

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5060544号
(P5060544)

(45) 発行日 平成24年10月31日 (2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日 (2012.8.10)

(51) Int.Cl.	F I
GO2F 1/1339 (2006.01)	GO2F 1/1339 505
CO8L 33/14 (2006.01)	CO8L 33/14
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44 C

請求項の数 13 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2009-500087 (P2009-500087)	(73) 特許権者	000005887
(86) (22) 出願日	平成20年2月19日 (2008.2.19)		三井化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/000273		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02008/102550	(74) 代理人	100105050
(87) 国際公開日	平成20年8月28日 (2008.8.28)		弁理士 鷲田 公一
審査請求日	平成22年7月6日 (2010.7.6)	(74) 代理人	100131587
(31) 優先権主張番号	特願2007-39938 (P2007-39938)		弁理士 飯沼 和人
(32) 優先日	平成19年2月20日 (2007.2.20)	(72) 発明者	水田 康司
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
(31) 優先権主張番号	特願2007-169749 (P2007-169749)		学株式会社社内
(32) 優先日	平成19年6月27日 (2007.6.27)	(72) 発明者	中村 健一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
(31) 優先権主張番号	特願2007-295925 (P2007-295925)		学株式会社社内
(32) 優先日	平成19年11月14日 (2007.11.14)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶シール用硬化性樹脂組成物および、これを使用した液晶表示パネルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル樹脂、および / または 1 分子内にエポキシ基および (メタ) アクリル基をそれぞれ 1 個以上有する (メタ) アクリル変性エポキシ樹脂 100 質量部と、

熱ラジカル重合開始剤 0.01 ~ 3.0 質量部と、

フィラー 1 ~ 50 質量部と、

を含み、E 型粘度計で測定された 25、1.0 rpm での粘度が 50 ~ 500 Pa・s であり、80、1.0 rpm での粘度が 500 Pa・s を超える液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記フィラーの、平均一次粒子径が 1.5 μm 以下、比表面積が 1 ~ 500 m² / g であり、

[E 型粘度計で測定された 25、0.5 rpm での粘度] / [E 型粘度計で測定された 25、5.0 rpm での粘度] で定義されるチキソトロピー指数が、1.1 ~ 5.0 である、請求項 1 に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記熱ラジカル重合開始剤の、一定温度で 10 時間熱分解反応した際に熱ラジカル重合開始剤濃度が半分となる温度で定義される 10 時間半減期温度が 40 ~ 80 である請求項 1 または 2 に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

10

20

1 分子内にラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合を有するラジカル硬化性樹脂 1 0 0 質量部と、

熱ラジカル重合開始剤 0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量部と、

ラジカル連鎖移動剤 0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量部と、

フィラー 1 ~ 3 0 質量部と、

を含み、

E 型粘度計で測定された 2 5 、 1 . 0 r p m での粘度が 5 0 ~ 5 0 0 P a ・ s であり、 8 0 、 1 . 0 r p m での粘度が 5 0 0 P a ・ s を超える、液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

10

前記ラジカル連鎖移動剤はチオール類である、請求項 4 に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ラジカル連鎖移動剤であるチオール類は、数平均分子量が 4 0 0 ~ 2 0 0 0 の 2 級チオール類である、請求項 4 または 5 に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記熱ラジカル重合開始剤が、有機過酸化物またはアゾ化合物である、請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

ラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合と、水素結合性官能基と、エポキシ基を含む樹脂組成物 1 0 0 質量部、

20

熱ラジカル重合開始剤 0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量部、および

フィラー 1 ~ 3 0 質量部

を含む、液晶シール用硬化性樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物は、

(1 A) 1 分子内に水素結合性官能基と、ラジカル重合可能な 2 つの炭素 - 炭素二重結合を有し、前記水素結合性官能基量が $1 . 5 \times 10^{-3} \sim 6 . 0 \times 10^{-3} \text{ mol / g}$ であるラジカル反応性樹脂、

(1 B) 1 分子内に水素結合性官能基と、エポキシ基と、ラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合を有し、前記水素結合性官能基量が $1 . 0 \times 10^{-4} \sim 5 . 0 \times 10^{-3} \text{ mol / g}$ であるラジカル反応性樹脂、および

30

(1 C) 1 分子内にエポキシ基を有するがラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合を有しないエポキシ樹脂であって、環球法による軟化点が 4 0 以上であり、重量平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 であるエポキシ樹脂、

からなる群より選ばれる 2 種以上の樹脂からなり、

前記樹脂組成物中の水素結合性官能基量は、 $1 . 0 \times 10^{-4} \sim 6 . 0 \times 10^{-3} \text{ mol / g}$ であり、

前記樹脂組成物中のエポキシ基量は、 $1 . 0 \times 10^{-4} \sim 2 . 6 \times 10^{-3} \text{ mol / g}$ であり、

前記液晶シール用硬化性樹脂組成物は、E 型粘度計で測定された 2 5 、 1 . 0 r p m での粘度が 5 0 ~ 5 0 0 P a ・ s であり、 8 0 、 1 . 0 r p m での粘度が 5 0 0 P a ・ s を超える、液晶シール用硬化性樹脂組成物。

40

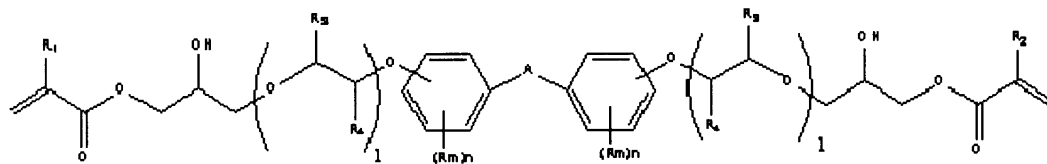
【請求項 9】

前記樹脂組成物中の水素結合性官能基は、水酸基である、請求項 8 に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記 (1 A) のラジカル反応性樹脂は、下記一般式 (a 1) または一般式 (a 2) で表される樹脂である、請求項 8 または 9 に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【化 1】

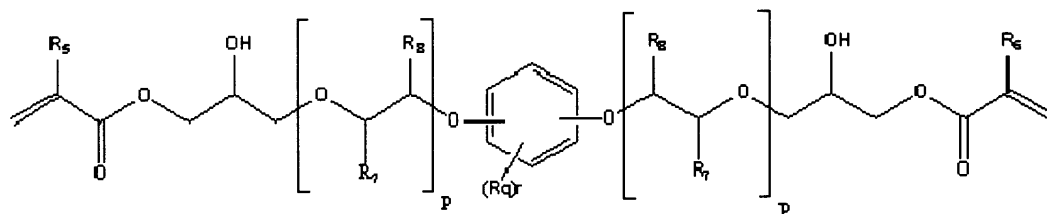


・・・・一般式 (a 1)

10

[前記一般式 (a 1) 中の、
 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し；
 R_m はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシルアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し；
 n は 1 ~ 4 の整数を表し；
 l は 1 ~ 4 の整数を表し；
 A は、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-O-$ で表される有機基である]

【化 2】



・・・・一般式 (a 2)

20

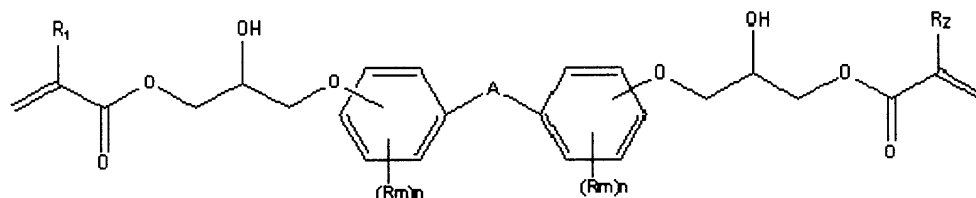
[前記一般式 (a 2) 中の、
 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し；
 R_q はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシルアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し；
 r は 1 ~ 4 の整数を表し；
 p は 1 ~ 4 の整数を表す]

30

【請求項 11】

前記 (1A) のラジカル反応性樹脂は、下記一般式 (a 3) または一般式 (a 4) で表される樹脂である、請求項 8 または 9 に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【化 3】



・・・・一般式 (a 3)

40

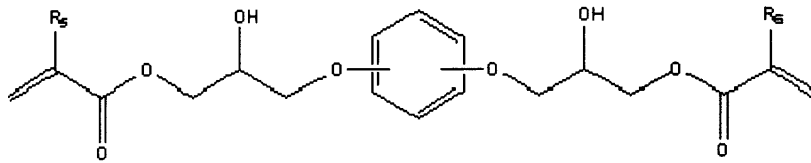
[前記一般式 (a 3) 中の、
 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し；
 R_m はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシルアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し；

50

n は 1 ~ 4 の整数を表し；

A は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{O}-$ で表される有機基である]

【化 4】



・・・一般式 (a 4)

10

[前記一般式 (a 4) 中の、

R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す]

【請求項 1 2】

前記液晶シール用硬化性樹脂組成物は、ラジカル連鎖移動剤をさらに含む、請求項 8 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【請求項 1 3】

対向する 2 枚の基板が液晶シール用硬化性樹脂組成物を介して貼り合わされた液晶表示パネルの製造方法において、

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物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含む第 1 の基板を準備する工程と

20

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

前記第 1 の基板と、これに対向する第 2 の基板とを重ね合わせる工程と、

加熱によって前記液晶シール用樹脂組成物を硬化させる工程と、

を含む、液晶表示パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、液晶シール用硬化性樹脂組成物および、これを使用した液晶表示パネルの製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、携帯電話をはじめ各種電子機器の表示パネルとして、薄型・軽量・高精細であるなどの特徴から、液晶表示パネルが広く使用されている。液晶表示パネルは、2 枚の基板で挟み込まれた液晶の外周が液晶シール剤で封止された構造を有しており、液晶に電圧を印加して液晶の配向を制御し、透過する光の変調を調節することによって画像を表示する装置をいう。

【0 0 0 3】

液晶表示パネルは、例えば、以下に示すような液晶注入工法によって製造される。液晶注入工法では、まず、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を形成してから、この枠状の液晶シール剤をプレキュア処理によって乾燥させる。ここで、枠の一部には液晶注入口となる切り欠き部を設けておく。次に、2 枚の基板を対向させて重ね合わせてから、これを加熱圧縮することによって基板同士を接着させる。これにより、2 枚の基板の間には液晶を封入するためのセルが形成される。そして、真空中で空のセル内に液晶注入口から液晶を注入した後、液晶シール剤などによって液晶注入口を封止することにより液晶表示パネルが製造される。

40

【0 0 0 4】

液晶注入工法用の液晶シール剤としては、例えば、エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化性の液晶シール剤（以下、単に熱硬化性シール剤と称する）が提案されている（例えば、

50

特許文献 1 参照)。

【0005】

ところで、近年、電子機器の小型・薄型・高画質化などに伴って液晶表示パネルの需要が著しく増加している。そのため、液晶表示パネルの製造分野では、製品の高品質化や製造時間の短縮などを含めた生産性の向上が強く望まれている。しかしながら、上記液晶注入工法では、液晶の注入時間が長いこと、熱硬化性シール剤を硬化させるため、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問題視されている。

【0006】

これに対して、最近では、生産性の向上を実現し得る液晶表示パネルの製造方法として、液晶滴下工法が注目されている。液晶滴下工法は、通常、以下の工程から構成される。先ず、液晶表示パネルを構成する2枚の基板のうちいずれか一方に、ディスペンサーやスクリーン印刷などによって液晶シール剤を塗布し、液晶を充填する枠を形成する。次に、この枠内に適量の液晶を滴下した後、高真空中で未硬化状態の液晶シール剤を介して2枚の基板を重ね合わせる。そして、重ね合わせた2枚の基板を大気圧に戻すなどして基板同士を貼り合わせてから、液晶シール剤を硬化させることによって2枚の基板の間に液晶が封入された液晶表示パネルを製造する。なお、本発明では、液晶シール剤によって作られる枠をシール部またはシールパターンと称する。

【0007】

また、液晶滴下工法では、液晶シール剤の硬化時間の短縮などを目的として、光および熱硬化性の液晶シール剤を使い、紫外線などを液晶シール剤に照射して液晶シール剤を仮硬化させてから、加熱による後硬化を行う方法が採用されている(例えば、特許文献2、3参照)。当該液晶滴下工法によると、従来の液晶注入工法と比べて、短時間で液晶を基板間に封入することができ、かつ液晶シール剤の硬化時間が短縮されるため生産性が向上するから、最近では、液晶表示パネルの製造方法として主流となりつつある。

【0008】

ところが、年々高まる、携帯電話に搭載されるような小型パネルの配線の複雑化に伴って、シールパターンと配線などが重なり合い、シールパターンに光が直接当たらない遮光部分が生じやすくなっている。しかしながら、遮光部分では液晶シール剤の硬化が不十分となるため、加熱による後硬化時に、液晶がシールパターンに侵入してシールパターンが変形したり、液晶がシールパターンを突き破って漏洩したりするような液晶のリークが多発している。液晶がリークすると、液晶表示パネルの表示特性が著しく低下するため大きな問題となる。

【0009】

さらに、未硬化状態の液晶シール剤に液晶が接触すると、未硬化の液晶シール剤が液晶に溶け出し、液晶が汚染されやすくなるが、液晶の汚染もまた液晶表示パネルの表示特性を著しく低下させる。したがって、液晶のリークや液晶の汚染が抑制され得る液晶シール剤の提案が望まれている。

【0010】

今までに、液晶のリークを改善し得る液晶シール剤として、例えば、E型粘度計による25、1.0rpmの測定条件下での粘度が200～400Pa・sであって、80、1.0rpmの測定条件下での粘度が20～500Pa・sである、液晶表示素子用硬化性樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献4、5参照)。また、遮光部分でも十分に硬化し得る液晶シール剤として、例えば、光硬化性樹脂、光ラジカル重合開始剤、およびジスルフィド結合を有するラジカル連鎖移動剤を含む液晶シール剤が提案されている(例えば、特許文献6参照)。

【0011】

また、特許文献7には、液晶の汚染を低く抑える液晶シール剤として、1分子内の水素結合性官能基量が 3.5×10^{-3} 以上である液晶シール用熱硬化性樹脂が提案されている。当該文献における1分子内の水素結合性官能基量は、水素結合性官能基数/分子量で

10

20

30

40

50

定義され、この値が 3.5×10^{-3} 以上である樹脂は、液晶への親和性が低いため、液晶シール剤としたときの液晶汚染性を低減することができる。とある。

【特許文献1】国際公開第2004/039885号パンフレット

【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】特開2005-308811号公報

【特許文献5】特開2006-023580号公報

【特許文献6】特開2006-030481号公報

【特許文献7】特開2005-308813号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、近年、情報量の増加に伴って、液晶表示パネルの高精細化がよりいっそう進んでおり、液晶表示パネル上の遮光部分の割合が増加している。前述した各文献で開示されているような従来の技術では、加熱硬化時のシール部の変形や、シール部への液晶のリークを十分に抑えるに至っていない。また、特許文献6のような光ラジカルによる高活性エネルギーを利用した液晶シール剤では、現在の高精細化において未硬化部分を残さずに液晶シール剤を硬化させることが難しい。

【0013】

遮光部分での液晶シール剤の未硬化を低減する有用な方法としては、1) 光の照射具合を考慮しながらシールパターンを設計すること、2) 液晶滴下工法で液晶シール剤を硬化させる際の紫外線照射を加熱に変更すること、などの方法が考えられる。しかしながら、1)の方法は、パネル設計に制約が生じてしまうため好ましくない。また、従来から、光硬化性の液晶シール剤では、紫外線照射用の設備コストやエネルギーコストがかかるため、製造コスト面が問題視されている。一方、2)の方法は、一般に、熱硬化反応は光硬化反応より遅く、また加熱時に樹脂の粘度が低下しやすい。そのため、従来から熱硬化性樹脂を使った液晶シール剤では、液晶リークの問題を解決することが困難であるという問題を抱えている。

20

【0014】

これを受けて、本発明者らは、耐リーク性に優れる液晶シール剤の予備検討を行った。その結果、1) 熱硬化時の液晶シール剤の粘度、2) ラジカル連鎖移動剤や液晶シール剤に含まれる硬化性樹脂などに応じた液晶シール剤の組成が、硬化性や耐リーク性に影響することを見出した。

30

【0015】

また、本発明者らは当該予備検討の中で、特許文献7に開示されている液晶シール剤の耐リーク性を検討したところ、耐リーク性が十分でないことを明らかにした。本検討ではさらに、同文献の比較例に記載されている、水素結合性官能基量が 2.1×10^{-3} であって、エポキシ基量が 2.9×10^{-3} である樹脂を含む液晶シール剤についても耐リーク性を検討したが、当該シール剤の耐リーク性も十分ではないことが明らかになった。

【0016】

40

そこで、本発明は上記課題に鑑みて、液晶のリークおよび液晶の汚染が抑制され得る液晶シール用硬化性樹脂組成物および、当該液晶シール用硬化性樹脂組成物を使って、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製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、鋭意検討の結果、樹脂組成物の組成、また熱硬化時の樹脂組成物の粘度に着目し、本発明を完成させた。すなわち、上記課題は本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物により解決される。

[1] アクリル樹脂、および/または1分子内にエポキシ基および(メタ)アクリル

50

基をそれぞれ1個以上有する(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂、熱ラジカル重合開始剤、ならびにフィラーを含み、E型粘度計で測定された25、1.0rpmでの粘度が50~500Pa・sであり、80、1.0rpmでの粘度が500Pa・sを超える液晶シール用硬化性樹脂組成物。

[2] 前記フィラーの、平均一次粒子径が1.5μm以下、比表面積が1~500m²/g、含有量が前記アクリル樹脂と(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂の合計100質量部に対して1~50質量部であり、[E型粘度計で測定された25、0.5rpmでの粘度]/[E型粘度計で測定された25、5.0rpmでの粘度]で定義されるチキソトロピー指数が、1.1~5.0である、[1]に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

10

[3] 前記熱ラジカル重合開始剤の、一定温度で10時間熱分解反応した際に熱ラジカル重合開始剤濃度が半分となる温度で定義される10時間半減期温度が40~80である[1]または[2]に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【0018】

[4] 1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有するラジカル硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、ラジカル連鎖移動剤と、フィラーと、を含む、液晶シール用硬化性樹脂組成物。

[5] 前記ラジカル連鎖移動剤はチオール類である、[4]に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

[6] 前記ラジカル連鎖移動剤であるチオール類は、数平均分子量が400~2000の2級チオール類である、[4]または[5]に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

20

[7] 前記液晶シール用硬化性樹脂組成物は、E型粘度計で測定された25、1.0rpmでの粘度が50~500Pa・sであり、80、1.0rpmでの粘度が500Pa・sを超える、[4]~[6]のいずれかに記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【0019】

[8] ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合と、水素結合性官能基と、エポキシ基を含む樹脂組成物、熱ラジカル重合開始剤、およびフィラーを含む、液晶シール用硬化性樹脂組成物であって、前記樹脂組成物は、(1A)1分子内に水素結合性官能基と、ラジカル重合可能な2つの炭素-炭素二重結合を有し、前記水素結合性官能基量が $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるラジカル反応性樹脂、(1B)1分子内に水素結合性官能基と、エポキシ基と、ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有し、前記水素結合性官能基量が $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるラジカル反応性樹脂、および(1C)1分子内にエポキシ基を有するがラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有しないエポキシ樹脂であって、環球法による軟化点が40以上であり、重量平均分子量が500~5000であるエポキシ樹脂、からなる群より選ばれる2種以上の樹脂からなり、前記樹脂組成物中の水素結合性官能基量は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であり、前記樹脂組成物中のエポキシ基量は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である、液晶シール用硬化性樹脂組成物。

