回繰り返すことにより高純度化処理した化合物、(ii)ビスフェノールA、EO付加物ジアクリレート(ビスコート700 大阪有機化学工業(株)製)を、トルエン、および超純水を用いて希釈、洗浄を12回繰り返すことにより高純度化処理した化合物を適宜選択し、用いた。

20

【0247】

(g) その他の添加剤

添加剤としては、シランカップリング剤として市販されている-グリシドキシトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)を用いた。

【0248】

また、各実施例および比較例では、液晶シール剤の粘度安定性、液晶シール剤の接着強度、液晶表示パネルの表示性をそれぞれ測定、評価し、液晶シール剤の特性を評価した。各測定の詳細を以下に示す。前記液晶シール剤の接着強度は、(1)光および熱硬化させた液晶シール剤の接着強度、(2)熱硬化させた液晶シール剤の接着強度の2種類を測定、評価した。また、液晶表示パネルの表示性は、サンプルとして(1)通常通りに作製した液晶表示パネル、(2)遮光エリアを付した液晶表示パネルの表示性、(3)熱硬化のみで作製した液晶表示パネルの表示性、の3パターンを測定、評価した。

30

【0249】

[液晶シール剤の粘度安定性]

E型粘度計を用いて液晶シール剤の25における粘度値を測定した。粘度測定時には、液晶シール剤100質量部をポリエチレン製の容器に入れ、密封した後に、25にて5日間保管した。続いて、所定期間経過後に、E型粘度計にて25の粘度値を測定した。そして、測定された値を用いて、密封前の粘度値を100とした場合の25/5日経過後における粘度値の変化率を算出した。このとき、かかる変化率が20%以下の場合を、粘度安定性が高く良好である(○)とし、20%を超える変化があった場合を、粘度安定性が低く不良である(×)として、液晶シール剤の粘度安定性を2段階で評価した。

40

【0250】

[液晶シール剤の接着強度]

1. 光および熱硬化させた液晶シール剤の接着強度

まず、5 μ mのガラスファイバを1質量%添加した液晶シール剤を、25mm \times 45mm \times 厚さ5mmの無アルカリガラス上に直径1mmの円状にスクリーン印刷した。次に、この基板と対となる同様のガラスを十字に貼り合わせてから治具で固定したところに、紫外線照射装置(ウシオ電機(株)製)を用いて、100mW/cm²の紫外線を照射し、

50

液晶シール剤を硬化させた。このとき、紫外線の照度エネルギーを2000mJとした。

【0251】

光によって液晶シール剤を硬化させた試験片を、オーブンをういて120、60分加熱処理することにより試験片を作製した。完成した試験片の平面引張強度を、引張試験機（モデル210 インテスコ（株）製）を用いて、引張速度を2mm/分とし、ガラス底面に対して平行な方向に引き剥がすことにより平面引張強度を測定した。ここで、かかる接着強度は、平面引張強度の大きさに応じて2段階で評価した。すなわち、引張強度が10MPa以上となる場合を接着強度が良好である（○）とし、引張強度が10MPa未満となる場合を接着強度が低く劣る（×）とした。

【0252】

2. 熱硬化させた液晶シール剤の接着強度

まず、5μmのガラスファイバを1質量%添加した液晶シール剤を、25mm×45mm×厚さ5mmの無アルカリガラス上に直径1mmの円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを十字に貼り合わせて固定した。次に、この貼り合わせた2枚の基板を、オーブンをういて120、60分加熱処理し、熱硬化のみで液晶シール剤を硬化させることにより試験片を作製した。

【0253】

完成した試験片の平面引張強度を、引張試験機（モデル210 インテスコ（株）製）を用いて測定した。このとき、平面引張強度の測定、側定結果の評価は、前述の（A）光および熱硬化させた液晶シール剤の接着強度で説明した方法と同じとした。

【0254】

[液晶表示パネルの表示性]

1. 光および熱硬化させて作製した液晶表示パネルの表示性

透明電極および配向膜を付した40mm×45mmガラス基板（RT-DM88PIN EHC（株）製）上に、5μmのガラスファイバを1質量%添加した液晶シール剤を用いて、0.5mmの線幅、50μmの厚みで35mm×40mmの枠型を描画した。描画には、ディスペンサ（ショットマスター 武蔵エンジニアリング（株）製）を用いた。