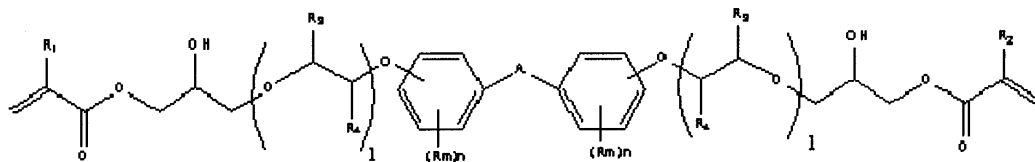
30

[9] 前記樹脂組成物中の水素結合性官能基は、水酸基である、[8]に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

[10] 前記(1A)のラジカル反応性樹脂は、下記一般式(a1)または一般式(a2)で表される樹脂である、[8]または[9]に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

40

【化 1】



・・・一般式 (a 1)

前記一般式 (a 1) 中の、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し；

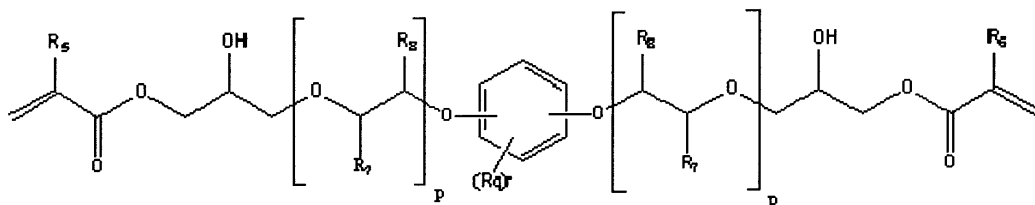
R_m は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し；

n は、1 ~ 4 の整数を表し；

l は、1 ~ 4 の整数を表し；

A は、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-O-$ で表される有機基を表す。

【化 2】



・・・一般式 (a 2)

前記一般式 (a 2) 中の、

R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し；

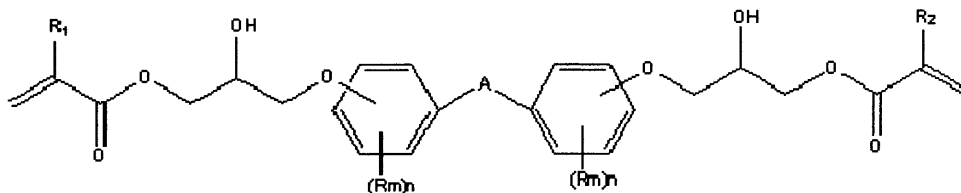
R_q は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し；

r は、1 ~ 4 の整数を表し；

p は、1 ~ 4 の整数を表す。

[1 1] 前記 (1 A) のラジカル反応性樹脂は、下記一般式 (a 3) または一般式 (a 4) で表される樹脂である、[8] ~ [1 0] のいずれかに記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【化 3】



・・・一般式 (a 3)

前記一般式 (a 3) 中の、

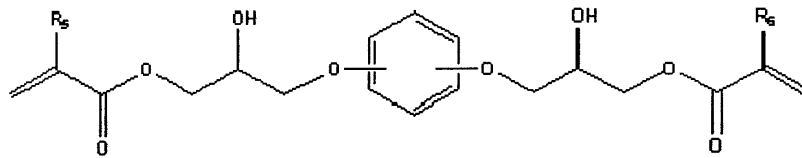
R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し；

R_m は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を表し；

n は、1 ~ 4 の整数を表し；

A は、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-O-$ で表される有機基を表す。

【化 4】



・・・一般式 (a 4)

前記一般式 (a 4) 中の、

R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表す。

[1 2] 前記液晶シール用硬化性樹脂組成物は、E 型粘度計で測定された 25、10
0 rpm での粘度が 50 ~ 500 Pa・s であり、80、1.0 rpm での粘度が 500 Pa・s を超える、[8] に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

[1 3] 前記液晶シール用硬化性樹脂組成物は、ラジカル連鎖移動剤をさらに含む、
[8] に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

[1 4] 前記液晶シール用硬化性樹脂組成物は、E 型粘度計で測定された 25、1
0 rpm での粘度が 50 ~ 500 Pa・s であり、80、1.0 rpm での粘度が 500 Pa・s を超える、[1 3] に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物。

【 0 0 2 0 】

また、上記課題は、本発明の液晶表示パネルの製造方法により解決される。

[1 5] 対向する 2 枚の基板が液晶シール用硬化性樹脂組成物を介して貼り合わされ 20
た液晶表示パネルの製造方法において、上記 [1]、[4]、または [8] に記載の液晶シール用硬化性樹脂組成物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含む第 1 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に液晶を滴下する工程と、前記第 1 の基板と、これに対向する第 2 の基板とを重ね合わせる工程と、加熱によって前記液晶シール用樹脂組成物を硬化させる工程と、を含む、液晶表示パネルの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明により、液晶のリークおよび液晶の汚染が抑制され得る液晶シール用硬化性樹脂組成物および、この樹脂組成物を使って、生産性の高さを保持しながら高品質の液晶表示 30
パネルを製造する方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 2 】

次に、本発明を詳細に説明する。以下の説明では、数値範囲を「～」で規定するが、本発明の「～」はその境界値を含む。例えば、「10 ~ 100」とは、10 以上 100 以下を意味する。

【 0 0 2 3 】

本発明の「液晶シール用」とは、「液晶をシールするために使用する」という意味であり、「液晶をシールする」とは、「液晶をある空間に封入する」という意味である。したがって、本発明でいう「液晶シール用硬化性樹脂組成物」は、一般的に「液晶シール剤」 40
と呼ばれるものと同じものを意味する。「液晶シール剤」は、液晶表示パネルにおいて、2 枚の基板の間に液晶を封入し、また 2 枚の基板を貼り合わせるための接着剤としても作用する。また、液晶シール剤のうち、液晶滴下工法に使用されるものを、本発明では、「液晶滴下工法用液晶シール剤」と呼ぶこともある。さらに、以下の説明では、「液晶シール用硬化性樹脂組成物」を、「組成物」、「液晶シール剤」または「シール剤」と呼ぶこともある。

【 0 0 2 4 】

1. 液晶シール用硬化性樹脂組成物

本発明の第一の液晶シール用硬化性樹脂組成物は、(1) アクリル樹脂、および / または (2) 一分子内にエポキシ基および (メタ) アクリル基を少なくともそれぞれ 1 個有す 50

る(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂、(3)熱ラジカル重合開始剤、および(4)フィラーを含み、E型粘度計で測定された25、1.0rpmでの粘度が50~500Pa・sであり、80、1.0rpmでの粘度が500Pa・sを超えることを特徴とする。本発明では、アクリル基、メタクリル基を合わせて(メタ)アクリル基という。また、上記特徴を持つ本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物を、「液晶シール用硬化性樹脂組成物I」または「樹脂組成物I」とも呼ぶ。

【0025】

上記の粘度は、E型回転粘度計(例えばBROOKFIELD社製のデジタルレオメータ型式DII-III ULTRA)を使い、半径12mm、角度3°のCP-52型コーンプレート型センサを使って回転数1.0rpmとして測定する。この際、所定の温度で測定するが、25での粘度とは、液晶シール用硬化性樹脂組成物Iを25で5分間放置した後上記方法により測定した粘度である。80での粘度とは、上記組成物をE型回転粘度計のカップの中に入れ、昇温速度5/分で80まで昇温させて、その後5分間80で放置した後、上記方法で測定した粘度である。

10

【0026】

上記E型回転粘度計での1.0rpmでの粘度が780Pa・sを超える場合は、平行プレート法で測定することが好ましい。上記E型回転粘度計は、ロータコード5を使った場合、約780Pa・sが測定限界となるためである。平行プレート法による測定は、例えば、RheoStress RS150(HAAKE製)などの粘弾性型測定器を使って、その機種種の標準法に準じて行えばよい。

20

【0027】

液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、25、1.0rpmでの粘度が50~500Pa・sであり、80、1.0rpmでの粘度が500Pa・sを超えることを特徴とするが、より好ましくは、25、1.0rpmでの粘度が100~400Pa・sである。このような組成物は、液晶シール剤として基板に塗布する工程において、液晶シール剤に含まれている気泡を除去することが容易となるため、高品質の液晶表示パネルを与え得る。

【0028】

また、前述の通り、液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、80、1.0rpmでの粘度が500Pa・sより大きいことを特徴とする。一般に、熱硬化性樹脂は、加熱による硬化時に、樹脂の粘度がいったん低下した後、硬化反応が進行するにつれて再び粘度が上昇する。通常、液晶表示パネルの製造時における液晶シール剤の硬化温度は、80~150程度である。既に述べたように、当該硬化工程において組成物の粘度が低下しすぎると、液晶のリークなどの問題が発生する。

30

【0029】

したがって、液晶のリークを防ぐ(耐リーク性を向上させる)ためには、加熱硬化時の組成物の粘度低下を抑制することが有効な手段となりうる。加熱硬化時の組成物の粘度低下を抑えるためには、当該粘度低下が起こる前に組成物の硬化反応を進めて、組成物の粘度を上昇させることが有効である。また、液晶のリークを抑えるためには、80、1.0rpmでの組成物の粘度が500Pa・sであるということがひとつの目安となる。そこで、本発明の樹脂組成物Iは、後述するように10時間半減期温度が所定範囲の熱ラジカル重合開始剤を使用することなどして、組成物の硬化が促進されるよう組成設計を行っている。これにより、当該組成物の80、1.0rpmでの粘度は500Pa・sより大きくなり、粘度低下が起こる前に組成物の粘度を上昇させることができるため、加熱硬化時の粘度低下を抑えられる。ここで、組成物の粘度低下をより低く抑えるという観点から、上記80での粘度は $10^3 \sim 10^9$ Pa・sであることが好ましく、 $10^3 \sim 10^7$ Pa・sであることがより好ましい。

40

【0030】

さらに、液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、[25、0.5rpmでの粘度]/[25、5.0rpmでの粘度]で定義されるチキソトロピー指数が1.1~5.0であ

50

り、好ましくは1.2～2.5である。チキソトロピー指数とは、比較的低いせん断速度で測定した粘度と比較的高いせん断速度で測定した粘度との比である。この値が高いと、その流体は、低せん断速度下では高粘度であるが、高せん断速度下では低粘度としてふるまう。

【0031】

液晶表示パネルを製造する場合、液晶シール剤を基板に塗布する工程では、液晶シール剤は比較的高いせん断速度の状況下におかれるが、その後基板を重ね合わせて後硬化する工程では、液晶シール剤は極めて低いせん断速度の状況下におかれる。ここで、液晶シール剤を基板に塗布する工程（高せん断速度領域）では、塗布が容易であり、かつ液晶シール剤の脱泡が容易である必要があるため、液晶シール剤は低粘度であることが好ましい。また、硬化過程（低せん断領域）では、前述の通り、液晶のリークを起こさないため、液晶シール剤は高粘度であることが好ましい。このような観点から、液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、液晶シール剤とした際の塗布性、脱泡性、信頼性を良好とするため、チキソトロピー指数を上記の範囲としている。

【0032】

当該組成物Iは、(1)アクリル樹脂、および/または(2)一分子内にエポキシ基および(メタ)アクリル基を少なくともそれぞれ1個有する(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂をベース樹脂とし、これに(3)熱ラジカル重合開始剤、(4)フィラーを含むことを特徴とするが、未硬化状態の主剤(硬化性樹脂)と硬化剤(硬化促進剤)を混合してある、いわゆる一液硬化性樹脂組成物である。一液硬化性樹脂組成物は使用に際して主剤と硬化剤を混合する必要がないので作業性に優れる。

【0033】

次に、本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物Iにかかる各成分について説明する。

【0034】

(1)アクリル樹脂

本発明のアクリル樹脂とは、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をいう。これらの例には、以下のものが含まれる。

【0035】

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
アヌレートの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サイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得た
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A 1モルに
2モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイ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サイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオール
のジメタクリレートおよび/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サイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオール
のジメタクリレートおよび/またはジメタクリレート；ビスフェノールA 1モルに4モル
以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイ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；

エチレンオキサイド変性リン酸アクリレートおよび／またはメタクリレート；エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸アクリレートおよび／またはメタクリレート；ネオペンチルグルコール、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など。

【 0 0 3 6 】

また、上記アクリル樹脂の具体例には、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、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、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総てのエポキシ基を（メタ）アクリル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。さらに、本発明のアクリル樹脂は、水洗法などによって高純度化されているものが好ましい。

10

【 0 0 3 7 】

本発明のアクリル樹脂は、数平均分子量が 300 ~ 2000 の範囲にあり、かつ Fedors の理論溶解度パラメータ（s p 値）が、10.0 ~ 13.0 (cal/cm³)^{1/2} の範囲にあることが好ましい。このようなアクリル樹脂は、液晶に対する溶解性、拡散性が低くなるため、当該樹脂を含む液晶シール剤は、表示特性が良好な液晶表示パネルを与え得るので好ましい。また、後述の（6）エポキシ樹脂に対する相溶性も良好となるため、均質な液晶シール剤を与え得る。上記数平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレンを標準として測定できる。

20

【 0 0 3 8 】

溶解度パラメータ（s p 値）の算出方法としては、さまざまな手法や計算方法が存在するが、本発明の理論溶解度パラメータは、Fedors が考案した計算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）など参照）。当該計算法は密度の値を必要としないため、溶解度パラメータを容易に算出することができるためである。上記 Fedors の理論溶解度パラメータは、以下の式で算出される。

【 0 0 3 9 】

【数 1】

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

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

30

【 0 0 4 0 】

溶解度パラメータが上記範囲内にあると、上記アクリル樹脂の液晶に対する溶解性が小さく、液晶に対する汚染性が抑制されるため、液晶表示パネルの表示特性が良好となるので好ましい。

【 0 0 4 1 】

当該アクリル樹脂は、上述したものを数種類組み合わせた混合物であってもよい。この場合、これらの混合組成物の全体としての理論溶解度パラメータは、混合される各アクリル酸エステルモノマーおよび／またはメタクリル酸エステルモノマー、あるいはこれらのオリゴマーのモル分率の和に基づいて算出することができる。当該値は、上述の 10.0 ~ 13.0 (cal/cm³)^{1/2} であることが好ましい。

40

【 0 0 4 2 】

数平均分子量が 300 ~ 2000 で、かつ、Fedors の理論溶解度パラメータが 10.0 ~ 13.0 (cal/cm³)^{1/2} の範囲内であるアクリル樹脂の例には、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（数平均分子量：352、s p 値 12.1）が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

50

(2) 一分子内にエポキシ基および(メタ)アクリル基をそれぞれ1個以上有する(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂

本発明の「一分子内にエポキシ基および(メタ)アクリル基をそれぞれ1個以上有する(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂(単に、「変性エポキシ樹脂」ともいう)」は、一分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを併せ持つ化合物をいう。

【0044】

変性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などのエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸やフェニルメタクリレートを、例えば、塩基性触媒下で反応することにより得られる樹脂が含まれる。

【0045】

上記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、ピフェニル型エポキシ樹脂などが含まれる。

【0046】

中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などの分子内にエポキシ基を2つ有する二官能性エポキシ樹脂と、アクリル酸をエポキシ基とアクリル酸がほぼ1:1となるモル比率で反応させて得られる樹脂が好ましい。また、上記エポキシ樹脂は、分子蒸留法、洗浄法などにより高純度化されていることが好ましい。

【0047】

上記変性エポキシ樹脂は、樹脂骨格内にエポキシ基と(メタ)アクリル基を併せ持っているため、液晶シール用硬化性樹脂組成物中の(1)アクリル樹脂と、後述する(6)エポキシ樹脂との相溶性に優れる。そのため、ガラス転移温度(Tg)が高く、かつ接着性に優れる組成物の硬化物を与え得る。組成物の硬化物が接着性に優れるということは、当該硬化物と基板との接着強度が高いことを意味するため、高品質の液晶表示パネルを与え得る。

【0048】

本発明において、(1)アクリル樹脂および(2)変性エポキシ樹脂は、任意の比率で使用すればよい。その中には、a)(2)の変性エポキシ樹脂を使わずに、(1)のアクリル樹脂のみを使う形態や、b)(1)のアクリル樹脂を使わずに、(2)の変性エポキシ樹脂のみを使う形態が含まれる。この場合、a)の場合、耐リーク性が良好な液晶シール用硬化性樹脂組成物を与え得る。b)の場合、(2)の変性エポキシ樹脂と、後述の(5)エポキシ硬化剤とを適宜組み合わせることにより、接着強度が大きな液晶シール用硬化性樹脂組成物を与え得る。本発明では、液晶シール剤の特性のうち、基板のような被接着対象部材に対する液晶シール剤の接着強度が大きいことを、接着信頼性に優れるという。

【0049】

また、(1)アクリル樹脂および(2)変性エポキシ樹脂は併用してもよい。各樹脂の混合比は、重量比にして(1)アクリル樹脂:(2)変性エポキシ樹脂=10~70:90~30であることが好ましく、20~50:80~50であることがより好ましい。これにより、接着信頼性に優れる液晶シール用硬化性樹脂組成物を与え得る。また、本発明では、(1)アクリル樹脂と(2)変性エポキシ樹脂とを合わせた樹脂組成物を、「樹脂ユニット」と呼ぶことがある。

【0050】

(3) 熱ラジカル重合開始剤

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。このような熱ラジカル重合開始剤は、基板を貼り合わせた後に、加熱により液晶シール剤を硬化させる場合に好適である。

【0051】

10

20

30

40

50

熱ラジカル重合開始剤は、その１０時間半減期温度が３０～８０の範囲内であることが好ましく、より好ましくは４０～８０であり、特に好ましくは５０～７０である。１０時間半減期温度とは、熱ラジカル重合開始剤を不活性ガスの下、一定の温度で１０時間、熱分解反応を行った際に、熱ラジカル重合開始剤の濃度が元の半分になるときの温度である。１０時間半減期温度が上記範囲にある熱ラジカル重合開始剤を使った液晶シール剤は、粘度安定性と硬化性のバランスがよくなる。

【００５２】

前述の通り、液晶シール用硬化性樹脂組成物は、加熱硬化時の過度の粘度低下による液晶のリークなどを抑制する観点から、上記粘度低下を抑制することが好ましいが、これは組成物の硬化反応を促進させてゲル化を早めることでも達成することができる。ゲル化を早めるという観点から、熱ラジカル重合開始剤の１０時間半減期温度は８０以下、さらには７０以下であることが好ましい。これにより、上記組成物を加熱硬化させる際（通常硬化温度は８０～１５０）、ラジカルが容易に発生し硬化反応が促進されるため、加熱硬化時の粘度低下が抑制される。

【００５３】

一方で、熱ラジカル重合開始剤の１０時間半減期温度が低すぎると、室温でも硬化反応が進行しやすくなるため、液晶シール剤の安定性が損なわれる。その点、熱ラジカル重合開始剤の１０時間半減期温度が３０、好ましくは４０以上であれば、保存時や、基板への塗布工程（通常は室温で行われる）における液晶シール剤の安定性が良好となる。

【００５４】

ここで、１０時間半減期温度が８０を超えるような熱ラジカル重合開始剤は、ラジカルを発生しにくい。そのため、当該熱ラジカル重合開始剤を含む液晶シール剤は硬化性が低くなるから好ましくない。一方で、熱ラジカル重合開始剤の１０時間半減期温度が３０未満の場合、室温でも硬化反応が進行しやすくなるため、当該熱ラジカル重合開始剤を含む液晶シール剤は粘度安定性が著しく低くなる。以上から、熱ラジカル重合開始剤の１０時間半減期温度は上記範囲内であることが好ましい。

【００５５】

１０時間半減期温度は、具体的に以下のように求められる。まず、熱分解反応を１次反応式として取り扱うと、以下の式の関係が成り立つ。

【００５６】

【数２】

$$\ln(C_0/C_t) = k_d \times t$$

C_0 : 熱ラジカル発生剤の初期濃度

C_t : 熱ラジカル発生剤の t 時間後の濃度

k_d : 熱分解速度定数

t : 反応時間

【００５７】

半減期は熱ラジカル重合開始剤の濃度が半分になる時間、すなわち、 $C_t = C_0 / 2$ となる場合である。よって t 時間後に熱ラジカル重合開始剤が半減期を迎える場合は以下の式が成り立つ。

【００５８】

【数３】

$$k_d = (1/t) \times \ln 2$$

一方、速度定数の温度依存性はアレニウスの式で表されから、以下の式が成立する。

【００５９】

【数 4】

$$k_d = A \exp(-\Delta E / RT)$$

上記式より、以下の式が導ける。

【0060】

【数 5】

$$(1/t) \times \ln 2 = A \exp(-\Delta E / RT)$$

A : 頻度因子

ΔE : 活性化エネルギー

R : 気体定数 (8.314 J/mol·K)

T : 絶対温度 (K)

A および E の値は、J. Brandrup 他著、Polymer Handbook fourth edition、volume 1、II-2~II-69、WILEY-INTERSCIENCE、(1999)に記載されている。以上から、 $t = 10$ 時間とすれば、10 時間半減期温度 T が求められる。

【0061】

熱ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を使うことができる。その代表例には、有機過酸化物、アゾ化合物が含まれる。

【0062】

有機過酸化物は、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ものが好ましいが、特に限定されず、公知のものを使用することができる。

【0063】

上記有機過酸化物の具体例を以下に示す。カッコ内の数字は10 時間半減期温度を意味する(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)。

【0064】

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)などが含まれる。また、パーオキシケタール類の例には、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(87)、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン(87)、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン(91)、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン(103)、1,1-(t-アミルパーオキシ)シクロヘキサン(93)、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート(105)、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン(95)が含まれる。

【0065】

ハイドロパーオキシド類の例には、p-メントンハイドロパーオキシド(128)、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド(145)、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド(153)、クメンハイドロパーオキシド(156)、t-ブチルハイドロパーオキシド(167)などが含まれる。

【0066】

ジアルキルパーオキシドの例には、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン(119)、ジクミルパーオキシド(116)、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(118)、t-ブチルクミルパーオキシド(120)、t-アミルパーオキシド(123)、ジ-t-ブチルパー

10

20

30

40

50

オキサイド (1 2 4)、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキセン - 3 (1 2 9) が含まれる。

【 0 0 6 7 】

パーオキシエステル類の例には、クミルパーオキシネオデカノエート (3 7)、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート (4 1)、t - ヘキシルパーオキシネオデカノエート (4 5)、t - ブチルパーオキシネオデカノエート (4 6)、t - アミルパーオキシネオデカノエート (4 6)、t - ヘキシルパーオキシピバレート (5 3)、t - ブチルパーオキシピバレート (5 5)、t - アミルパーオキシピバレート (5 5)、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (6 5)、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (2 - エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン (6 6)、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (7 0)、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (7 2)、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (7 5)、t - ブチルパーオキシイソブチレート (8 2)、t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート (9 5)、t - ブチルパーオキシマレイックアシッド (9 6)、t - アミルパーオキシノルマルオクトエート (9 6)、t - アミルパーオキシイソノナノエート (9 6)、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート (9 7)、t - ブチルパーオキシラウレート (9 8)、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート (9 9)、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (9 9)、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート (9 9)、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン (1 0 0)、t - アミルパーオキシアセテート (1 0 0)、t - アミルパーオキシベンゾエート (1 0 0)、t - ブチルパーオキシアセテート (1 0 2)、t - ブチルパーオキシベンゾエート (1 0 4) が含まれる。

【 0 0 6 8 】

ジアシルパーオキサイド類の例には、ジイソブチリルパーオキサイド (3 3)、ジ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキサイド (6 0)、ジラウロイルパーオキサイド (6 2)、ジスクシニクアシッドパーオキサイド (6 6)、ジベンゾイルパーオキサイド (7 3) が含まれる。

【 0 0 6 9 】

パーオキシジカーボネート類の例には、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート (4 0)、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート (4 1)、ビス (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (4 1)、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート (4 4)、t - アミルパーオキシプロピルジカーボネート (9 6)、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルジカーボネート (9 9) が含まれる。

【 0 0 7 0 】

次に、熱ラジカル重合開始剤として作用するアゾ化合物 (「アゾ系熱ラジカル重合開始剤」とも称する) について説明する。アゾ系熱ラジカル重合開始剤の例には、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。

【 0 0 7 1 】

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 (4 6)、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 (5 7)、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 (6 0)、2, 2' - アゾビス (1 - 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 (6 7)、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] (8 7)、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 (4 4)、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 (5 6)、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。

【0072】

油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。

10

【0073】

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などが含まれる。また、これらの化合物を任意に組み合わせた混合物も熱ラジカル重合開始剤として使ってもよい。

【0074】

熱ラジカル重合開始剤は、上記(1)と(2)とを合わせた樹脂ユニット100質量部に対して0.01~3.0質量部であることが好ましい。熱ラジカル重合開始剤の量が多すぎると粘度安定性が悪くなり、少なすぎると硬化性が悪くなる。

20

【0075】

(4) フィラー

本発明のフィラーは、液晶シール剤の粘度制御、硬化物の強度向上、線膨張性制御などを目的として添加される充填剤をいう。フィラーを充填させることにより、液晶シール剤の接着信頼性が向上する。フィラーは、通常電子材料分野で使用されるものであれば限定されない。

【0076】

当該フィラーの例には、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、二酸化ケイ素、チタン酸カリウム、カオリン、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、窒化ケイ素のような無機フィラーが含まれる。

30

【0077】

また、本発明では、有機フィラーを使ってもよい。有機フィラーとは、一般に環球法(JACT試験法:RS-2)による軟化点温度が120を超えるような有機化合物をいう。ただし、本発明では、軟化点が室温以下であるようなゴム粒子も有機フィラーとして有用である。有機フィラーの例には、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンおよびこれと共重合可能なモノマー類を共重合した共重合体、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ゴム微粒子が含まれる。

40

【0078】

中でも、液晶シール剤の線膨張率を低減させ形状を良好に保持することができるという点から、フィラーとしては無機フィラーが好ましく、その中でも特に、紫外線を透過しにくい二酸化ケイ素、タルクが好ましい。

【0079】

フィラーの形状は、無機または有機の違いにかかわらず特に限定されない。すなわち、球状、板状、針状などの定形状あるいは非定形状のいずれの形状のフィラーも使用してよい。また、フィラーの平均一次粒子径は、1.5μm以下であることが好ましく、かつその比表面積は1~500m²/gであることが好ましい。このようなフィラーを含む液晶シール用硬化性樹脂組成物は、チキソトロピー性と粘度のバランスが良好である。フィラ

50

ーの平均一次粒子径は J I S Z 8 8 2 5 - 1 に記載のレーザー回折法で測定可能であり、比表面積測定は J I S Z 8 8 3 0 に記載の B E T 法により測定可能である。

【 0 0 8 0 】

また、液晶のリークを抑えるという観点から、2種類以上のフィラーを併用することが好ましい。2種類以上のフィラーとは、材質の異なる2種類以上；材質が同じであるが、平均粒子径が異なる2種類以上、またはこれらの組み合わせ、をいう。平均粒子径が異なる場合は、フィラーの平均粒子径が0.3 μm以上異なることが好ましい。

【 0 0 8 1 】

フィラーの充填量は、上記(1)と(2)を合わせた樹脂ユニット100質量部に対して、1～50質量部であることが好ましく、10～30質量部であることがより好ましい。フィラーの充填量が上記範囲内であれば、液晶シール用硬化性樹脂組成物のチキソトロピー指数を1.1～5.0に制御することが容易となるので好ましい。上記チキソトロピー指数は、[E型粘度計で測定された25、0.5rpmでの粘度] / [E型粘度計で測定された25、5.0rpmでの粘度]で求められる値である。

【 0 0 8 2 】

(5) エポキシ硬化剤

液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、エポキシ硬化剤をさらに含んでもよい。中でも、エポキシ硬化剤としては潜在性エポキシ硬化剤が好ましい。潜在性エポキシ硬化剤とは、エポキシ樹脂に混合されていても、樹脂を通常保存する状態(室温、可視光線下など)ではエポキシ樹脂を硬化させないが、熱や光によりエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤をいう。潜在性エポキシ硬化剤を使うことにより、液晶シール用硬化性樹脂組成物Iの熱硬化性が向上する。

【 0 0 8 3 】

潜在性エポキシ硬化剤は、公知のものを使ってよい。中でも、粘度安定性に優れるという観点から、融点あるいは環球法による軟化点温度が100以上である潜在性エポキシ硬化剤が好ましい。当該潜在性エポキシ硬化剤を含む組成物は、一液タイプとして有用である。当該潜在性エポキシ硬化剤の例には、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、芳香族アミンなどが含まれる。これらは、適宜組み合わせ合わせた混合物として使ってもよい。

【 0 0 8 4 】

組成物の塗布に使うスクリーン印刷やディスペンサーでは、組成物が装置内に滞留する時間が長いため、保存安定性が劣る組成物を使用することが難しい。その点、特に融点または環球法による軟化点温度が100以上であるアミン系潜在性硬化剤を含む組成物は、室温での粘度安定性が極めて良好であるため、スクリーン印刷やディスペンサーでの長時間使用が可能となり有用である。

【 0 0 8 5 】

上記アミン系潜在性硬化剤の例には、ジシアンジアミド(融点209)などのジシアンジアミド類；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)、ドデカン二酸ジヒドラジド(融点190)、セバシン酸ジヒドラジド(融点189)などの有機酸ジヒドラジド；2,4-ジアミノ-6-[2'-エチルイミダゾール-1'-イル]-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)などのイミダゾール誘導体が含まれる。

【 0 0 8 6 】

粘度安定性および接着信頼性に優れる液晶シール用硬化性樹脂組成物Iを得る観点から、潜在性エポキシ硬化剤の含有量は、樹脂ユニット100質量部に対して3～30質量部であることが好ましい。また、潜在性エポキシ硬化剤は、水洗法、再結晶法などによって高純度化されていることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

(6) エポキシ樹脂

液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、エポキシ樹脂をさらに含んでいてもよい。本発明のエポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基を一以上有する化合物（ただし、上記（２）変性エポキシ樹脂を除く）。

【００８８】

本発明に適用可能なエポキシ樹脂の例には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールADなどで代表される芳香族ジオール類およびそれらを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変性したジオール類と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物（以下、例えばビスフェノールAを原料としたものは「ビスフェノールA型エポキシ樹脂」のように表記する。）；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ノボラック樹脂、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と、エピクロルヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物；キシリレンフェノール樹脂のグリシジルエーテル化合物類が含まれる。

【００８９】

中でも、エポキシ樹脂としては、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、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂が好ましい。これらの樹脂は、混合して使ってもよい。また、エポキシ樹脂は、分子蒸留法などによって高純度化処理されたものが好ましい。

【００９０】

エポキシ樹脂は、環球法による軟化点が40以上でかつ、重量平均分子量が500～10000であることが好ましい。エポキシ樹脂の軟化点や重量平均分子量が上記範囲内にあると、エポキシ樹脂の液晶に対する溶解性、拡散性が低く、得られる液晶表示パネルの表示特性が良好となるからである。さらに、前記（１）アクリル樹脂との相溶性も良好となるため、液晶シール用硬化性樹脂組成物の被接着対象部材に対する接着信頼性が向上するからである。そのような観点から、中でも、エポキシ樹脂の重量平均分子量は1000～2000の範囲内であることが好ましい。エポキシ樹脂の重量平均分子量は、例えば、GPCによってポリスチレンを標準として測定することができる。

【００９１】

（７）光ラジカル重合開始剤

液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、光ラジカル重合開始剤をさらに含んでいてもよい。光ラジカル重合開始剤とは、光によってラジカルを発生する化合物をいう。光ラジカル重合開始剤を含む液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、光硬化による仮硬化が可能となるため、作業性が容易となる。もちろん、液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、光ラジカル重合開始剤を含んでいなくてもよい。光ラジカル重合開始剤を含まない液晶シール用硬化性樹脂組成物は、加熱のみで硬化するため、コスト面での負担が大きい光硬化工程を省略できるという利点がある。

【００９２】

光ラジカル重合開始剤は特に限定されず、公知の化合物を使用することができる。例えば、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサトン類、 α -アシロキシムエステル類、フェニルグリオキシレート類、ベンジル類、アゾ系化合物、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、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、アントラキノン類が含まれる。

【００９３】

光ラジカル重合開始剤の含有量は、樹脂ユニット100質量部に対して0.1～5.0質量部であることが好ましく、0.3～5.0質量部がより好ましい。当該光ラジカル重合開始剤の含有量が0.3質量部以上の組成物は、光照射による硬化性が良好である。一

方、当該含有量が5.0質量部以下の組成物は、基板へ塗布する際の安定性が良好となる。

【0094】

光ラジカル重合開始剤を含む樹脂組成物を硬化させる場合、その光源は、紫外線、可視光などが好ましい。また、光の照射量は、 $500 \sim 1800 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましい。

【0095】

(8) 熱可塑性ポリマー

液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、熱可塑性ポリマーをさらに含んでもよい。熱可塑性ポリマーとは、加熱することによって軟らかくなり、目的の形に成形できる高分子化合物をいう。

【0096】

本発明に適用可能な熱可塑性ポリマーの軟化点温度は、通常 $50 \sim 120$ 、好ましくは $60 \sim 80$ である。軟化点温度が上記範囲内であると、前記樹脂組成物の熱硬化時に熱可塑性ポリマーが樹脂組成物に溶解し、上記(1)のアクリル樹脂、(2)の変性エポキシ樹脂、(6)のエポキシ樹脂と相溶するため、加熱時の組成物の粘度低下を抑制することができるので、液晶のリークなどが抑制される。

【0097】

熱可塑性ポリマーの含有量は、樹脂ユニット100質量部に対して $1 \sim 30$ 質量部が好ましい。上記軟化点温度は環球法(JACT試験法:RS-2)により測定する。

【0098】

また、熱可塑性ポリマーは、液晶シール剤用硬化性樹脂組成物中に良好な相溶性を示すため、平均粒径が通常 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.07 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。このような熱可塑性ポリマーとしては公知のものを使ってもよいが、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、当該モノマーと共重合可能なモノマーを $50 \sim 99.9$ 質量%： $50 \sim 0.1$ 質量% (より好ましくは $60 \sim 80$ 質量%： $40 \sim 20$ 質量%)で共重合させて得られるコポリマーが好ましい。さらに、上記コポリマーは、乳化重合または懸濁重合などによってエマルジョンの状態で重合されたものが好ましい。

【0099】

前記(メタ)アクリル酸エステルモノマーの例には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどの単官能(メタ)アクリル酸エステルモノマー、またはこれらの混合物が含まれる。中でも、メチル(メタ)アクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、またはこれらの混合物が好ましい。

【0100】

前記(メタ)アクリル酸エステルモノマーと共重合可能なモノマーの例には、アクリルアミド類；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの酸モノマー；スチレン、スチレン誘導体などの芳香族ビニル化合物；1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレンなどの共役ジエン類；ジビニルベンゼン、ジアクリレート類などの多官能モノマーが含まれる。これらは混合して使ってもよい。

【0101】

(9) その他の添加剤

液晶シール用硬化性樹脂組成物Iは、必要に応じて、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、消泡剤などの添加剤をさらに含んでもよい。また、液晶表示パネルのギャップを調整するためにスペーサーなどを配合してもよい。

【 0 1 0 2 】

本発明の第二の液晶シール用硬化性樹脂組成物は、上記(3)の熱ラジカル重合開始剤、(4)のフィラーに加えて、(10)1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有するラジカル硬化性樹脂、および(11)ラジカル連鎖移動剤、を含むことを特徴とする。当該特徴を持つ本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物を、「液晶シール用硬化性樹脂組成物II」または「樹脂組成物II」とも呼ぶ。

【 0 1 0 3 】

樹脂組成物IIに含まれる(3)熱ラジカル重合開始剤、(4)フィラーの具体例は、既に説明した通りである。その中でも、樹脂組成物IIの(3)熱ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、アセトフェノン類が特に好ましい。

10

【 0 1 0 4 】

(10)1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有するラジカル硬化性樹脂

本発明の1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有するラジカル硬化性樹脂(単に、「ラジカル硬化性樹脂」ともいう)とは、1分子内にエチレン性不飽和結合のようなラジカル重合が可能である炭素-炭素二重結合を持つ化合物をいう。

【 0 1 0 5 】

当該ラジカル硬化性樹脂の例には、(メタ)アクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマー、アリルアルコール誘導体、ビニル化合物が含まれるが特に限定されない。前述の(1)アクリル樹脂および(2)変性エポキシ樹脂は、当該ラジカル硬化性樹脂に含まれる。

20

【 0 1 0 6 】

上記(メタ)アクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマーは特に限定されず、例えば、前述の(1)アクリル樹脂で列挙したものが含まれる。

【 0 1 0 7 】

上記アリルアルコール誘導体の例には、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、アリルエステル樹脂類が含まれる。上記ビニル化合物の例には、ジビニルベンゼンが含まれる。

30

【 0 1 0 8 】

また、ラジカル硬化性樹脂としては、1分子内に炭素-炭素二重結合を有する官能基と、エポキシ基などの異種の官能基とを併せ持つ化合物を使用することができる。当該炭素-炭素二重結合としては(メタ)アクリロイル基が好ましく、異種の官能基としてはエポキシ基が好ましい。当該ラジカル硬化性樹脂は、樹脂骨格内にエポキシ基と(メタ)アクリル基とを併せ持っているため、他のラジカル硬化性樹脂や、組成物IIの任意成分となり得る前記(6)エポキシ樹脂に対する相溶性が高い。よって、当該ラジカル硬化性樹脂を含む組成物は均質となり、シールの外観性が向上するほか、接着信頼性が良好となる。

40

【 0 1 0 9 】

ラジカル硬化性樹脂の数平均分子量、F e d o r s の理論溶解度パラメータ(s p 値)もまた前述の(1)アクリル樹脂と同範囲内にあることが好ましい。すなわち、数平均分子量は300~2000の範囲内であり、かつ理論溶解度パラメータは、10.0~13.0(cal/cm³)^{1/2}である。当該ラジカル硬化性樹脂は、液晶に対する溶解性、拡散性が低いため、当該ラジカル硬化性樹脂を含む組成物は、表示特性が良好な液晶表示パネルを与え得る。また、当該ラジカル硬化性樹脂は、前記(6)エポキシ樹脂に対する相溶性も良好となるため、均質な組成物を与え得るから、接着信頼性に優れる樹脂組成物を与え得る。当該数平均分子量および溶解度パラメータ(s p 値)の求め方は、前述(1)のアクリル樹脂の説明で提示した方法と同じであるため、説明は省略する。

50

【 0 1 1 0 】

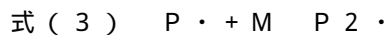
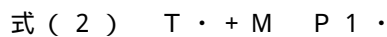
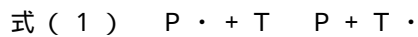
(1 1) ラジカル連鎖移動剤

本発明のラジカル連鎖移動剤は、ラジカル重合反応において連鎖移動反応により、反応の活性点を移動させる化合物をいう。ラジカル連鎖移動剤 (T) は、下記式 (1) に示すように、生長ラジカル (P ·) と反応して、新たな重合活性点を有するラジカル (T ·) を生成する。生長ラジカル (P ·) とは、開始剤が分解されて発生したラジカルに重合性化合物が次々に付加して生じるラジカルである。こうして生成した新たなラジカル (T ·) は下記式 (2) に示すように、重合性化合物 (M) と反応して、生長ラジカル (P 1 ·) を生成する。