【0255】

次に、基板同士を貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料（MLC-11900-000 メルク（株）製）を、シールパターンを形成した基板と対となるガラス基板にディスペンサにて精密に滴下した。続いて、90Paの減圧下で、2枚のガラス基板を液晶が封止されるように重ね合わせてから、紫外線照射装置（ウシオ電機（株）製）を用いて、100mW/cm²の紫外線を照射し、液晶シール剤を硬化させた。このとき、紫外線の照射エネルギーを2000mJとした。光源には、メタルハライドランプを使用した。積算光量の測定には、300~390nmの測定波長範囲を有し、ピーク感度波長が365nmの紫外線積算光量計（UVR-T35 トプコン（株）製）を用いた。また、光によって液晶シール剤を硬化させた後には、さらに、120、60分、加熱処理することにより液晶シール剤を硬化させた。

【0256】

貼り合わされた2枚の基板の両面に、それぞれ偏向フィルムを貼り付けて液晶表示パネルとした。この液晶表示パネルに対して、直流電源装置にて5Vの電圧を駆けることにより、液晶表示パネルを駆動させた。このとき、液晶シール剤によって形成されたシール近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かを目視によって観察し、所定の基準によって液晶表示パネルの表示性を2段階で評価した。ここで、シールの際まで液晶表示機能が発揮されている場合を表示性が良好である（○）とし、シールの際付近から枠の内側に向かって0.3mm以上離れたところまで表示機能が発揮されていない場合を表示性が著しく悪い（×）とした。

【0257】

2. 遮光エリアを付した液晶表示パネルの表示性

透明電極および配向膜を付した40mm×45mmガラス基板（RT-DM88PIN

10

20

30

40

50

ECH(株)製)上に、5 μ mのガラスファイバを1質量%添加した液晶シール剤を用いて、0.5mmの線幅、50 μ mの厚みで35mm \times 40mmの枠型を描画した。描画には、ディスペンサ(ショットマスター 武蔵エンジニアリング(株)製)を用いた。

【0258】

次に、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料(MLC-11900-000メルク(株)製)を、ディスペンサにて精密に滴下した。続いて、90Paの減圧下で2枚のガラス基板を重ね合わせてから、荷重をかけて固定し、さらに、前面となる基板のシール部分を、アルミテープを用いて紫外線が直接に照射されないように被覆した。そして、前記液晶表示パネルの測定方法と同じ方法により、液晶シール剤を光および熱によって硬化させることにより遮光エリアを付した液晶表示パネルを作製した。

【0259】

完成した液晶表示パネルの表示機能を、前述した「1.光および熱硬化させて作製した液晶表示パネルの表示性の評価方法」と同じ方法で測定、評価した。ここで、液晶表示パネルの表示性を評価する基準は前述と同じであるために詳細な説明は省略する。

【0260】

3.熱硬化のみで作製した液晶表示パネルの表示性

透明電極および配向膜を付した40mm \times 45mmガラス基板(RT-DM88PIN ECH(株)製)上に、5 μ mのガラスファイバを1質量%添加した液晶シール剤を用いて、0.5mmの線幅、50 μ mの厚みで35mm \times 40mmの枠型を描画した。描画には、ディスペンサ(ショットマスター 武蔵エンジニアリング(株)製)を用いた。

【0261】

次に、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料(MLC-11900-000メルク(株)製)を、ディスペンサにて精密に滴下した。続いて、90Paの減圧下で2枚のガラス基板を重ね合わせてから、オープンを用いて120、60分加熱し液晶シール剤を硬化させた。

【0262】

貼り合わされた2枚の基板の両面に、それぞれ偏向フィルムを貼り付けて液晶表示パネルとした。この液晶表示パネルに対して、直流電源装置にて5Vの電圧をかけることにより、液晶表示パネルを駆動させた。このとき、液晶シール剤によって形成されたシール近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かを目視によって観察し、所定の基準によって液晶表示パネルの表示性を2段階で評価した。ここで、液晶表示パネルの表示性を評価する基準は、前述の方法と同じであるために説明は省略する。

【0263】

[実施例1]