【 0 1 1 1 】

一方、下記式 (3) に示すように、生長ラジカルは重合性化合物と反応し、生長ラジカル P 2 · を生成する。このときの、右向き生長速度定数を K p とし、下記式 (1) の右向き反応速度定数を k_{t r} とすると、ラジカル連鎖移動反応が生じるためには、K p < k_{t r} である必要がある。なお、ここに示すラジカル反応の詳細は、ラジカル重合ハンドブック (1 9 9 9 年) の P 3 8 などに記載されている。

【 0 1 1 2 】



【 0 1 1 3 】

上記の通り、ラジカル連鎖移動剤を含む本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物 II は、硬化反応中に生じた生長ラジカル P · は、上記式 (3) よりも上記式 (1) の反応を生じやすい。すなわちラジカル T · が生成されやすい。T · は、式 (2) により重合性化合物と反応して P 1 · を生じる。P 1 · は、さらに式 (1) の反応によって新たな T · ラジカルを発生させる。このような式 (1)、(2) の反応は、連続して行われることから、液晶シール剤中には、T ·、P 1 · などのラジカルが多く発生するために、液晶シール剤の隅々に至るまで効率よく硬化反応が行われる。その結果、重合性化合物の消費速度が増大し、液晶シール剤の硬化時間が短縮され、かつ硬化後の液晶シール剤に含まれる未硬化の重合性化合物の量は低減される。

【 0 1 1 4 】

このようなラジカル連鎖移動剤の例には、i) チオール類、ii) -メチルスチレンダイマー類、iii) 末端不飽和メタクリル酸エステル類、iv) ジフェニルジスルフィドなどのジスルフィド類、およびv) ポルフィリンコバルト錯体類が含まれる。

【 0 1 1 5 】

i) チオール類

中でも、ラジカル連鎖移動剤としては、以下の理由から i) チオール類が好ましい。チオール類とは 1 分子内にチオール基を含む化合物をいう。チオール基は反応性に富むため、他のラジカル連鎖移動剤にはない、前記 (1 0) のラジカル硬化性樹脂の炭素 - 炭素二重結合に対する付加反応性を示す。そのため、チオール類をラジカル連鎖移動剤として使用すると、前記ラジカル連鎖移動反応に加えて、前記付加反応がさらに起こるため、液晶シール剤の硬化速度がより向上する。

【 0 1 1 6 】

また、チオール基はエポキシ基に対しても付加反応性を示す。そのため、後述するように本発明の樹脂組成物 II は、上記成分のほかに前記 (6) エポキシ樹脂のようなエポキシ基含有化合物をさらに含んでもよいが、このような樹脂組成物 II は硬化速度がよりいっそう向上する。

【 0 1 1 7 】

また、ラジカル連鎖移動反応を伴う硬化反応は、一般に硬化速度は向上するものの、硬化物の分子量が低くなることがある。しかし、ラジカル連鎖移動剤としてチオール類を使用すると、前記付加反応による硬化物の分子増大効果も期待されるため、硬化後の液晶シ

10

20

30

40

50

ール剤の強度が向上し得るなどのさらなる効果も得られる。

【0118】

ラジカル連鎖移動剤として有用なチオール類の例には、(i-1)メルカプトエステル類、(i-2)脂肪族ポリチオール類、(i-3)芳香族ポリチオール類、(i-4)チオール変性反応性シリコンオイル類が含まれる。

【0119】

(i-1)メルカプトエステル類とは、メルカプトカルボン酸と多価アルコールとの反応で得られたエステル系のチオール化合物をいう。以下に、メルカプトエステル類を得るために有用なメルカプトカルボン酸および多価アルコール、およびメルカプトエステル類について説明する。

【0120】

上記メルカプトカルボン酸の例には、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトイソ酪酸、3-メルカプトイソ酪酸が含まれる。上記多価アルコールの例には、エタンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、ソルビトールが含まれる。

【0121】

上記メルカプトエステル類の例には、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネートが含まれる。

【0122】

(i-2)脂肪族ポリチオール類の例には、デカンチオール、エタンジチオール、プロパンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、ジグリコールジメルカプタン、トリグリコールジメルカプタン、テトラグリコールジメルカプタン、チオジグリコールジメルカプタン、チオトリグリコールジメルカプタン、チオテトラグリコールジメルカプタンが含まれる。この他にも、1,4-ジチアン環含有ポリチオール化合物などの環状スルフィド化合物や、エピスルフィド樹脂とアミンなどの活性水素化合物の付加反応によって得られるエピスルフィド樹脂変性ポリチオールなども脂肪族ポリチオール類に含まれる。

【0123】

(i-3)芳香族ポリチオール類の例には、トリレン-2,4-ジチオール、キシリレンジチオールが含まれる。また、(i-4)チオール変性反応性シリコンオイル類の例には、メルカプト変性ジメチルシロキサン、メルカプト変性ジフェニルシロキサンが含まれる。

【0124】

上述のチオール類は、1級チオール類、2級チオール類を含んでいる。1級チオール類とは、チオール基に結合している炭素に1つの炭化水素基が結合しているチオール化合物をいう。2級チオールとは、チオール基に結合している炭素に2つの炭化水素基が結合しているチオール化合物をいう。

【0125】

ラジカル連鎖移動剤として1級チオールを使うと、前述の通り、炭素-炭素二重結合基との付加反応性に優れるため、硬化物の物性に優れるというメリットがある。ただし、反応性が高いため、液晶シール剤の保存安定性が低下することがある。一方、2級チオールは炭素-炭素二重結合基との付加反応性が1級チオールほどではないため、液晶シール剤の保存安定性に優れるというメリットがある。したがって、本発明のラジカル連鎖移動剤としては、2級チオールがより好ましい。このような2級チオールを含む液晶シール剤は、後述するような、いわゆる一液タイプの液晶シール剤として特に好適である。

【0126】

中でも、2級チオールとしては、分子内に2つ以上の2級チオール基を含み、数平均分

10

20

30

40

50

子量が400～2000であるものが好ましい。ラジカル連鎖移動剤を含む液晶シール剤を硬化させた場合、当該硬化物において、ラジカル連鎖移動剤が架橋体中に取り込まれず、単体として残存すると、ラジカル連鎖移動剤が液晶に溶解・拡散し、製造される液晶表示パネルの表示特性を低下させるおそれがある。その一方で、数平均分子量が400～2000の多官能な2級チオールは架橋体に取り込まれやすい。そのため、当該ラジカル連鎖移動剤を含む液晶シール剤は、液晶に溶解・拡散しにくくなるので、製造される液晶表示パネルの表示特性が良好となる。

【0127】

上記のような2級チオールは、前述の通り、2級メルカプトカルボン酸と多価アルコールを反応させて得られるものが好ましい。数平均分子量が400～2000である2級チオールの例には、前述のペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(数平均分子量544.8)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン(数平均分子量567.7)が含まれる。ラジカル連鎖移動剤の数平均分子量は、例えば、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。

【0128】

次に、チオール類以外の連鎖移動剤について説明する。

【0129】

ii) -メチルスチレンダイマー類

-メチルスチレンダイマー類とは、1分子内に反応性の炭素-炭素二重結合を含み、付加開裂型の連鎖移動剤として機能する化合物をいう。その例には、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン、および1,1,3-トリメチル-3-フェニルインダンが含まれる。本発明の-メチルスチレンダイマー類は特に限定されず、公知のものを使用すればよい。

【0130】

iii) 末端不飽和メタクリル酸エステル類

末端不飽和メタクリル酸エステル類とは、末端に不飽和結合を有し、付加反応に寄与するメタクリル酸エステル化合物をいう。このような末端不飽和メタクリル酸エステル類の例には、1量体、2量体、・・・、n量体が含まれる。

【0131】

iv) ジスルフィド類

ジスルフィド類の例には、ジフェニルスルフィド、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂、ジエトキシメタンポリサルファイドポリマーが含まれる。

【0132】

v) ポルフィリンコバルト錯体類

ポルフィリンコバルト錯体類の例には、テトラメシチルポルフィリンCoIII錯体、テトラフェニルポルフィリンCoIII錯体が含まれる。また、Co錯体は、 $\text{Co}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Co}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{Co}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ であってもよい。

【0133】

ラジカル連鎖移動剤は、イニファタ性を持つものでよい。イニファタ性とは、ラジカル重合開始剤、ラジカル連鎖移動剤、ラジカル停止剤の三つの役割を果たす性質をいう。このようなイニファタ性を持つラジカル連鎖移動剤は、光や熱のエネルギーを与えることによって上記の式(1)の逆反応を起こすことができるので、ラジカルを連鎖移動させながら、液晶シール剤の硬化性を高めることができる。

【0134】

当該イニファタ性を持つラジカル連鎖移動剤の例には、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのチオカーバメート系化合物、トリフェニルメチルアゾベンゼン、テトラフェニルエタン誘導体が含まれる。

【 0 1 3 5 】

上記液晶シール用硬化性樹脂組成物IIは、前述の(3)、(4)、(10)、(11)に加えて、さらに前述(5)エポキシ硬化剤、(6)エポキシ樹脂、(7)光ラジカル重合開始剤、(8)熱可塑性ポリマー、(9)その他の添加剤をさらに含んでもよい。これらの化合物などに関する詳細は既に述べた通りであるため、ここでの説明は省略する。

【 0 1 3 6 】

樹脂組成物IIにおいて、各成分の配合量は特に限定されないが、樹脂組成物IIの硬化性や保存安定性などの観点から、上記(10)ラジカル硬化性樹脂100質量部に対する(3)熱ラジカル重合開始剤の含有量は、0.01～5.0質量部であることが好ましい。当該樹脂組成物IIは、熱ラジカルによる硬化性が良好であり、かつその硬化物と基板との接着強度が高くなる。ただし、(10)ラジカル硬化性樹脂に対する(3)熱ラジカル重合開始剤の含有量が5.0質量部を超えると、樹脂組成物IIの粘度安定性が悪くなる。一方、当該含有量が0.01質量部未満では、熱ラジカル重合開始剤の量が少なすぎるため、樹脂組成物IIの硬化性が低くなることがある。

【 0 1 3 7 】

また、(10)のラジカル硬化性樹脂に対する(11)ラジカル連鎖移動剤の含有量は、0.01～5.0質量部であることが好ましく、0.05～3.0質量部であることがより好ましい。当該樹脂組成物IIは粘度安定性が優れており、また基板上の配線が複雑で微細な場合にも、樹脂組成物IIの硬化反応が十分に進むため、未硬化部分が極めて少ないから液晶のリークや液晶汚染が抑制され得る。ただし、(10)のラジカル硬化性樹脂に対する(11)ラジカル連鎖移動剤の含有量が5.0質量部を超えると、(10)ラジカル硬化性樹脂と、前述の(6)エポキシ樹脂との反応が過度に進むなどして硬化反応が適切に行われないため、粘度安定性が悪化することがある。一方で、(11)ラジカル連鎖移動剤の含有量が、0.01質量部未満では、ラジカルを連鎖移動させる効果が低いため、樹脂組成物IIの硬化性が低くなることがある。

【 0 1 3 8 】

また、100質量部の樹脂組成物IIに対する(4)フィラーの含有量は、1～30質量部であることが好ましく、5～25質量部であることがより好ましい。樹脂組成物IIにとっては、耐湿性向上などの観点から無機フィラーが有用であるが、無機フィラーを多量に含む樹脂組成物IIは、高粘度となり流動性が低くなるため、基板に塗布しづらく、かつ樹脂組成物IIを硬化させた硬化物の硬化強度が低くなることがある。一方で、無機フィラーが少ないと、耐湿性が低くなることがある。その点、無機フィラーの含有量が上記範囲内で調整された樹脂組成物IIは、その硬化物と基板との接着強度が高くなる。

【 0 1 3 9 】

樹脂組成物IIの硬化性や保存安定性のような諸特性をより向上させる観点から、(10)のラジカル硬化性樹脂100質量部に対する(5)エポキシ硬化剤の含有量は、1～10質量部であることが好ましく、2～5質量部であることがより好ましい。エポキシ硬化剤の含有量が上記範囲内で調整された樹脂組成物IIは、優れた粘度安定性が保持され、かつ接着信頼性の高い液晶表示パネルを製造することができる。また、樹脂組成物IIにおいて、(10)ラジカル硬化性樹脂100質量部に対する(6)エポキシ樹脂の含有量は1～40質量部であることが好ましい。

【 0 1 4 0 】

樹脂組成物IIは、E型粘度計により測定された25、2.5rpmの粘度が、50～500Pa・sであることが好ましく、150～450Pa・sであることがより好ましい。樹脂組成物IIの粘度は、各成分の配合量などによって適宜調節可能である。E型粘度計によって25、2.5rpmの条件下で測定される粘度(初期粘度)が、上記範囲内にあるような樹脂組成物IIは、基板に対して塗布ムラを発生させずに塗布することができるため、塗布作業性が極めて良好である。

【 0 1 4 1 】

中でも、初期粘度が $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であれば、塗布後のシール形状保持性が特に優れる。シール形状保持性とは、塗布した後から時間が経過しても、シールの形状が変わらず保持される性質をいう。なお、シール形状保持性は、初期粘度が $150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であると、より良好となる。また、初期粘度が $450 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であれば、ディスペンサーによって液晶シール剤を塗布する場合に、ノズル径が $0.15 \sim 0.5 \text{ mm}$ 径のように細径であっても塗布作業性が良好である。

【0142】

また、樹脂組成物IIのチキソトロピー指数、すなわち、E型粘度計により測定される 25°C 、 0.5 rpm での粘度1と、 25°C 、 5.0 rpm での粘度2との比 $1/2$ は、 $1.1 \sim 5.0$ であることが好ましく、 $1.2 \sim 2.5$ であることがより好ましい。当該樹脂組成物IIの粘度は、E型回転粘度計（例えば、BROOKFIELD社製のデジタルレオメータ型式DV-III ULTRA）で、半径 12 mm 、角度 3° のCP-52型コーンプレート型センサにて所定の温度で液晶シール剤を5分間放置した後に測定される値である。

【0143】

上記チキソトロピー指数は、前述の通り、比較的低いせん断速度で測定した粘度と、比較的高いせん断速度で測定した粘度との比であるため、チキソトロピー指数が高い流体は、低せん断速度下では高粘度であるが、高せん断速度下では低粘度としてふるまう。そのため、上記樹脂組成物IIは、樹脂組成物IIに対して高せん断速度が働く塗布時において低粘度であるから、基板に対する塗布性が良好である。このような樹脂組成物IIから形成されたシール部では液晶リークが起き難く、また、当該樹脂組成物IIは脱泡性に優れるため、製造される液晶表示パネルは信頼性に優れる。

【0144】

本発明の第三の液晶シール用硬化性樹脂組成物は、上記(3)熱ラジカル重合開始剤および(4)のフィラーに加えて、(12)ラジカル重合可能な炭素炭素二重結合と水素結合性官能基とエポキシ基とを含む樹脂組成物をさらに含み、当該樹脂組成物は、後で述べる特定の樹脂からなる群より選ばれる二種以上の樹脂からなり、前記(12)の樹脂組成物中の水素結合性官能基量は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であり、前記(12)の樹脂組成物中のエポキシ基量は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であることを特徴とする。当該特徴を持つ本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物を、「液晶シール用硬化性樹脂組成物III」または「樹脂組成物III」とも呼ぶ。

【0145】

(12)ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合と、水素結合性官能基と、エポキシ基を含む樹脂組成物

本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物IIIは、特定の樹脂群から選択された二種以上の樹脂からなり、ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合と水素結合性官能基とエポキシ基とを有する樹脂組成物（単に、「硬化性樹脂」ともいう）を含む。

【0146】

ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合とは、ラジカルにより重合反応しうる官能基をいう。ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合の好ましい例には、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基が含まれる。この中でも、ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合としては、(メタ)アクリル基が好ましい。

【0147】

水素結合性官能基とは、水素結合性を有する官能基または結合基をいう。水素結合性を有する官能基の例には、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{NHR}$ 基（Rは、脂肪族炭化水素基、芳香族基を表す）、 $-\text{CONH}_2$ 基、 $-\text{NH}-$ 基、 $-\text{NHOH}$ 基が含まれる。水素結合性を有する結合基の例には、 $-\text{NHCO}-$ 結合基、 $-\text{CONHCO}-$ 結合基、または $-\text{NH}-\text{NH}-$ 結合基が含まれる。これらの中でも、本発明における水素結合性官能基としては、 $-\text{OH}$ で表される水酸基、 $-\text{NHCO}-$ で表されるウレタン結合基（単に、「ウレタン基」ともいう）が好ましい。

【 0 1 4 8 】

当該 (1 2) 硬化性樹脂は、(メタ)アクリル基のようなラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合を含む。よって、(1 2) の硬化性樹脂は前述 (1 0) ラジカル硬化性樹脂に含まれる。

【 0 1 4 9 】

前述の通り、液晶シール剤に対しては、耐リーク性に優れることが求められる。液晶リークは、液晶シール剤の硬化が遅い場合に生じやすいため、光で硬化させる場合に遮光部分があると液晶リークはより顕著になることから、液晶シール剤としては熱のみで硬化し得ることが好ましい。しかし、一般に、加熱硬化時に液晶シール剤の粘度は低下するため、熱による硬化でも液晶リークは起こりうる。よって、液晶シール剤の加熱時の粘度低下を低減させることが有効となる。液晶シール剤の加熱時の粘度低下を低減させるためには、液晶シール剤に含まれる硬化性樹脂の硬化性を高めることが好ましい。

10

【 0 1 5 0 】

その点、樹脂組成物IIIに含まれる硬化性樹脂は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の水素結合性官能基量を持つため、硬化速度が速い。このメカニズムは明らかではないが、ある一定の水素結合性官能基が存在すると、硬化性樹脂の分子同士が水素結合により引き寄せられ、接近して存在するようになるため、硬化反応がより進行しやすくなるのではないかと推察される。言い換えると、接近させられたラジカル重合可能な炭素 - 炭素二重結合同士、および接近させられたエポキシ基同士が速やかに反応するため、本発明の硬化性樹脂は硬化速度が速いと考えられる。

20

【 0 1 5 1 】

水素結合性官能基量は、上記水素結合性官能基の数をラジカル反応性樹脂の分子量で除すことにより求められ、その単位は mol/g である。硬化性樹脂中の水素結合性官能基量が前記上限値を超えると、当該硬化性樹脂を含む液晶シール剤の耐水性が低下することがある。一方、硬化性樹脂中の水素結合性官能基量が前記下限値未満であると、当該硬化性樹脂を含む液晶シール剤の硬化性が低下する。その点、水素結合性官能基量が $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である樹脂を含む液晶シール剤は、耐水性と硬化性とのバランスに優れる。

【 0 1 5 2 】

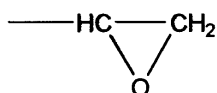
水素結合性官能基は液晶の汚染にも関与する。一般に液晶は疎水性であるため、極性基を有する化合物とはなじみにくい。その点、化合物中の水素結合性官能基の量が多くなると、その化合物は極性が高くなるため、液晶となじみにくくなる。よって、水素結合性官能基の量が $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である硬化性樹脂を含む液晶シール剤は、液晶を汚染しにくい。

30

【 0 1 5 3 】

前述の通り、本発明の硬化性樹脂は分子内にエポキシ基を持つ。エポキシ基とは、下記構造式で表される基である。

【化5】



40

【 0 1 5 4 】

本発明の硬化性樹脂中のエポキシ基量は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。エポキシ基量は、エポキシ基の数を硬化性樹脂の分子量で除すことにより求められ、その単位は mol/g である。エポキシ基は高い付加重合性を有するため、エポキシ基を有する硬化性樹脂は硬化性が高い。さらにエポキシ基は液晶シール剤とガラス基板との接着性を向上させる。

【 0 1 5 5 】

本発明の硬化性樹脂は、以下に示す樹脂からなる群より選ばれる二種以上の樹脂を配合

50

することによって得られる。

(1A) 分子内に水素結合性官能基と、ラジカル重合可能な2つの炭素-炭素二重結合を有し、前記水素結合性官能基量が $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるラジカル反応性樹脂