(e)成分として、o-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製)5質量部を、高純度処理したエポキシエステル(3000M 共栄社化学(株)製)10質量部に加熱溶解させて均一溶液を調製した。冷却されたこの溶液に、(a)成分として、化合物A1を52質量部、(c)成分として、光ラジカル開始剤として作用する1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア184 チバスペシャリティケミカル(株)製)2質量部、(b)成分として、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(アミキュアVDH-J味の素ファインテクノ(株)製)10質量部、(d)成分として、球状シリカ(アドマファインA-802、アドマテックス(株)製)20質量部、(g)成分として、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)1質量部を加え、ミキサーで予備混合した。さらに、3本ロールで固体原料が5 μ m以下になるまで混練し、目開き10 μ mのフィルタ(MSP-10-E10S ADVANTEC(株)製)でろ過した。得られたる液を真空脱泡処理することによって液晶シール剤(P1)を調製した。

【0264】

[実施例2]

10

20

30

40

50

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A2を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(P2)を調製した。

【0265】

[実施例3]

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A3を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(P3)を調製した。

【0266】

[実施例4]

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A4を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(P4)を調製した。

【0267】

[実施例5]

(e)成分として、o-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製)5質量部を、高純度処理したエポキシエステル(3000M 共栄社化学(株)製)24質量部に加熱溶解させて均一溶液を調製した。冷却されたこの溶液に、(a)成分として、化合物A2を20質量部、(c)成分として、光ラジカル重合開始剤として作用する1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア184 チバスペシャティケミカル(株)製)5質量部、(b)成分として、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(アミキュアVDH-J 味の素ファインテクノ(株)製)15質量部、(d)成分として、球状シリカ(アドマファインA-802 アドマテックス(株)製)30質量部、および(g)その他の添加剤として、-リシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)1質量部を加え、ミキサーで予備混合した。続けて、3本ロールを用いて固体原料が5μm以下になるまで混練した後に、目開き10μmのフィルタ(MSP-10-E10S ADVANTEC(株)製)で混練物をろ過した。得られたる液を真空脱泡処理することによって液晶シール剤(P5)を調製した。

【0268】

[実施例6]

(e)成分として、O-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製)6質量部を、高純度処理したエポキシエステル(3000M 共栄社化学(株)製)6質量部に加熱溶解させて、均一溶液を調製した。冷却されたこの溶液に、(a)成分として、化合物A2を9質量部、化合物A5を26質量部、化合物A6を26質量部、(c)成分として、光ラジカル重合開始剤として作用する1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア184 チバスペシャティケミカル(株)製)2質量部、(b)成分として、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(アミキュアVDH-J 味の素ファインテクノ(株)製)10質量部、(d)成分として、球状シリカ(アドマファインA-802、アドマテックス社製)14質量部、および(g)成分として、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)1質量部を加え、ミキサーで予備混合した。続けて、3本ロールを用いて固体原料が5μm以下になるまで混練した後に、この混練物を目開き10μmのフィルタ(MSP-10-E10S ADVANTEC(株)製)でろ過した。得られたる液を真空脱泡処理することにより液晶シール剤(P6)を調製した。

【0269】

[実施例7]

(a)成分として、化合物A2を81質量部、(b)成分として、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(アミキュアVDH-J 味の素ファインテクノ(株)製)10質量部、(d)成分として、球状シリカ(アドマファインA-802 アドマテックス(株)製)8質量部、および(g)成分として、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)1質量部を、

10

20

30

40

50

ミキサーで予備混合した。続けて、3本ロールを用いて固体原料が5 μm以下になるまで混練した後に、この混練物を目開き10 μmのフィルタ(MSP-10-E10S ADVANTEC(株)製)でろ過した。得られたる液を真空脱泡処理することによって液晶シール剤(P7)を調製した。

【0270】

[実施例8]

(e)成分として、o-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製)5質量部を、(f)成分である高純度処理したビスフェノールA、EO付加物ジアクリレート(ビスコート#V700 大阪有機化学工業(株)製)10質量部に加熱溶解させて均一溶液とした。冷却されたこの溶液に、(a)成分として、化合物A7を52質量部、(c)成分として、光ラジカル重合開始剤として作用する1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア184 チバスペシャティケミカル(株)製)2質量部、(b)成分として、アジピン酸ジヒドラジド(アミキュアADH 日本ファインケム(株)製)10質量部、(d)成分として、球状シリカ(アドマファインA-802 アドマテックス(株)製)20質量部、および(g)成分として、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)1質量部を加えて、ミキサーで予備混合した。続けて、3本ロールを用いて固体原料が5 μm以下になるまで混練した後に、この混練物を目開き10 μmのフィルタ(MSP-10-E10S ADVANTEC(株)製)でろ過した。得られたる液を真空脱泡処理することによって液晶シール剤(P8)を調製した。