(1B) 分子内に水素結合性官能基と、エポキシ基と、ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有し、前記水素結合性官能基量が $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるラジカル反応性樹脂

(1C) 分子内にエポキシ基を有するがラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有しないエポキシ樹脂であって、環球法による軟化点が40以上であって、重量平均分子量が500~5000であるエポキシ樹脂

【0156】

本発明の硬化性樹脂は、(1A)~(1C)の樹脂を適宜選択して配合することにより、水素結合性官能基量およびエポキシ基量が前述の範囲内で調整される。(1A)~(1C)の樹脂を配合してなる本発明の硬化性樹脂の水素結合性官能基量は、次のように求められる。

【0157】

(1A)の水素結合性官能基数 N_a (個)、分子量 M_a (g/mol)、配合比率 a (質量%)

(1B)の水素結合性官能基数 N_b (個)、分子量 M_b (g/mol)、配合比率 b (質量%)

(1C)の水素結合性官能基数 N_c (個)、分子量 M_c (g/mol)、配合比率 c (質量%)とした場合、硬化性樹脂の水素結合性官能基量は下記の式で求められる。

硬化性樹脂の水素結合性官能基量 =

$$(N_a) / (M_a) \times a / 100 + (N_b) / (M_b) \times b / 100 + (N_c) / (M_c) \times c / 100$$

硬化性樹脂のエポキシ基量も同様に求められる。

【0158】

以下に、(1A)~(1C)の樹脂について説明する。

【0159】

(1A)の樹脂

(1A)の樹脂は、分子内に水素結合性官能基と、ラジカル重合可能な2つの炭素-炭素二重結合を有し、水素結合性官能基量が $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の樹脂である。本発明では、ラジカル重合可能な2つの炭素-炭素二重結合を単に「二重結合」といい、また(1A)の樹脂を「ラジカル2官能性樹脂」ともいう。当該ラジカル2官能性樹脂は、エポキシ基を含まないことが好ましい。

【0160】

ラジカル2官能性樹脂の水素結合性官能基は前述の通りに求められる。その値は $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるが、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であることが好ましい。水素結合性官能基量の算出に使用するラジカル2官能性樹脂の分子量は、GPCによりポリスチレン換算して求めることが好ましい。この場合、数平均分子量と重量平均分子量が算出されるが、水素結合性官能基量は数平均分子量により算出されることが好ましい。

【0161】

ラジカル2官能性樹脂は、例えば、「分子内に二重結合とカルボン酸を有する化合物」と「分子内に二重結合と水酸基を有する化合物」とをエステル化反応させて得られる。

【0162】

「分子内に二重結合とカルボン酸を有する化合物」の例には、(メタ)アクリル酸や、(メタ)アクリル酸を酸無水物と反応させて得た(メタ)アクリル酸誘導体が含まれる。また、「分子内に二重結合とカルボン酸を有する化合物」は、ヒドロキシアルキルアクリレートに6-ヘキサノリドを付加させて得た化合物を、さらに酸無水物と反応させて得ら

10

20

30

40

50

れる化合物であってもよい。ヒドロキシアルキルアクリレートの例には、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートが含まれる。

【 0 1 6 3 】

「分子内に二重結合と水酸基を有する化合物」の例には、ヒドロキシアルキルアクリレート、4 - ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレートが含まれる。

【 0 1 6 4 】

ラジカル 2 官能性樹脂は、「分子内に二重結合とカルボン酸を有する化合物」のカルボキシル基と「芳香族ジオール類の多価グリシジルエーテル化合物」のエポキシ基を開環付加反応させても得られる。

【 0 1 6 5 】

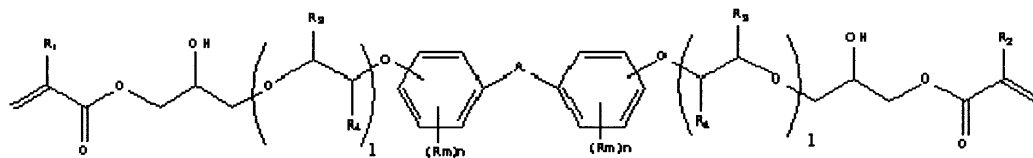
「芳香族ジオール類の多価グリシジルエーテル化合物」の例には、ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F、ビスフェノール A D、ジフェニルエーテル、レゾルシンなどの多価グリシジルエーテル化合物が含まれる。

【 0 1 6 6 】

この中でも、ラジカル 2 官能性樹脂としては、多価グリシジルエーテル化合物と（メタ）アクリル酸との反応で得られた樹脂が好ましく、下記一般式（a 1）～（a 4）で示される樹脂、またはこれらの混合物がより好ましい。

【 0 1 6 7 】

【 化 6 】



・・・一般式（a 1）

一般式（a 1）中の、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、

R_m は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基、または炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を表し、

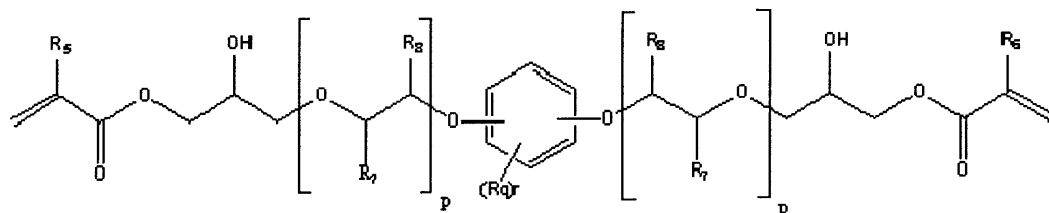
n は、1 ～ 4 の整数を表し、

l は、1 ～ 4 の整数を表し、

A は、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-O-$ で表される有機基を表す。

【 0 1 6 8 】

【 化 7 】



・・・一般式（a 2）

一般式（a 2）中の、

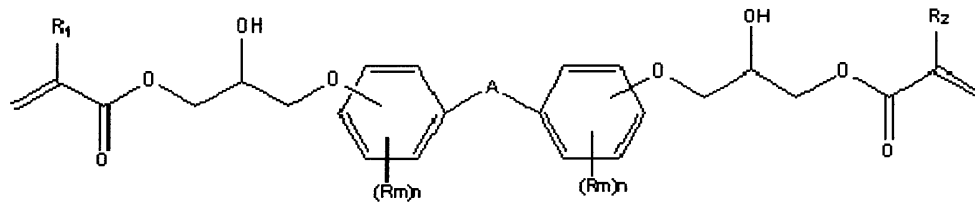
R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、

R_q は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、アリル基、炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基、または炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を表し、

r は、1 ~ 4 の整数を表し、
 p は、1 ~ 4 の整数を表す。

【0169】

【化8】



10

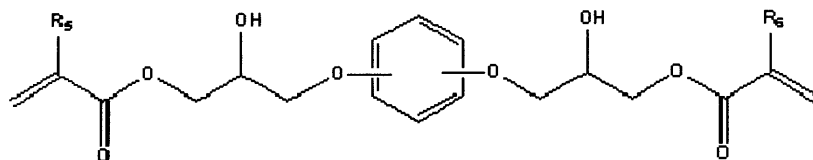
..... 一般式 (a3)

一般式 (a3) 中の、

R_1 、 R_2 、 R_m 、 n 、 A は、一般式 (a1) と同様に定義される。

【0170】

【化9】



20

..... 一般式 (a4)

一般式 (a4) 中の、 R_5 、 R_6 は、一般式 (a2) と同様に定義される。

【0171】

これらの中でも、本発明のラジカル2官能性樹脂としては、一般式 (a3) または (a4) で表される樹脂が特に好ましい。

【0172】

(1B) の樹脂

30

(1B) の樹脂は、分子内に水素結合性官能基、エポキシ基、および二重結合を有し、水素結合性官能基量が、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の樹脂である。(1B) の樹脂は、エポキシ樹脂のエポキシ基と(メタ)アクリル酸やその誘導体のカルボキシル基を反応させて得られる。

【0173】

(1B) の樹脂の水素結合性官能基量は既に述べたように求められる。当該水素結合性官能基量の好ましい値は、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるが、より好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。水素結合性官能基量を求める際に使用する分子量は、ラジカル2官能性樹脂と同様にGPCで求められる数平均分子量であることが好ましい。

40

【0174】

(1B) の樹脂のエポキシ基量は特に限定されないが、 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ である。

【0175】

(1B) の樹脂の数平均分子量は、300 ~ 2000 であることが好ましい。当該数平均分子量がこの範囲であると、硬化性樹脂の液晶に対する溶解性、拡散性が低くなる。よって、当該樹脂を含む液晶シール剤は液晶を汚染しにくい。

【0176】

(1B) の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

50

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。これらは、分子蒸留法、洗浄法などにより高純度化されていることが好ましい。

【0177】

(1B) の樹脂の原料となる (メタ) アクリルの誘導体の例には、エポキシ基と反応する基と (メタ) アクリル基を有する化合物が含まれる。このような化合物の具体例には、多価カルボン酸とヒドロキシ (メタ) アクリレート類との反応物であって、カルボキシル基を有する化合物が含まれる。

10

【0178】

多価カルボン酸の具体例には、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水アジピン酸、4 - (メタ) アクリルロイルオキシエチルトリメリット酸無水物が含まれる。

【0179】

ヒドロキシ (メタ) アクリレート類の具体例には、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸のプロピレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸のカプロラクトン変性物が含まれる。

20

【0180】

(1B) の樹脂は、分子内にエポキシ基と二重結合を併せ持っているため、(1A) ラジカル 2 官能性樹脂と (1C) エポキシ樹脂との相溶性に優れる。そのため、(1B) の樹脂と、(1A) ラジカル 2 官能性樹脂または (1C) エポキシ樹脂を含む液晶シール剤は、均一な硬化物を与える。このような液晶シール剤はガラス転移温度 (T_g)、接着強度が高くなる。

【0181】

(1C) の樹脂

(1C) の樹脂は、分子内にエチレン性不飽和二重結合を有せずエポキシ基を 1 つ以上有する樹脂である。本発明のエポキシ樹脂は、環球法による軟化点が 40 以上であり、かつ重量平均分子量が 500 ~ 5000 である。

30

【0182】

(1C) の樹脂の軟化点および分子量は、液晶シール剤としたときの粘度に影響を与える。軟化点および重量平均分子量が上記範囲内にある (1C) の樹脂を含む液晶シール剤は、特に未硬化時の液晶シール剤中の硬化性樹脂の粘度が低すぎることなく適切な範囲となるため、シールパターンが変形されにくくなり、耐リーク性に優れる。軟化点は 40 以上であれば特に限定されないが、液晶シール剤としたときの粘度を適正な範囲とするために 160 以下であることが好ましい。

【0183】

また、軟化点および重量平均分子量が上記範囲内にある (1C) の樹脂を含む液晶シール剤は、液晶に対する当該 (1C) の樹脂の溶解性、拡散性が低くなるため、液晶を汚染しにくい。(1C) の樹脂の重量平均分子量は、例えば、GPC によってポリスチレンを標準として測定することができる。

40

【0184】

上記 (1C) の樹脂の例には、以下のものであって軟化点および重量平均分子量が前記の範囲にあるものが含まれる。

ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F、ビスフェノール AD など代表される芳香族ジオール類、またはこれらを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変性したジオール類と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物。

50

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ノボラック樹脂や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と、エピクロヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物。

キシリレンフェノール樹脂のグリシジルエーテル化合物類。

【0185】

ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物の具体例には、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が含まれる。芳香族多価グリシジルエーテル化合物の具体例には、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、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂が含まれる。

10

【0186】

(1C)の樹脂のエポキシ基量は、(1B)の樹脂同様に、エポキシ基の数を(1C)の樹脂の分子量で除して求められる。当該分子量は、エポキシ当量の値から求めた分子量を使うことが好ましい。(1C)の樹脂が水素結合性官能基を有する場合の水素結合性官能基量の求め方についても同様である。

【0187】

エポキシ基量はエポキシ当量の逆数と等しく、(1C)の樹脂のエポキシ当量を測定することで求めることができる。エポキシ当量は、試料をジオキサン溶解させ、塩酸-ジオキサン溶液を加え放置した後、エタノール・トルエン混合液を加え、指示薬としてクレゾールレッドを使い、試料により消費された塩酸量から算出してよい。

20

【0188】

(1A)の樹脂と(1C)の樹脂とから構成された硬化性樹脂を含む液晶シール剤は特に耐リーク性と接着強度のバランスに優れる。また、(1B)の樹脂と(1C)の樹脂とから構成された硬化性樹脂を含む液晶シール剤は特に接着強度に優れる。さらに、(1A)の樹脂と(1B)の樹脂とから構成された硬化性樹脂を含む液晶シール剤は、特に耐リーク性に優れる。

【0189】

また、液晶シール剤が(1A)の樹脂と(1C)の樹脂を硬化性樹脂として含む場合、これらの配合比は、質量比にして(1A)の樹脂:(1C)の樹脂=70~97:30~3であることが好ましい。液晶シール剤が(1A)の樹脂と(1B)の樹脂を硬化性樹脂として含む場合、これらの配合比は、質量比にして(1A)の樹脂:(1B)の樹脂=10~70:90~30であることが好ましい。液晶シール剤が(1B)の樹脂と(1C)の樹脂を硬化性樹脂として含む場合、これらの配合比は、質量比にして(1B)の樹脂:(1C)の樹脂=70~97:30~3であることが好ましい。液晶シール剤が(1A)の樹脂と(1B)の樹脂と(1C)の樹脂を硬化性樹脂として含む場合、これらの配合比は、質量比にして(1A)の樹脂:(1B)の樹脂:(1C)の樹脂=10~87:10~87:3~30であることが好ましい。

30

【0190】

上記液晶シール用硬化性樹脂組成物IIIは、前述の(3)、(4)、(12)に加えて、さらに前述(5)エポキシ硬化剤、(6)エポキシ樹脂、(7)光ラジカル重合開始剤、(8)熱可塑性ポリマー、(9)その他の添加剤をさらに含んでもよい。これらの化合物などに関する詳細は既に述べた通りであるため、ここでの説明は省略する。

40

【0191】

2. 液晶シール用硬化性樹脂組成物の製造方法

本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物は発明の効果を損なわない範囲で任意に製造でき、例えば、既に述べた各成分を混合して調製される。当該混合方法は特に限定されず、例えば、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、遊星式攪拌機などの公知の混練機械を使えばよい。混合物をゲル化させず、かつ均一に混練するため、ロール温度は15~35に設定されることが好ましく、25~35がより好ましい。こ

50

ここで、組成物の粘度安定性を向上させる観点から、調製時における混合物の温度は15～30 未満の範囲内であることが好ましい。最終的に得た混合物は、必要に応じてフィルターによってろ過され、真空脱泡処理された後にガラス瓶やポリ容器に密封充填される。

【0192】

3. 液晶表示パネルの製造方法

本発明の液晶表示パネルは、本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物を使って製造することができるが、以下、好ましい製造方法を説明する。

【0193】

当該液晶表示パネルの製造方法は、対向する2枚の基板が液晶シール用硬化性樹脂組成物を介して貼り合わされた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用硬化性樹脂組成物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含む第1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に液晶を滴下する工程と、

3) 前記第1の基板と、これに対向する第2の基板とを重ね合わせる工程と、

4) 加熱によって前記液晶シール用樹脂組成物を硬化させる工程と、を含むことを特徴とする。

【0194】

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。枠状の表示領域とは、当該樹脂組成物で描画されたシールの形状を意味し、シールパターンともいう。基板は、表示パネルの基礎をなす部材であり通常は2枚のガラスなどで構成される。液晶表示パネルに使用される2枚の基板の例には、TFTがマトリッ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。

【0195】

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作られたものを使うことができる。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使われ、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使われる。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ップの大きさなどに応じて、公知のものを使えばよい。

【0196】

基板上に液晶シール剤を塗布する方法の例には、ディスペンサー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使えばよい。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。

【0197】

2)の工程では、未硬化状態の表示領域内、またはもう一方の基板に適量の液晶が滴下される。「未硬化状態」とは、樹脂組成物の硬化反応がゲル化点まで進行していない状態をいう。上記液晶滴下は、通常、大気圧下で行なわれる。

【0198】

上記液晶の滴下量は、液晶が枠内に収まるように枠のサイズに応じて調節することが好ましい。これにより、液晶の容量が、2枚の基板の間に存在する液晶シール剤で囲まれた空間(セル)の容量を超えることがないため、枠に過剰の圧力がかからないから枠を作るシールが破れることもない。また、(2)の工程において、表示領域が形成されていないもう一方の基板に滴下する場合は、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滴下すればよい。

【0199】

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。重ね合わせは、気圧差を利用して基板同士を貼り合わせるため、真空貼り合せ装置などを使い、減圧下で行うことが好ましい。

【０２００】

また、３）の工程の後には、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。

【０２０１】

４）の工程では、基板間にある液晶シール剤を硬化させる。本発明の液晶シール剤は、加熱のみによって速やかに硬化させることができる。加熱温度や時間などの硬化処理条件は、液晶シール剤の組成に応じて適宜選択すればよい。４）の工程は、光を照射して液晶シール剤を硬化させる工程を含んでいてもよい。この場合、光照射により液晶シール剤を仮硬化させた後、加熱して後硬化させればよい。光照射とは、硬化性樹脂を反応させるエネルギーを有する光（好ましくは紫外線）を照射することをいう。パネル製造時の工程を簡素化する観点から、４）の工程は加熱のみで液晶シール剤を硬化させる工程であることが好ましい。

【０２０２】

４）の工程において、加熱のみで液晶シール剤を硬化させる場合、その加熱条件は、８０～１５０ で１０～２４０分とすることが好ましく、１００～１３０ で３０～１２０分とすることがより好ましい。一方、光照射と加熱硬化を併用する場合、その加熱条件は、４０～９０ で１～１２０分とすることが好ましい。また、いずれの場合も、必要に応じて、１１０～１５０ で３０～９０分の後硬化を行ってもよい。

【０２０３】

また、最近の液晶滴下工法では、生産性の更なる向上を目的として、基板の上に液晶シール剤による複数の枠を形成した後、各枠内または対となる基板の上に適量の液晶を滴下してから２枚の基板同士を貼り合わせる方法が採用されている。本方法は、基板同士を貼り合わせた後、枠の外周を切断することによって個々の液晶表示パネルを切り出すものであるが、本方法にも本発明の組成物は有用である。

【０２０４】

本発明の液晶シール剤は、光を使わずに加熱のみで速やかにかつ十分に硬化が進行する。そのため、遮光部分での未硬化部分の残留問題を考慮する必要もないし、またパネル設計にかかる制約も非常に少ない。さらには、液晶シール剤の硬化時に紫外線照射装置などを使う必要もないため、製造コストが低減され得る。また、上記組成物Ⅰ～Ⅲのように、本発明の液晶シール剤は、所定の熱ラジカル重合開始剤や連鎖移動剤を含有するため、当該液晶シール剤を加熱すると、ラジカルなどが活性化するから短時間のうちに硬化が十分に進む。よって、携帯電話に搭載される小型パネルのように、ブラックマトリクスや配線が複雑な液晶表示パネルを製造する場合でも、遮光部分における未硬化部分の問題がない。

【０２０５】

ここで、ブラックマトリクスとは、フォトリソグラフから規定され、カラーフィルタを構成する光の３原色、Ｒ（赤）Ｇ（緑）Ｂ（青）を包囲する格子状の囲みなどである。また、紫外線照射、または加熱に使う装置は特に限定されない。本発明で使用可能な加熱装置の例には、オープン、ホットプレート、ホットプレスが含まれる。

【０２０６】

上記方法により、本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物を使って製造された液晶表示パネルは、耐リーク性に優れ、かつ液晶汚染が抑制されているとともに、液晶シール剤の硬化物と基板との接着強度が高いから表示特性が良好である。

【実施例】

【０２０７】

以下に、本発明にかかる実施例、比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。ただし、本発明はここに示す形態に限定されない。また、以下に記載の「%」、「部」は、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。

【0208】

まず、本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物Iについて行った実施例および比較例について説明する。

【0209】

[実施例I-1～13、比較例I-1～4に使用する材料などの調製]

(1) アクリル樹脂

以下の樹脂に対し、トルエン使って希釈し超純水にて洗浄する工程を12回繰り返して、高純度化処理を行った。 10

アクリル樹脂1：ビスフェノールA型エポキシ樹脂変性ジアクリレート(3002A：共栄社化学製、分子量600)

アクリル樹脂2：ビスフェノールA型エポキシ樹脂変性ジアクリレート(EB3700：ダイセル・サイテック社製、分子量485)

【0210】

(2) 変性エポキシ樹脂

以下の方法で合成した変性エポキシ樹脂を準備した(合成例I-1)。

【0211】

[合成例I-1]

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F型エポキシ樹脂(エポトートYDF-8170C：東都化成社製)160g、アクリル酸36g、トリエタノールアミン0.2gを仕込み、乾燥エア気流下、110、5時間加熱攪拌してアクリル変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂は超純水にて12回洗浄した。 20

【0212】

(3) 熱ラジカル重合開始剤

熱ラジカル重合開始剤88：1，1-アゾビス(2，4-シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(V-40：和光純薬製、10時間半減期温度88)

熱ラジカル重合開始剤75：t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(ルパゾール575：エーピーアイコーポレーション製、10時間半減期温度75) 30

熱ラジカル重合開始剤65：2，2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V-601：和光純薬製、10時間半減期温度65)

熱ラジカル重合開始剤51：2，2'-アゾビス(2，4-ジメチルバレロニトリル)(V-65：和光純薬製、10時間半減期温度51)

【0213】

(4) フィラー

フィラー1：球状シリカ(シーフォスターS-30：日本触媒製、平均一次粒子径0.3μm、比表面積11m²/g)

フィラー2：球状シリカ(SO-C2：アドマテックス社製、平均一次粒子径0.9μm、比表面積4m²/g) 40

【0214】

(5) エポキシ硬化剤

潜在性エポキシ硬化剤1：1，3-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：味の素社製、融点120)

潜在性エポキシ硬化剤2：アジピン酸ジヒドラジド(ADH：大塚化学社製、融点181)

【0215】

(6) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂1：o-クレゾールノボラック型固形エポキシ樹脂(EOCN-1020) 50

- 75 : 日本化薬社製、環球法による軟化点75、エポキシ当量215 g / eq)
 エポキシ樹脂2 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828EL : JER製、エポキシ当量190 g / eq)

【0216】

(7) 光ラジカル重合開始剤

光ラジカル重合開始剤1 : 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・ケミカルズ社製)

光ラジカル重合開始剤2 : 2,2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン (イルガキュア651 : チバスペシャリティ・ケミカル製)

【0217】

(8) 熱可塑性ポリマー

メタクリル酸 - アルキル共重合体微粒子 (F-325 : 日本ゼオン社製、平均一次粒子径0.5 μm) を準備した。

【0218】

[評価方法]

実施例I-1 ~ 13および比較例I-1 ~ 4で行った評価方法について説明する。ここでは、i) 粘度測定、ii) 液晶シール剤の耐リーク性、iii) 液晶シール剤の塗布性、iv) 接着強度、を測定し、液晶シール剤の特性を評価した。各測定評価方法の詳細を以下に示す。

【0219】

i) 粘度測定

E型回転型粘度計(デジタルレオメータ型式DII-III ULTRA : BROOKFIELD社製)と、半径12 mm、角度3°のCP-52型コーンプレート型センサとを使って、以下の条件にて回転数1.0 rpmで測定した。

25 での粘度 : 本発明の液晶シール剤を25 で5分間放置後測定した。

80 での粘度 : 本発明の液晶シール剤をE型回転粘度計のカップ中に設置し、昇温速度5 / 分で80 まで昇温させて5分間80 で放置した後測定した。

【0220】

上記測定方法では、液晶シール剤の80 での粘度が測定限界を超えるため測定不可な場合、パラレルプレート法(RheoStress RS150 : HAAKE製)で測定した。パラレルプレート法による測定は、上記機種の標準法に則り、昇温速度5 / 分で80 まで昇温させた後、直ちに測定した。

【0221】

ii) 液晶シール剤の耐リーク性

透明電極および、配向膜を付した40 mm × 45 mmガラス基板(RT-DM88PIN : EHC社製)上に、5 μmのガラスファイバを1部添加した液晶シール剤を、ディスペンサー(ショットマスター : 武蔵エンジニアリング社製)にて0.5 mmの線幅、50 μmの厚みで35 mm × 40 mmの枠型に描画した。

【0222】

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 : メルク社製)を、ディスペンサーにより精密に滴下した。続いて、対向するガラス基板を90 Paの減圧下で重ね合わせ、荷重をかけて固定し、大気解放後120、60分加熱硬化した。

【0223】

得られた液晶表示パネルのシール直線性は以下の基準で評価した。

[シールの最大幅と最小幅の比率] %

$$= [\text{シールの最小幅}] / [\text{シールの最大幅}] \times 100$$

上記比率が95%以上のもの : (優れる)

50%以上95%未満であるもの : (やや優れる)

50%未満であるもの : × (劣る)

10

20

30

40

50

【 0 2 2 4 】

iii) 液晶シール剤の塗布性

300 mm × 400 mmの液晶表示パネル用ガラス基板（日本電気硝子社製）に、5 μmのガラスファイバを1%添加した液晶シール剤を、針先口径0.4 mmのシリンジに真空下で充填した。次にディスペンサー（ショットマスター：武蔵エンジニアリング社製）にて吐出圧力0.3 MPa、塗布厚み20 μm、塗布速度100 mm/secで35 mm × 40 mmの枠型に50個描画した。

【 0 2 2 5 】

描画したシールパターンのシール形状は以下の基準で評価した。

シール切れ、シールかすれが全く発生していない枠型が48個～50個：（優れる）

上記枠型が45個～48個未満：（やや優れる）

上記枠型が44個未満：×（劣る）

【 0 2 2 6 】

iv) 接着強度

5 μmのガラスファイバを1%添加した液晶シール剤を、25 mm × 45 mm × 厚さ5 mmの無アルカリガラス上に直径1 mmの円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを貼り合せて、固定しながら120℃1時間加熱し接着試験片を作製した。引張試験機（model 210：インテスコ社製）を使って、得られた試験片を速度2 mm/分でガラス底面に平行な方向に引き剥がし、平面引張強度を測定した。

【 0 2 2 7 】

接着強度は以下の基準で評価した。

引張強度が10 MPa以上：（優れる）

引張強度が7 MPa以上10 MPa未満：（やや優れる）

引張強度が7 MPa未満：×（劣る）

【 0 2 2 8 】

[実施例I - 1]

アクリル樹脂1を30部、合成例I-1で得たメタクリル変性エポキシ樹脂70部、10時間半減期温度が75℃である熱ラジカル重合開始剤75を1部、フィラー1を20部、をミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 μm以下になるまで混練した。続いて当該組成物を目開き10 μmのフィルター（MSP-10-E10S：ADVANTEC社製）でろ過した後、真空脱泡処理して液晶シール用樹脂組成物を得た。

【 0 2 2 9 】

得られた液晶シール用樹脂組成物の25℃粘度は、0.5 rpmで260 Pa・s、1.0 rpmで180 Pa・s、5 rpmで120 Pa・sであった。

80℃でのE型回転型粘度計の粘度は780 Pa・sを超えたため、パラレルプレート法（Rheo Stress RS150：HAAKE製）で測定したところ、9.00E+05 Pa・sであった。また、チキソトロピー指数は2.2であった。

そして、前記評価方法によって液晶シール用樹脂組成物に関する各測定を行い、その特性を評価した。

【 0 2 3 0 】

[実施例I - 2 ~ 13]

実施例I-1と同様にして表1、表2に示す組成の液晶シール用樹脂組成物を得た。さらに実施例I-1と同様の評価を行った。

【 0 2 3 1 】

[比較例I - 1 ~ 2]

実施例1と同様にして表3に示す組成の液晶シール用樹脂組成物を得た。さらに実施例1と同様の評価を行った。

【 0 2 3 2 】

[比較例I - 3]

アクリル樹脂2を60部と、エポキシ樹脂2を40部とを、遊星式攪拌装置にて混合攪

10

20

30

40

50

拌した。

【 0 2 3 3 】

次に、当該樹脂に、光ラジカル重合開始剤 2 を 2 部、熱可塑性ポリマーを 1 0 部、シランカップリング剤 (S 5 1 0 : チッソ社製) 1 部、フィラー 2 を 1 0 部、潜在性エポキシ硬化剤 2 を 1 0 部、さらに添加し、遊星式攪拌装置にて混合攪拌した。続いて、セラミックス 3 本ロールミルでこれらの混合物を混合し、液晶シール用樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 2 3 4 】

[比較例 I - 4]

アクリル樹脂 2 を 6 0 部と、エポキシ樹脂 2 を 4 0 部と、を遊星式攪拌装置にて混合攪拌した。

10

【 0 2 3 5 】

次に、当該樹脂に、熱可塑性ポリマーを 1 0 部、シランカップリング剤 (S 5 1 0 : チッソ社製) 1 部、フィラー 2 を 1 0 部、潜在性エポキシ硬化剤 2 を 1 0 部、さらに配合し、遊星式攪拌装置で混合攪拌した。続いて、セラミックス 3 本ロールミルで混合物をさらに混合し、液晶シール用樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について実施例 1 と同様の評価を行った。

【 0 2 3 6 】

実施例 I - 1 ~ 1 3、比較例 I - 1 ~ 4 で調製した液晶滴下工法用シール剤のリーク性、塗布性、接着強度の結果を表 1 ~ 表 3 に示した。

20

【 0 2 3 7 】

【表 1】

			実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3	実施例 I-4	実施例 I-5	実施例 I-6
組成	アクリル樹脂	1	30	30	25	25	25	25
		2	—	—	—	—	—	—
	合成例1で得た変性エポキシ樹脂		70	70	70	70	70	70
	熱ラジカル重合開始剤	88	—	—	—	1	—	—
		75	1	0.02	2	—	1	—
		65	—	—	—	—	—	1
		51	—	—	—	—	—	—
	フィラー	1	20	20	20	20	20	20
		2	—	—	—	—	—	—
	エポキシ硬化剤	1	—	—	—	5	5	5
		2	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂	1	—	—	5	5	5	5
		2	—	—	—	—	—	—
	光ラジカル重合開始剤	1	—	—	—	—	—	—
		2	—	—	—	—	—	—
	熱可塑性ポリマー		—	—	—	—	—	—
粘度	25℃/0.5rpm (Pa・s)		260	260	320	450	450	450
	25℃/1.0rpm (Pa・s)		180	180	250	275	275	275
	25℃/5.0rpm (Pa・s)		120	120	150	180	180	180
	80℃/1.0rpm (Pa・s)		測定限界	650	測定限界	760	測定限界	測定限界
	パラレルプレート法による 80℃の粘度 (Pa・s)		9.00E+05	3.5E+03	9.00E+05	3.5E+03	9.00E+05	9.00E+05
	チキソトロピー指数		2.2	2.2	2.1	2.5	2.5	2.5
評価	(i) 耐リーク性		○	△	○	△	○	○
	(ii) 塗布性		○	○	○	○	○	○
	(iii) 接着強度		○	○	○	○	○	○

【 0 2 3 8 】

【表 2】

			実施 例 I-7	実施 例 I-8	実施 例 I-9	実施 例 I-10	実施 例 I-11	実施 例 I-12	実施 例 I-13
組成	アクリル樹脂	1	25	30	30	25	100	—	25
		2	—	—	—	—	—	—	—
	合成例1で得た変性エポキシ樹脂		70	70	70	70	—	100	70
	熱ラジカル重合開始剤	88	—	—	—	—	—	—	—
		75	—	—	—	—	1	1	—
		65	—	—	—	—	—	—	—
		51	1	1	1	1	—	—	1
	フィラー	1	20	5	45	20	20	20	10
		2	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ硬化剤	1	5	—	—	5	—	—	5
		2	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂	1	5	—	—	5	—	—	5
		2	—	—	—	—	—	—	—
	光ラジカル重合開始剤	1	—	—	—	1	—	—	—
		2	—	—	—	—	—	—	—
	熱可塑性ポリマー		—	—	—	—	—	—	10
粘度	25℃/0.5rpm (Pa・s)		450	80	1050	450	500	100	480
	25℃/1.0rpm (Pa・s)		275	70	480	275	400	60	290
	25℃/5.0rpm (Pa・s)		180	65	250	180	300	40	240
	80℃/1.0rpm (Pa・s)		測定限界	測定限界	測定限界	測定限界	測定限界	測定限界	測定限界
	パラレルプレート法による 80℃の粘度 (Pa・s)		9.00E+05	5.00E+05	9.00E+05	9.00E+05	9.00E+05	5.00E+05	9.00E+05
	チキソトロピー指数		2.5	1.2	4.2	2.5	1.7	2.5	2.0
評価	(i) 耐リーク性		○	○	○	○	○	○	○
	(ii) 塗布性		○	○	△	○	○	○	○
	(iii) 接着強度		○	○	○	○	○	△	○

10

20

30

【 0 2 3 9 】

【表 3】

			比較例 I-1	比較例 I-2	比較例 I-3	比較例 I-4
組成	アクリル樹脂	1	25	30	—	—
		2	—	—	60	60
	合成例1で得た変性エポキシ樹脂		70	70	—	—
	熱ラジカル重合開始剤	88	—	—	—	—
		75	—	1	—	—
		65	—	—	—	—
		51	—	—	—	—
	フィラー	1	20	55	—	—
		2	—	—	10	10
	エポキシ硬化剤	1	5	—	—	—
		2	—	—	10	10
	エポキシ樹脂	1	5	—	—	—
		2	—	—	40	40
	光ラジカル重合開始剤	1	1	—	—	—
		2	—	—	2	—
	熱可塑性ポリマー		—	—	10	10
粘度	25℃/0.5rpm (Pa・s)		450	1390	243	310
	25℃/1.0rpm (Pa・s)		275	530	250	370
	25℃/5.0rpm (Pa・s)		180	275	255	400
	80℃/1.0rpm (Pa・s)		380	測定限界	270	350
	平行プレート法による 80℃の粘度 (Pa・s)		2.9E+03	9.00E+05	6.0E+02	8.0E+02
	チキソトロピー指数		2.5	5.1	1	1.3
評価	(i) 耐リーク性		×	○	×	×
	(ii) 塗布性		○	×	○	○
	(iii) 接着強度		○	○	×	×

【 0 2 4 0 】

実施例 I - 1 ~ 1 3 に示す液晶シール剤は、耐リーク性、塗布性、接着強度に優れてい

10

20

30

40

50

る。これらと比較例I - 1、3および4の結果を比べると、液晶シール剤の80での粘度が500 Pa・s以下である場合は、耐リーク性に問題が生じることが明らかである。また、実施例と比較例I - 2を比べると、25、1.0 rpmでの粘度が500 Pa・sを超え、かつチキソトロピー指数が5を超えると塗布性に問題が生じることとも明らかである。さらに、実施例I - 1 ~ 13と比較例I - 3、4の結果から、フィラーの含有量が少ないと接着強度に問題が生じることが明らかである。

【0241】

次に、本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物IIについて行った実施例および比較例を説明する。

【0242】

[実施例II - 1 ~ 6、比較例II - 1、2]

各実施例などで使った材料は下記の通りである。

【0243】

(3) 熱ラジカル重合開始剤

熱ラジカル重合開始剤：2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロピオネート)(商品名V - 601 和光純薬製、10時間半減期温度65)

【0244】

(4) フィラー

フィラー：球状シリカ(シーフォスターS - 30：日本触媒社製、平均一次粒子径0.3 μm、比表面積11 m²/g)

【0245】

(5) エポキシ硬化剤

熱潜在性エポキシ硬化剤：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：味の素社製、融点120)

【0246】

(6) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂：o - クレゾールノボラック型固形エポキシ樹脂(EOCN - 1020 - 75：日本化薬社製、環球法による軟化点75、エポキシ当量215 g/eq)

【0247】

(9) その他の添加剤

シランカップリング剤(- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン KBM - 403：信越化学工業社製)

【0248】

(10) ラジカル硬化性樹脂

以下に示す各樹脂をトルエンで希釈した後、超純水を使って洗浄する工程を繰り返し高い高純度化したラジカル硬化性樹脂を準備した。ここで、下記のラジカル硬化性樹脂2は、後述の合成例II - 1の方法により合成した樹脂である。

ラジカル硬化性樹脂1：ビスフェノールA型エポキシ樹脂変性ジアクリレート(3002A：共栄社化学製、分子量600)

ラジカル硬化性樹脂2：1分子内にエポキシ基および(メタ)アクリル基を含む(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂

【0249】

[合成例II - 1]

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた500 mlの四つ口フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポトートYDF - 8170C 東都化成社製)160 g、アクリル酸36 g、トリエタノールアミン0.2 gを仕込み、乾燥エア気流下、110、5時間加熱攪拌してアクリル変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂は超純水を使って12回洗浄した。

【0250】

(11) ラジカル連鎖移動剤

10

20

30

40

50

ラジカル連鎖移動剤 1 : 1 , 3 , 5 - トリス (3 - メルカプトブチルオキシエチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン (カレンズ M T N R - 1 : 昭和電工社製)

ラジカル連鎖移動剤 2 : テトラエチルチラウムジスルフィド (和光純薬工業製)

ラジカル連鎖移動剤 3 : ジエトキシメタンポリサルファイドポリマー (チオコール L P - 2 : 東レ・ファインケミカル社製)

ラジカル連鎖移動剤 4 : t - ドデシルメルカブタン

【 0 2 5 1 】

[評価方法]

実施例 II - 1 ~ 6 および比較例 II - 1 , 2 で行った評価方法について説明する。ここでは、i) 液晶表示パネルの表示性、ii) 液晶シール剤のシール性、iii) 硬化した液晶シール剤の接着強度、を測定し、液晶シール剤の特性を評価した。各測定評価方法の詳細を以下に示す。

【 0 2 5 2 】

i) 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 4 0 m m × 4 5 m m ガラス基板 (R T - D M 8 8 P I N : E H C 社製) 上に、5 μ m のガラスファイバを 1 % 添加した液晶シール剤を使って、0 . 5 m m の線幅、5 0 μ m の厚みで 3 5 m m × 4 0 m m の枠型を描画した。描画にはディスプレイ (ショットマスター : 武蔵エンジニアリング社製) を使った。

【 0 2 5 3 】

次に、貼り合わせ後のパネル内容量に相当する液晶材料 (M L C - 6 8 4 8 - 0 0 0 メルク社製) を、ディスプレイにて精密に滴下した。続いて、9 0 P a の減圧下で 2 枚のガラス基板を対向するように重ね合わせてから、荷重をかけて固定し、さらに、減圧下から大気圧に戻すことにより基板同士を貼り合わせた。そして、この貼り合わされた基板同士を循環式オープンに投入し、7 0 ° で 3 0 分加熱してから、さらに 1 2 0 ° で 6 0 分加熱することにより液晶シール剤を硬化させた。

【 0 2 5 4 】

貼り合わされた 2 枚の基板の両面に、それぞれ偏光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 5 V 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、液晶表示パネルの表示性を以下の基準で評価した。

シールの際まで表示機能が発現されている場合 : (表示性が良好)

シールの際付近から 0 . 3 m m を超えて離れているところまで表示機能が発現されていない場合 : x (表示性が著しく悪い)