10

20

【0271】

[実施例9]

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A8を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(P9)を調製した。

【0272】

[実施例10]

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A9を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(P10)を調製した。

【0273】

[実施例11]

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A10を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(P11)を調製した。

30

【0274】

[実施例12]

(e)成分として、o-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製)15質量部を、高純度処理したビスフェノールA、EO付加物ジアクリレート(ビスコート V700 大阪有機化学工業(株)製)22質量部に加熱溶解させて均一溶液とし、さらに冷却した。冷却された溶液に、(a)成分として、化合物A7を20質量部、(c)成分として、光ラジカル開始剤として作用する1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア184 チバスペシャティケミカル(株)製)2質量部、(b)成分として、アジピン酸ジヒドラジド(アミキュアADH 日本ファインケム(株)製)15質量部、(d)成分として、球状シリカ(アドマファインA-802 アドマテックス(株)製)25質量部、および(g)成分として、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)1質量部を加えて、ミキサーで予備混合した。続けて、3本ロールを用いて固体原料が5 μm以下になるまで混練した後に、この混練物を目開き10 μmのフィルタ(MSP-10-E10S ADVANTEC(株)製)でろ過した。得られたる液を真空脱泡処理することによって液晶シール剤(P12)を調製した。

40

【0275】

[比較例1]

50

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A5を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(Q1)を調製した。

【0276】

[比較例2]

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A6を52質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(Q2)を調製した。

【0277】

[比較例3]

(a)成分として、化合物A1の代わりに、化合物A5を26質量部および化合物A6を26質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(Q3)を調製した。

10

【0278】

[比較例4]

(a)成分として、実施例1で用いた化合物A1とエポキシエステル3000Mとの代わりに、エポキシエステル3000Mを62質量部用いた以外は実施例1と同様にして液晶シール剤(Q4)を調製した。

【0279】

[比較例5]

(a)成分として、化合物A7の代わりに、下記の合成法によって合成した化合物C1を52質量部用いた以外はすべて実施例8と同様にして液晶シール剤(Q5)を調製した。

20

【0280】

[化合物C1の合成]

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピクロン850CRP 大日本インキ化学工業社製)を175g、メタクリル酸を43g、触媒としてトリエタノールアミンを0.2g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテルを0.2g混合し、乾燥空気を吹き込みながら、混合物を110℃、5時間加熱攪拌することにより化合物C1を得た。この得られた化合物C1は、超純水で12回洗浄処理を繰り返した。化合物C1をHPLC、NMR分析した結果、エポキシ基の50%がメタクリロイル変性されたビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを確認した。また、化合物C1をFD-MS分析した結果、数平均分子量は426であった。

30

【0281】

[比較例6]

(a)成分として、化合物A7の代わりに、下記の合成法によって合成した化合物C2を52質量部用いた以外は、すべて実施例8と同様にして液晶シール剤(Q6)を調製した。

【0282】

[化合物C2の合成]

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピクロン850CRP 大日本インキ化学工業社製)を175g、アクリル酸を37g、触媒としてトリエタノールアミンを0.2g、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.2gを混合した。乾燥空気を吹き込みながら、混合物を110℃、12時間加熱攪拌して化合物C2を得た。得られた化合物C2は、超純水で12回洗浄処理を繰り返した。化合物C2をHPLC、NMR分析した結果、エポキシ基の50%がアクリロイル変性されたビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを確認した。また、化合物C2をFD-MS分析した結果、数平均分子量は412であった。

40

【0283】

[比較例7]

50

(a)成分として、化合物A1の代わりに、前記化合物C1を26質量部、化合物C2を26質量部用いた以外は、すべて実施例1と同様にして液晶シール剤(Q7)を調製した。

【0284】

[比較例8]

実施例8で用いた化合物A7の代わりに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のジアクリレートであるエポキシエステル(3000A 共栄社化学(株)製)を52質量部用いた以外は、すべて実施例8と同様にして液晶シール剤(Q8)を調製した。

【0285】

実施例1~12、比較例1~8で得られた液晶シール剤による各評価結果を、表1、2に纏めて示す。

10

【0286】

【 表 1 】

	液晶シール剤	粘度安定性		接着強度				液晶表示パネルの表示性					
		結果	評価	1. 光/熱硬化		2. 熱硬化		1. 光/熱硬化		2. 遮光エリア付		3. 熱硬化	
				結果	評価	結果	評価	結果	評価	結果	評価	結果	評価
実施例 1	P 1	115%	○	17MPa	○	15MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 2	P 2	110%	○	18MPa	○	16MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 3	P 3	119%	○	16MPa	○	14MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 4	P 4	110%	○	16MPa	○	13MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 5	P 5	115%	○	15MPa	○	12MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 6	P 6	119%	○	16MPa	○	12MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 7	P 7	105%	○	17MPa	○	15MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 8	P 8	105%	○	27MPa	○	25MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 9	P 9	106%	○	28MPa	○	26MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 10	P 10	107%	○	26MPa	○	24MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 11	P 11	109%	○	26MPa	○	23MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○
実施例 12	P 12	108%	○	25MPa	○	22MPa	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○	表示不良発生なし	○

【 0 2 8 7 】

【表 2】

	液晶シール剤	粘度安定性		接着強度				液晶表示パネルの表示性					
		結果	評価	1. 光/熱硬化		2. 熱硬化		1. 光/熱硬化		2. 遮光エリア付		3. 熱硬化	
				結果	評価	結果	評価	結果	評価	結果	評価	結果	評価
比較例 1	Q 1	185%	×	10MP a	○	5MP a	×	0.5mmの不良発生	×	1.0mmの不良発生	×	2.8mmの不良発生	×
比較例 2	Q 2	190%	×	12MP a	○	5MP a	×	0.5mmの不良発生	×	1.0mmの不良発生	×	3.0mmの不良発生	×
比較例 3	Q 3	210%	×	12MP a	○	5MP a	×	0.5mmの不良発生	×	1.2mmの不良発生	×	3.2mmの不良発生	×
比較例 4	Q 4	210%	×	5MP a	×	2MP a	×	表示不良発生なし	○	2.0mmの不良発生	×	4.0mmの不良発生	×
比較例 5	Q 5	135%	×	10MP a	○	4MP a	×	0.8mmの不良発生	×	1.0mmの不良発生	×	2.8mmの不良発生	×
比較例 6	Q 6	152%	×	12MP a	○	4MP a	×	0.7mmの不良発生	×	1.5mmの不良発生	×	3.0mmの不良発生	×
比較例 7	Q 7	145%	×	12MP a	○	6MP a	×	0.5mmの不良発生	×	1.2mmの不良発生	×	2.2mmの不良発生	×
比較例 8	Q 8	175%	×	7MP a	×	2MP a	×	表示不良発生なし	○	2.0mmの不良発生	×	5.0mmの不良発生	×

表 1、2 に示されたように、本発明にかかる液晶シール剤 P 1 ~ P 1 2 を適用した液晶シール剤は、上記の粘度安定性、接着強度、およびそれを用いた液晶表示パネルのシール近傍の表示性、遮光エリアのシール近傍の表示性の各項目において、良好な評価結果が確認された。さらに、かかる液晶シール剤を熱のみで硬化させた場合にも、接着強度が高く、かつ液晶表示パネルの表示性が優れていることが確認された。

【 0 2 8 9 】

これに対して、比較例 1 ~ 6 のように、(メタ)アクリル基およびエポキシ基を併せ持った化合物ではあるが、数平均分子量が 5 0 0 を下回る化合物を原料とした液晶シール剤は、いずれも粘度安定性が低く、またシール近傍に液晶の表示ムラが発生したために表示性が低く、各実施例よりも劣ることが確認された。また、比較例 4 , 8 のように、本発明の構造とは異なるメタアクリル化エポキシ樹脂を原料とした液晶シール剤は、いずれも粘度安定性および接着強度ともに低く、著しく劣っていることが確認された。

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 9 0 】

本発明の液晶シール剤は粘度安定性や硬化性が高く良好である。そのために、シールパターンの線幅が細くなったり、ディスペンサなどの装置に液晶シール剤を入れ替える回数が増えたりする可能性が低く抑えられるので、歩留まりを上げて液晶表示パネルを硬化時間の短縮を図りながら製造できる。また、かかる液晶シール剤は、液晶に対する溶解度が低く抑えられているので、液晶滴下方式にも好適である。