【 0 2 5 5 】

ii) 液晶シール剤のシール性

上記の液晶表示パネルの製造方法と同じ方法で、3 枚の液晶表示パネルを作製し、以下に示す基準により各液晶表示パネルにおいて表示領域となる枠 (シール) のシール性を 4 段階で評価した。

メインシールの破れが無かつ液晶からシールラインへの侵入 (以下、差込みと称する) が無い場合 :

差込みは見られるが、メインシール破れの無い場合 :

1 箇所メインシール破れがある場合 :

2 箇所以上メインシール破れがある場合 : x

【 0 2 5 6 】

iii) 硬化し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 % 添加した液晶シール剤を、2 5 m m × 4 5 m m × 厚さ 5 m m の無アルカリガラス上に直径 1 m m 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た。次に、この貼り合わせた 2 枚の基板をクリップで挟みこ

10

20

30

40

50

むことにより荷重をかけながら循環式オーブンに投入した後に、70 で30分加熱し、さらに120 で60分加熱して液晶シール剤を硬化させた。その後に、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から、窒素雰囲気中において120 で60分加熱することにより、加熱のみで液晶シール剤を硬化させた試験片を作成した。

【0257】

引張試験機（モデル210 インテスコ社製）を使って、得られた試験片をガラス底面に平行な方向に引張速度を2mm/分として引き剥がすことにより平面引張強度を測定した。

【0258】

接着強度は以下の基準で評価した。

引張強度が10MPa以上となる場合：（接着強度が良好）

引張強度が10MPa未満となる場合：×（接着強度が悪い）

【0259】

iv) 液晶シール剤の粘度安定性

後述する方法で調製された液晶シール剤の粘度安定性を、E型回転型粘度計（BROOKFIELD社製：デジタルレオメータ型式DII-III ULTRA）で測定した。このとき、液晶シール剤の粘度は、調製直後の粘度と、25 で5日間、保管した後の粘度とを測定した。測定には半径12mm、角度3°のCP-52型コーンプレート型センサを使って、回転数を2.5rpmとした。

【0260】

測定された液晶シール剤の粘度のうち、調製直後の粘度を1、25 で5日間保管後の粘度を2として、液晶シール剤の粘度安定性を以下の基準で評価した。

2 / 1の値が1.5未満である場合：

2 / 1が1.5以上2.0未満である場合：

2 / 1の値が2.0以上である場合：×

【0261】

[実施例II-1]

エポキシ樹脂を15部と、ラジカル硬化性樹脂1を45部と、を100 で1時間加熱溶解し、均一な溶液とした。次に、この溶液を冷却した後に、上記の合成例II-1で得たラジカル硬化性樹脂2を20部、ラジカル連鎖移動剤1を0.5部、フィラーを15部、潜在性エポキシ硬化剤を3部、および添加剤としてシランカップリング剤を1部、加え、ミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練した。続いて、この混合物を、目開き10μmのフィルター（MSP-10-E10S：ADVANTEC社製）でろ過した後に、熱ラジカル重合開始剤を0.5部加えてから、遊星式攪拌機によって真空攪拌脱泡処理することにより液晶シール剤を調製した。

【0262】

[実施例II-2]

ラジカル連鎖移動剤2を使った以外は、すべて実施例II-1と同じように液晶シール剤を調製した。

【0263】

[実施例II-3]

ラジカル連鎖移動剤3を使った以外は、すべて実施例II-1と同じように液晶シール剤を調製した。

【0264】

[実施例II-4]

ラジカル硬化性樹脂1を42.5部、ラジカル硬化性樹脂2を15部、さらに、ラジカル連鎖移動剤1を2.5部、フィラーを20.5部とした以外は、すべて実施例II-1と同じように液晶シール剤を調製した。

【0265】

[実施例II-5]

10

20

30

40

50

ラジカル硬化性樹脂 1 を 48 部、ラジカル硬化性樹脂 2 を 15 部、さらに、フィラーを 22 部、エポキシ樹脂を 10 部とした以外は、すべて実施例 II - 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【0266】

[実施例 II - 6]

ラジカル連鎖移動剤 4 を 0.5 部とした以外は、全て実施例 II - 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【0267】

[比較例 II - 1]

ラジカル連鎖移動剤を一切使用しなかったこと、ラジカル硬化性樹脂 1 を 45.5 部、ラジカル硬化性樹脂 2 を 20 部とした以外は、すべて実施例 II - 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

10

【0268】

[比較例 II - 2]

熱ラジカル重合開始剤を使用しなかったこと、ラジカル硬化性樹脂 1 を 45.5 部とした以外は、全て実施例 II - 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【0269】

各実施例および比較例で使った液晶シール剤の各成分の配合量、および調製した液晶シール剤のシール性、接着強度、およびそれを使った液晶表示パネルの表示性に関する評価結果を表 4 にまとめて示す。

20

【0270】

【表 4】

			実施例 II-1	実施例 II-2	実施例 II-3	実施例 II-4	実施例 II-5	実施例 II-6	比較例 II-1	比較例 II-2
組成	ラジカル硬化性樹脂	1	45	45	45	42.5	48	45	45.5	45.5
		2	20	20	20	15	15	20	20	20
	熱ラジカル重合開始剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	ラジカル連鎖移動剤	1	0.5	—	—	2.5	0.5	—	—	0.5
		2	—	0.5	—	—	—	—	—	—
		3	—	—	0.5	—	—	—	—	—
		4	—	—	—	—	—	0.5	—	—
	フィラー		15	15	15	20.5	22	15	15	15
	エポキシ樹脂		15	15	15	15	10	15	15	15
	エポキシ硬化剤		3	3	3	3	3	3	3	3
	添加剤		1	1	1	1	1	1	1	1
評価	(i) シール性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
	(ii) 表示性		○	○	○	○	○	○	△	×
	(iii) 接着強度		○	○	○	○	○	○	○	×
	(iv) 粘度安定性		○	○	○	○	○	△	○	○

【0271】

表 4 から明らかなように、本願発明を適用した実施例 II - 1 ~ 6 の液晶シール剤は、上記のシール性、接着強度、および表示性に非常に優れることが確認された。その一方で、ラジカル連鎖移動剤を使わない場合、比較例 II - 1 の結果から明らかなように、実施例と比べて表示性はやや劣るものの、シール性が悪くなることが明らかである。また、熱硬化性剤として、チオール系のものを使った場合、1 級チオールよりも 2 級チオールを使うと、液晶シール剤の粘度安定性を向上させることができることが確認された。その一方で、熱ラジカル重合開始剤を使かわない場合、比較例 II - 2 の結果から明らかなように、シール性、接着強度、表示性のいずれも問題となることが明らかである。

【0272】

[実施例 III - 1 ~ 6、比較例 III - 1 ~ 4]

以下、本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物 III について行った実施例および比較例を具体的に説明する。

【0273】

[実施例III - 1 ~ 6、比較例III - 1 ~ 4に使用する材料などの調製]

各実施例などで使った材料は下記の通りである。

【0274】

(3) 熱ラジカル重合開始剤

熱ラジカル重合開始剤1：2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(V-65：和光純薬製、10時間半減期温度51、発熱開始温度51)

熱ラジカル重合開始剤2：ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V-601：和光純薬製、10時間半減期温度66、発熱開始温度60)

熱ラジカル重合開始剤3：t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(ルパゾール575：エーピーアイコーポレーション製、10時間半減期温度75、発熱開始温度88)

熱ラジカル重合開始剤4：1, 1'-アゾビス(2, 4-シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(パーヘキシルO：日本油脂社製、10時間半減期温度70、発熱開始温度105)

【0275】

(4) フィラー

フィラー1：球状シリカ(シーフォスターS-30：日本触媒製、平均一次粒子径0.3 μm、比表面積は11 m²/g)

フィラー2：球状シリカ(SO-C2：アドマテックス社製、平均一次粒子径0.9 μm、比表面積4 m²/g)

フィラー3：球状シリカ(SO-C1：アドマテックス社製、平均一次粒子径0.25 μm、比表面積17.4 m²/g)

フィラー4：タルク(SG-2000：日本タルク社製、平均一次粒子径1.0 μm、比表面積36.6 m²/g)

【0276】

(5) エポキシ硬化剤

潜在性エポキシ硬化剤1：1, 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：味の素ファインテクノ社製、融点120)

潜在性エポキシ硬化剤2：アジピン酸ジヒドラジド(ADH：大塚化学社製、融点181)

潜在性エポキシ硬化剤3：アミキュアPN-23J(味の素ファインテクノ社製、融点105)

【0277】

(7) 光ラジカル重合開始剤

光ラジカル重合開始剤1：2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(イルガキュア651：チバスペシャリティーケミカル製)

【0278】

(8) 熱可塑性ポリマー

メタクリル酸-アルキル共重合体微粒子(F-325：日本ゼオン社製、平均一次粒子径0.5 μm)

【0279】

(9) その他の添加剤

カップリング剤1：シランカップリング剤(S-510：チッソ社製)

カップリング剤2：シランカップリング剤(KBM-403：信越化学社製)

【0280】

(12) 硬化性樹脂

下記の(1A)の樹脂、(1B)の樹脂、(1C)の樹脂を適宜選択し、使った。

【0281】

(1A)の樹脂(ラジカル二官能性樹脂)

樹脂(A-1)：下記の合成例III-1で合成した樹脂

10

20

30

40

50

樹脂 (A - 2) : 下記の合成例 III - 2 で合成した樹脂
 樹脂 (A - 3) : 下記の合成例 III - 3 で合成した樹脂
 樹脂 (A - 4) : 下記の合成例 III - 4 で合成した樹脂
 樹脂 (A - 5) : 下記の合成例 III - 5 で合成した樹脂
 樹脂 (A - 6) : ビスフェノール A 型エポキシジアクリレート
 樹脂 (A - 7) : 下記の合成例 III - 6 で合成した樹脂

【 0 2 8 2 】

(1 B) の樹脂

樹脂 (B - 1) : 下記の合成例 III - 7 で合成したジフェニルエーテル型部分アクリル
 化エポキシ樹脂

10

樹脂 (B - 2) : 下記の合成例 III - 8 で合成したビスフェノール F 型部分アクリル化
 エポキシ樹脂

樹脂 (B - 3) : 下記の合成例 III - 9 で合成したレゾルシンジグリシジルエーテル型
 部分アクリル化エポキシ樹脂

樹脂 (B - 4) : 下記の合成例 III - 10 で合成した樹脂

樹脂 (B - 5) : 下記の合成例 III - 11 で合成した樹脂

樹脂 (B - 6) : 下記の合成例 III - 12 で合成した樹脂

【 0 2 8 3 】

(1 C) の樹脂

樹脂 (C - 1) : o - クレゾールノボラック型固形エポキシ樹脂 (市販品)

20

樹脂 (C - 2) : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (市販品)

樹脂 (C - 3) (比較用) : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (市販品)

【 0 2 8 4 】

[樹脂の分析方法]

また、各合成例で合成した樹脂の品質などを把握するため、下記の方法にしたがって適
 宜エポキシ当量測定および酸化測定を行った。

【 0 2 8 5 】

1) エポキシ当量測定

エポキシ当量は、樹脂を塩酸 - ジオキサン溶液に溶解させた後、エポキシ基によって消
 費された塩酸量を滴定する方法により算出した。

30

【 0 2 8 6 】

2) 酸価測定

酸価は次のように測定した。まず樹脂をジエチルエーテル・エタノール溶液に溶解させ
 樹脂溶液を調製した。当該樹脂溶液にフェノールフタレインエタノール溶液を添加した。
 続いて、エタノール性 0.1 N の KOH を当該樹脂溶液に滴下し、溶液が無色になるまで
 に消費した KOH の量から酸価を算出した。

【 0 2 8 7 】

[合成例 III - 1]

ラジカル 2 官能性樹脂 (A - 1) の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、ビスフェノ
 ール F ジグリシジルエーテル (大日本インキ化学工業社製、エピクロン 830 S、エポキ
 シ当量 170 g / e q) 170 g、アクリル酸 79 g、トルエン 500 g、ターシャリー
 ブチルアンモニウムブロマイド 0.1 g を装入し、攪拌して均一な溶液とした。

40

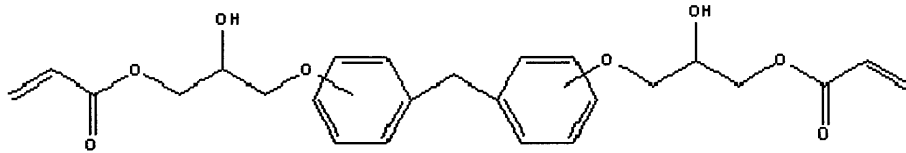
【 0 2 8 8 】

当該溶液を 90 で 2 時間攪拌した後、さらに還流させながら 36 時間攪拌して反応さ
 せた。その後、超純水で反応溶液を水洗した後、トルエンを除去して、樹脂を得た。得ら
 れた樹脂の GPC による数平均分子量は 457 であり、そのピークは単一であった。得ら
 れた樹脂は分子内に水酸基を 2 つ有するため、水素結合性官能基量は 4.38×10^{-3}
 mol / g と算出された。本例によって得た樹脂の構造を以下に示す。

【 0 2 8 9 】

50

【化 10】



・・・ (A - 1)

【0290】

[合成例III - 2]

ラジカル2官能性樹脂 (A - 2) の合成

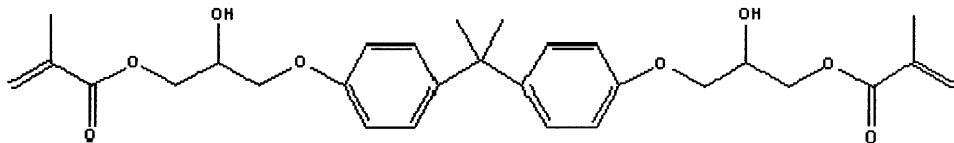
温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、エピクロン 850 CRP (ビスフェノールA型エポキシ樹脂：大日本インキ化学工業製) を200 g、メタクリル酸100 g、トルエン900 g、トリエチルアミン0.4 g、パラメトキシフェノール0.4 gを装入して混合した。当該混合物を90℃で8時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応混合物を超純水洗浄およびカラム精製することにより、エポキシ基の100%がメタクリル化された樹脂を得た。

【0291】

得られた樹脂のGPCによる数平均分子量は513であり、そのピークは単一であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を2つ有するため、水素結合性官能基量は $3.90 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。本例によって得た樹脂の構造を以下に示す。

【0292】

【化 11】



・・・ (A - 2)

【0293】

[合成例III - 3]

ラジカル2官能性樹脂 (A - 3) の合成

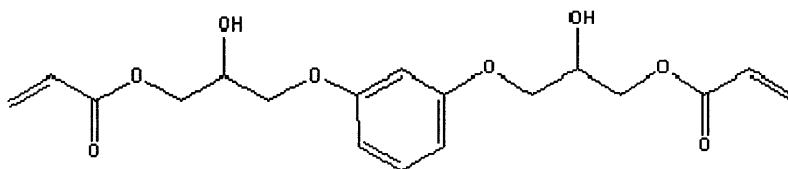
温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、レゾルシノールジグリシジルエーテル (ナガセケムテックス社製、デナコールEX - 201、エポキシ当量117 eq/g) 117 g、アクリル酸79 g、トルエン500 g、ターシャリーブチルアンモニウムプロマイド1 gを装入して攪拌し、均一な溶液とした。当該溶液を90℃で2時間攪拌した後、さらに還流させながら6時間攪拌して反応させた。

【0294】

その後、超純水で反応溶液を水洗した後、トルエンを除去して樹脂を得た。得られた樹脂のGPCによる数平均分子量は366であり、そのピークは単一であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を2つ有するため、水素結合性官能基量は $5.46 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。本例によって得た樹脂の構造を以下に示す。

【0295】

【化 12】



10

20

30

40

50

・・・(A-3)

【0296】

[合成例III-4]

ラジカル2官能性樹脂(A-4)の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂(新日鐵化学社製:YSLV-80DE、融点84℃)100g、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.2g、反応触媒としてトリエチルアミン0.2g、アクリル酸40g、トルエン500gを装入して攪拌し、均一溶液とした。次にフラスコ内に空気を送り込みながら、この溶液を80℃で2時間、さらに還流させながら36時間攪拌して反応させた。

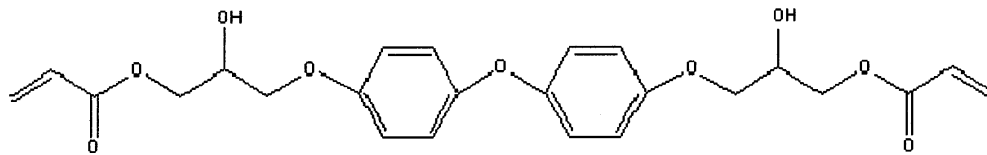
10

【0297】

その後、超純水で反応混合物を水洗した後、トルエンを除去し、エポキシ基が100%アクリル化された樹脂を得た。得られた樹脂のGPCによる数平均分子量は459であり、そのピークは単一であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を2つ有するため、水素結合性官能基量は $4.36 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。本例によって得た樹脂の構造を以下に示す。

【0298】

【化13】



20

・・・(A-4)

【0299】

[合成例III-5]

ラジカル2官能性樹脂(A-5)の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、無水フタル酸296.2g(2mol)、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(プラクセルFA3、分子量:459g/mol、ダイセル化学社製)917.0g(2mol)、トリエチルアミン4g、ヒドロキノン0.9gを装入して混合した。この反応混合物を110℃で攪拌して反応させた。反応は、反応混合物の酸価をモニターしながら行い、反応混合物の酸価が48mg KOH/gとなったところで、反応温度を90℃にした。続いて、当該反応混合物にビスフェノールAジグリシジルエーテル680.82g(2mol)、テトラブチルアンモニウムプロマイド1.6gを添加し、反応混合物の酸価が2mg KOH/gとなるまで90℃で反応を行った。

30

【0300】

その後、反応混合物にアクリル酸144.1g(2mol)、ヒドロキノン1.8gをさらに加え、フラスコ内に空気を送り込みながら、80℃で2時間反応させ、さらに温度を90℃に上げて反応を継続した。反応は、反応混合物の酸価が2mg KOH/gとなるまで行った。

40

【0301】

反応終了後の混合物を、超純水洗浄およびカラム精製して樹脂を得た。当該樹脂は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの一つのグリシジル基が「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を無水フタル酸と反応させた化合物」のカルボキシル基と反応し、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのもう一つのグリシジル基が「アクリル酸」のカルボキシル基と反応して得られた樹脂である。本例で得られた樹脂をGP

50

C測定したところ、ピークは単一であり、分子量は1005であった。得られた樹脂は、分子内に水酸基を2つ有するため、水素結合性官能基量は $1.99 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0302】

ラジカル2官能性樹脂(A-6)

ビスフェノールA型エポキシジアクリレート(EB3700:ダイセル・サイテック社製)を使った。水素結合性官能基量は、 $4.12 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

【0303】

[合成例III-6]

ラジカル2官能性樹脂(A-7)の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、ジイソシアン酸ヘキサメチレン(関東化学社製)172g、グリシドール(和光純薬社製)148gを装入し、80℃で1時間攪拌して混合した。その後、当該反応混合物にジブチル錫ジラウレート0.05gを添加し、80℃で2時間攪拌して反応させた。さらに、反応混合物にアクリル酸144gを加え、90℃で12時間攪拌して反応させた。反応混合物の赤外分光分析を行い、イソシアネートに基づく吸収が消失したことを確認した。

【0304】

その後、反応混合物を超純水洗浄およびカラム精製することにより、ジイソシアン酸ヘキサメチレンジグリシジルエーテルの100%アクリル化物を得た。本例で得られた樹脂をGPC測定したところ、ピークは単一であり、分子量は460であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を2つ、ウレタン結合基を2つ有するため、水素結合性官能基量は $8.70 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0305】

(1B)の樹脂

[合成例III-7]