【 0 2 9 1 】

20

本出願は、2006年9月7日出願の出願番号JP2006-243057、JP2006-243059、および2006年12月26日出願の出願番号JP2006-350198、JP2006-350317に基づく優先権を主張する。これらの出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G02F1/1339(2006.01)i, C07D301/08(2006.01)i, C07D303/26(2006.01)i, C08F20/32(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, C07D301/08, C07D303/26, C08F20/32		
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 A	JP 2005-37792 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 February, 2005 (10.02.05), [Chemical formula 6] (Family: none)	1,7-12 2-6
X A	JP 2005-179657 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 July, 2005 (07.07.05), [Chemical formula 22] (Family: none)	1,7-12 2-6
A	JP 9-5759 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 January, 1997 (10.01.97), Par. No. [0036] & EP 730188 A2 & US 5898041 A	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 02 October, 2007 (02.10.07)	Date of mailing of the international search report 16 October, 2007 (16.10.07)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067437

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 2005-54164 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 March, 2005 (03.03.05), Par. Nos. [0055], [0059] & WO 2004-108790 A1 Example 24 & EP 1640396 A1	1-12
A	JP 2006-39096 A (Three Bond Co., Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), Par. No. [0045] & WO 2006-9308 A1	1-12
P,A	WO 2006-120998 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 16 November, 2006 (16.11.06), Par. No. [0138] (Family: none)	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/067437									
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, C07D301/08(2006.01)i, C07D303/26(2006.01)i, C08F20/32(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, C07D301/08, C07D303/26, C08F20/32											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				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
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 A	JP 2005-37792 A (信越化学工業株式会社) 2005.02.10、[化6] (ファミリーなし)	1,7-12 2-6									
X A	JP 2005-179657 A (信越化学工業株式会社) 2005.07.07、[化22] (ファミリーなし)	1,7-12 2-6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 02.10.2007		国際調査報告の発送日 16.10.2007									
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	2 L 2913								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3293								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 6 7 4 3 7
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
A	J P 9-5759 A (松下電器産業株式会社) 1997. 01. 10、段落番号 [0036] & EP 730188 A2 & US 5898041 A	1-12
A	J P 2005-54164 A (積水化学工業株式会社) 2005. 03. 03、段落番号 [0055]、[0059] & WO 2004-108790 A1、実施例24 & EP 1640396 A1	1-12
A	J P 2006-39096 A (株式会社スリーポンド) 2006. 02. 09、段落番号 [0045] & WO 2006-9308 A1	1-12
P、A	WO 2006-120998 A1 (積水化学工業株式会社) 2006. 11. 16、段落番号 [0138] (ファミリーなし)	1-12

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,KE,KG,KM,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,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

(72)発明者 成瀬 洋
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 市川 真一郎
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 川崎 登
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72)発明者 高木 正利
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 2H189 EA03Y EA04Y EA05Y EA11Y GA49 GA52

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	液晶密封剂，使用其的液晶显示面板的制造方法以及液晶显示面板		
公开(公告)号	JPWO2008029893A1	公开(公告)日	2010-01-21
申请号	JP2008533205	申请日	2007-09-06
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
[标]发明人	宫脇孝久 種市大樹 成瀬洋 市川真一郎 川崎登 高木正利		
发明人	宫脇 孝久 種市 大樹 成瀬 洋 市川 真一郎 川崎 登 高木 正利		
IPC分类号	G02F1/1339		
CPC分类号	C07D303/26 C07D301/08 C08F220/32		
FI分类号	G02F1/1339.505		
F-TERM分类号	2H189/EA03Y 2H189/EA04Y 2H189/EA05Y 2H189/EA11Y 2H189/GA49 2H189/GA52		
优先权	2006243059 2006-09-07 JP 2006243057 2006-09-07 JP 2006350317 2006-12-26 JP 2006350198 2006-12-26 JP		
其他公开文献	JP5184361B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供了一种可以应用于液晶显示面板的液晶密封剂。液晶密封剂包括 (a) 在其分子中包含 (甲基) 丙烯酸基和缩水甘油基并且数均分子量为500至2000的化合物, (b) 热潜伏性固化剂, (c) 自由基聚合引发剂, 和 (d) 填料。组分 (a) 尽管分子量高, 但具有高的反应性和潜在的可固化性, 因此同时具有在液晶中的低溶解度, 高可固化性和高粘度稳定性。因此, 使用液晶密封剂的液晶显示面板的制造的优点在于, 在保持高生产率的同时, 基板与液晶密封剂的固化产物之间的粘合强度高并且可以低水平地抑制液晶的污染, 从而可以制造可以实现高水平的显示和高质量的液晶显示面板。