樹脂(B-1):ジフェニルエーテル型部分アクリル化エポキシ樹脂の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂(新日鐵化学社製:YSLV-80DE、融点84℃)100g、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.2g、アクリル酸20g、トルエン50g、反応触媒としてトリエチルアミン0.2gを装入し、攪拌して均一溶液とした。フラスコ内に空気を送り込みながら、この溶液を80℃で2時間攪拌、さらに還流させながら24時間攪拌して反応させた。

【0306】

反応終了後、反応混合物をカラム精製した後、超純水を使って水洗し、さらにトルエンを除去して、エポキシ基が50%アクリル化された部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂のGPCによる数平均分子量は386であり、そのピークは単一であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を1つ有するため、水素結合性官能基量は $2.59 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。また、当該樹脂は分子内に1つのエポキシ基を有するため、エポキシ基量は $2.59 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0307】

[合成例III-8]

樹脂(B-2):ビスフェノールF型部分アクリル化エポキシ樹脂の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポトートYDF-8170C:東都化成社製)160g、アクリル酸36g、トリエタノールアミン0.2gを装入して攪拌した。続いて、乾燥エアをフラスコ内に吹き込みながら、110℃で5時間攪拌して当該混合物を反応させて、アクリル変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂はカラム精製した後、樹脂と同量のトルエンに溶解された。

【0308】

超純水を使って当該樹脂のトルエン溶液を水洗した後、さらにトルエンを除去して、エ

10

20

30

40

50

ポキシ基が50%アクリル化された部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂のGPCによる数平均分子量は384であり、そのピークは単一であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を1つ有するため、水素結合性官能基量は $2.60 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。また、当該樹脂は分子内に1つのエポキシ基を有するため、エポキシ基量は $2.60 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0309】

[合成例III-9]

樹脂(B-3)：レゾルシンジグリシジルエーテル型部分アクリル化エポキシ樹脂の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、レゾルシンジグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製、デナコールEX-201、エポキシ当量117eq/g)234g、アクリル酸72g、トルエン500g、ターシャリーブチルアンモニウムブロマイド1gを装入して攪拌し、均一な溶液とした。この溶液を90℃で2時間、さらに還流させながら6時間攪拌して反応を行った。

【0310】

反応終了後、反応混合物をカラム精製および超純水洗浄して、エポキシ基が50%アクリル化された部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂のGPCによる数平均分子量は294であり、そのピークは単一であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を1つ有するため、水素結合性官能基量は $3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。得られた樹脂は分子内にエポキシ基を1つ有するため、エポキシ基量は $3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0311】

[合成例III-10]

樹脂(B-4)の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、無水フタル酸296.2g(2mol)、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(ブラクセルFA5、分子量:686g/mol、ダイセル化学社製)1372.0g(2mol)、トリエチルアミン4g、ヒドロキノン0.9gを装入した。当該混合物を110℃で攪拌して反応させた。反応は、酸価をモニターしながら行い、酸化が36mg KOH/gとなった時点で、反応温度を90℃とした。

【0312】

続いて、ビスフェノールAジグリシジルエーテル680.82g(2mol)、テトラブチルアンモニウムブロマイド1.6gを添加し、反応混合物の酸価が2mg KOH/gとなるまで加熱攪拌を続けた。

【0313】

反応終了後、反応混合物を超純水洗浄およびカラム精製して、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無水フタル酸を反応させた化合物と、ビスフェノールAジグリシジルエーテルを反応させて得られた樹脂を得た。当該樹脂をGPCで分析したところ、そのピークは単一であり、数平均分子量は1160であった。得られた樹脂は分子内に水酸基を1つ有するため、水素結合性官能基量は $8.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ と算出された。得られた樹脂は分子内にエポキシ基を1つ有するため、エポキシ基量は $8.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0314】

[合成例III-11]

樹脂(B-5)の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂N-770(大日本インキ製)190g、トルエン500mL装入して攪拌し、さらにトリフェニルホスフィン0.1gを加えて、均一な溶液とした。当該溶液を還流状態にして、攪拌しながらアクリル酸35gを2時間かけて滴下した。その後、還流状態で攪拌を6時間行い反応させた。

【0315】

反応終了後、反応混合物をカラム精製および超純水洗浄し、樹脂を得た。当該樹脂をGPCで測定したところ、ピークは単一であり、数平均分子量は1177であった。得られた樹脂のエポキシ当量を測定したところ、エポキシ基の50%がアクリル酸で変性されていたことが明らかとなった。得られた樹脂は分子内に水酸基を3つ有するため、水素結合性官能基数は $2.55 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。得られた樹脂は分子内にエポキシ基を3つ有するため、エポキシ基数は $2.55 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0316】

[合成例III-12]

樹脂(B-6)の合成

温度計、冷却管、攪拌装置を備えたフラスコを準備した。当該フラスコに、ジイソシアン酸ヘキサメチレン(関東化学社製)172g、グリシドール(和光純薬社製)148gを装入し、80℃で1時間攪拌して反応させた。次に、当該反応混合物にジブチル錫ジラウレート0.05gを添加し、80℃で2時間攪拌した。さらに、当該反応混合物にアクリル酸72gを加え、100℃で3時間攪拌して混合した。

【0317】

反応終了後、反応混合物の赤外分光分析を行い、イソシアネートに基づく吸収が消失したことを確認した。続いて、反応混合物を超純水洗浄およびカラム精製して、ジイソシアン酸ヘキサメチレンとグリシジルエーテル反応物の50%アクリル化物を得た。当該樹脂をGPCで測定したところ、そのピークは単一であり、数平均分子量は388であった。得られた樹脂は分子内にウレタン結合基を2つ、水酸基を1つ有するため、水素結合性官能基量は $7.73 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。得られた樹脂は分子内にエポキシ基を1つ有するため、エポキシ基量は $2.58 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0318】

(1C)の樹脂

樹脂(C-1): カラム分離したo-クレゾールノボラック型固形エポキシ樹脂(EOCN-1020: 日本化薬社製、環球法による軟化点75℃、エポキシ当量215g/eq)

【0319】

当該樹脂のエポキシ当量が215g/eqであることから、当該樹脂(C-1)のエポキシ基1個あたりの分子量は215である。よってこの樹脂のエポキシ基量は、 $4.65 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。当該樹脂は水素結合性官能基を含まないため、水素結合性官能基量は0であった。また、当該樹脂の重量平均分子量をGPCで測定したところ、1075であった。

【0320】

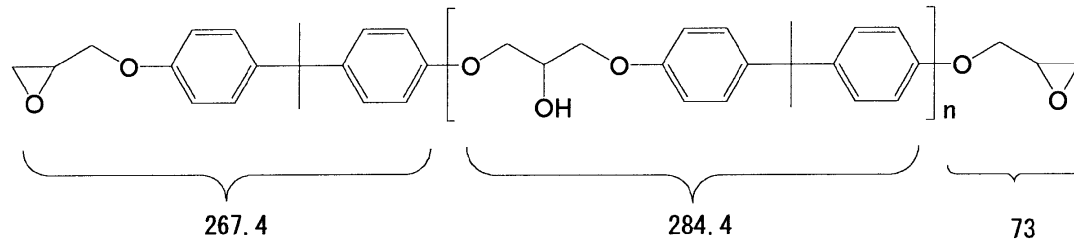
樹脂(C-2): ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート1003: JER製、環球法による軟化点89℃、エポキシ当量720g/eq)

【0321】

当該樹脂はエポキシ基を分子内に2つ含むため、当該樹脂の分子量は1440と算出された。当該樹脂のエポキシ基量は、 $1.39 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。当該樹脂は分子量分布をほとんど持たないため、重量平均分子量も1440である。また、当該樹脂は、下記構造式で表され、繰返単位(分子量284.4)あたり1つの水酸基を有する。当該樹脂の分子量は1440であるため、nは3.87と算出される。したがって、1分子当たり平均で3.87個の水酸基を有するため、水素結合性官能基量は $2.69 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。

【0322】

【化 1 4】



上記構造式において、数字は分子量を示す。

【0323】

エポキシ樹脂（C-3）（比較用）：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828EL：JER製、エポキシ当量190g/eq）

【0324】

当該樹脂（C-3）は、エポキシ基を分子内に2つ含むため、当該樹脂の分子量は380と算出された。よって、当該樹脂のエポキシ基量は、 $5.26 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ と算出された。また、当該樹脂も式（2）で示される構造であり、 n は0.14と算出される。したがって、0.14個の水酸基を有するため、水素結合性官能基量は $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ と算出された。当該樹脂は室温で液状であるため、軟化点は40未満であった。

【0325】

〔評価方法〕

実施例III-1～6および比較例III-1～4で行った評価方法について説明する。ここでは、i) 液晶シール剤の耐リーク性、ii) 液晶シール剤の塗布性、iii) シール外観および接着強度、iv) 液晶シール剤の粘度、を測定し、液晶シール剤の特性を評価した。各評価測定方法の詳細を以下に示す。

【0326】

i) 液晶シール剤の耐リーク性

後述する方法で調製した液晶シール剤に、さらに $4.8 \mu\text{m}$ の球状スペーサーを1部添加して、スペーサーが添加された液晶シール剤を調製した。次に、透明電極および、配向膜を付した $40 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ ガラス基板（RT-DM88PIN：EHC社製）を準備した。前記組成物をディスペンサー（日立プラントテクノロジー社製）に充填し、ガラス基板の上に、 $35 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 角の四角形のシールパターン（断面積 $3500 \mu\text{m}^2$ ）を描画した。

【0327】

ディスペンサー（日立プラントテクノロジー社製）を使って、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：メルク社製）を当該基板のシールパターン内に精密に滴下した。

【0328】

真空貼り合せ装置（信越エンジニアリング社製）を使って 10 Pa の減圧下で、前述のガラス基板と対向するガラス基板とを重ね合わせた。次に、あらかじめ準備しておいた $40 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ ガラス基板2枚で、前記重ね合わされたガラス基板をはさみ、荷重をかけて固定した。当該ガラス基板は、その両面がクロムスパッタ処理されたものを使った。続いて、重ね合わされたガラス基板を大気下に解放し、 120°C で60分加熱して硬化させた（以下、「耐リーク性試験における硬化工程」という）。

【0329】

耐リーク性の指標となる液晶表示パネルのシーパターン直線性、すなわちシール直線性を以下の方法で評価した。

〔シールの最大幅と最小幅の比率〕%

$$= [\text{シールの最小幅}] / [\text{シールの最大幅}] \times 100$$

上記比率が95%以上のもの：（優れる）

80%以上95%未満であるもの：（やや優れる）

80%未満であるもの：×（劣る）

【0330】

ii) 液晶シール剤の塗布性

前記i) で使った液晶シール剤をシリンジに真空下で充填した。次に、口径0.4mmの針先をつけたシリンジをディスペンサー（日立プラントテクノロジー社製）にセットし、当該シリンジを使って、300mm×400mmの液晶表示パネル用ガラス基板（日本電気硝子社製）の上に35mm×40mmのシールパターンを50個描画した。このとき、吐出圧力を0.3MPa、断面積断面積3500 μm^2 、塗布速度を100mm/秒とした。

10

【0331】

描画されたシールパターンのシール形状を以下の基準で評価した。

シール切れ、シールかすが全く発生していない枠型が48～50個：（優れる）

上記枠型が45個以上48個未満：（やや優れる）

上記枠型が44個未満：×（劣る）

【0332】

iii) シール外観および接着強度

スクリーン版を使って、前記1) で調製した液晶シール剤を、25mm×45mm厚さ4mmの無アルカリガラス上に直径1mmの円状のシールパターンを塗布した。次に、当該無アルカリガラスと、対となる同様のガラスを十字に重ね合わせ固定した後、この固定したガラス対を120℃で60分間加熱し、貼り合わせた（以下「接着試験における硬化工程」という）。得られた2枚のガラス板（以下、「試験片」という）を、25℃湿度50%の恒温槽にて24時間保管した後、目視によりシール外観を観察した。シール外観は、液晶シール剤の液晶汚染性の目安ともなる。

20

【0333】

シール外観は、以下の基準で評価した。

目視で空隙、流れ出しがない：（優れる）

目視でわずかな空隙あるいは流れ出しあり：（やや劣る）

目視で流れ出しおよび空隙あり：×（劣る）

【0334】

また、恒温槽から取り出した試験片について、引張り試験装置（インテスコ製）を使って引張り速度2mm/分における平面引張り強度を測定した。

30

【0335】

接着強度は、以下の基準で評価した。

接着強度が10MPa以上：（優れる）

接着強度が7MPa以上10MPa未満：（やや優れる）

接着強度が7MPa未満：×（劣る）

【0336】

iv) 液晶シール剤の粘度測定

組成物の粘度は、E型回転型粘度計（BROOKFIELD社製：デジタルレオメータ型式DV-III ULTRA）と、半径12mm、角度3°のCP-52型コーンプレート型センサとを使って、以下の条件にて回転数1.0rpmで測定した。

40

【0337】

25℃での粘度：本発明の液晶シール剤を25℃で5分間放置後測定した。

80℃での粘度：本発明の液晶シール剤をE型回転粘度計のカップ中に設置し、昇温速度5℃/分で80℃まで昇温させて5分間80℃で放置した後測定した。

【0338】

ここで、液晶シール剤の80℃での粘度が上記測定方法では測定限界を超えるため測定できない場合、パラレルプレート法（RheoStress RS150：HAAKE製）で測定した。パラレルプレート法による測定は、上記機種の標準法に準じて、昇温速度

50

5 /分で80℃まで昇温させた後、直ちに測定した。また、チキソトロピー指数(TI)は、E型回転型粘度計(デジタルレオメータ型式DV-III ULTRA: BROOKFIELD社製)と、半径12mm、角度3°のCP-52型コーンプレート型センサとを使って、25℃にて回転数0.5rpmおよび5.0rpmで測定し、 $[25℃、0.5rpmでの粘度] / [25℃、5.0rpmでの粘度]$ の値で示した。

【0339】

[実施例III-1]

硬化性樹脂として、樹脂(A-1)を30部、樹脂(A-3)を30部、樹脂(A-5)を30部、エポキシ樹脂1を10部、フィラー1を20部、熱ラジカル重合開始剤1を1部、エポキシ硬化剤1を8部準備した。これらをミキサーで予備混合した。次に、この混合物を3本ロールで固体原料が4μm以下になるまで混練してした。続いて、当該混練物を目開き10μmのフィルター(MSP-10-E10S: ADVANTEC社製)でろ過した後、真空脱泡処理して液晶シール剤を得た。

【0340】

当該液晶シール剤に含まれる硬化性樹脂中の水素結合性官能基量は、 $3.55 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、エポキシ基量は $0.47 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

【0341】

このようにして得た液晶シール剤の25℃粘度は、0.5rpmで440Pa・s、1.0rpmで350Pa・s、5rpmで280Pa・sであった。

80℃でのE型回転型粘度計の粘度は780Pa・sを超えたため、パラレルプレート法(Rheo Stress RS150: HAAKE製)で測定した。その結果、 $9.00 \text{ E} + 05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。チキソトロピー指数は1.6であった。

液晶シール剤は各種試験により評価された。

【0342】

[実施例III-2~6]

後述の表5に示す各成分を準備し、実施例III-1と同様にして液晶シール剤を調製した。各液晶シール剤について、実施例III-1と同様の評価を行った。

【0343】

[比較例III-1]

後述の表6に示す各成分を準備し、実施例III-1と同様にして液晶シール剤を調製した。各液晶シール剤について、実施例III-1と同様の評価を行った。ただし、「耐リーク性評価における硬化工程」は、120℃で60分加熱する前に3000mJの紫外線を照射することにより行った。また、「接着試験における硬化工程」も、120℃で60分加熱前に3000mJの紫外線を照射することにより行った。

【0344】

[比較例III-2、3]

後述の表6に示す各成分を準備し、実施例III-1と同様にして液晶シール剤を調製した。各液晶シール剤について、実施例III-1と同様の評価を行った。

【0345】

[比較例III-4]

後述の表6に示す各成分を準備し、比較例III-1と同様にして液晶シール剤を調製した。各液晶シール剤について、実施例III-1と同様の評価を行った。

【0346】

【表 5】

		水素結合性官能基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)	エポキシ基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)	実施例 III-1	実施例 III-2	実施例 III-3	実施例 III-4	実施例 III-5	実施例 III-6
組成	(1A) の樹脂	A-1	4.38	0.00	30	—	—	—	—
		A-2	3.90	0.00	—	—	—	10	—
		A-3	5.46	0.00	30	20	—	70	20
		A-4	4.36	0.00	—	25	—	—	25
		A-5	1.99	0.00	30	25	—	20	25
		A-6	4.12	0.00	—	—	—	15	—
	(1B) の樹脂	B-1	2.59	2.59	—	25	30	—	25
		B-2	2.60	2.60	—	—	—	—	—
		B-3	3.40	3.40	—	—	25	40	—
		B-4	0.86	0.86	—	—	30	40	—
	(1C) の樹脂	C-1	0.00	4.65	10	5	15	—	5
		C-2	2.69	1.39	—	—	—	—	5
	フィラー	1	—	—	20	25	10	15	10
		4	—	—	—	—	10	15	—
	熱ラジカル重合開始剤	1	—	—	1	1	1	2	1
	エポキシ硬化剤	1	—	—	8	8	3	5	8
	熱可塑性ポリマー	—	—	—	2	—	—	—	2
	樹脂中の水素結合性官能基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)			3.55	2.24	1.89	2.10	4.83	3.33
	樹脂中のエポキシ基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)			0.47	0.23	2.58	1.70	0.23	0.65
粘度	25°C/0.5rpm (Pa・s)			440	480	320	180	190	450
	25°C/1.0rpm (Pa・s)			350	310	210	80	180	280
	25°C/5.0rpm (Pa・s)			280	260	180	40	170	220
	80°C/1.0rpm (Pa・s)			測定限界	測定限界	測定限界	測定限界	測定限界	測定限界
	パラレルプレート法による80°Cの粘度 ($\times 10^5$ Pa・s)			9	9	9	9	9	9
	チキソトロピー指数			1.6	1.8	1.8	4.5	1.1	2.0
評価	(i) 耐リーク性			◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(ii) 塗布性			◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(iii) シール外観			◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(iv) 接着強度			◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 3 4 7 】

【表 6】

			水素結合性官能 基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)	エポキシ基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)	比 較 例 III-1	比 較 例 III-2	比 較 例 III-3	比 較 例 III-4
	(1 A) の樹脂	A-6	4.12	0.00	—	—	66.7	60
		A-7	8.70	0.00	30	30	33.3	—
	(1 B) の樹脂	B-5	2.55	2.55	30	—	—	—
		B-6	7.73	2.58	40	70	—	—
	(1 C) の樹脂	C-1	0.00	4.65	5	—	—	—
		C-3	0.37	5.26	—	—	—	40
	フィラー	1	—	—	20	55	—	—
		2	—	—	—	—	—	10
		3	—	—	—	—	25	—
	熱ラジカル重合 開始剤	1	—	—	—	3.5	—	—
		4	—	—	—	—	1.7	—
	エポキシ硬化剤	2	—	—	—	—	16.7	10
		3	—	—	25	—	—	—
	熱可塑性ポリマー		—	—	—	—	—	10
	カップリング剤	1	—	—	—	—	—	10
		2	—	—	—	—	3.3	—
	光ラジカル重合開始剤		—	—	1	—	—	2
	樹脂中の水素結合性官能基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)				6.16	8.02	11.29	2.62
	樹脂中のエポキシ基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)				1.93	1.81	0.00	2.10
粘 度	25℃/0.5rpm (Pa・s)				260	1320	360	255
	25℃/1.0rpm (Pa・s)				250	510	340	250
	25℃/5.0rpm (Pa・s)				240	260	320	243
	80℃/1.0rpm (Pa・s)				350	測定限界	380	270
	パラレルプレート法による80℃の粘度 (Pa・s)				8.00E+02	9.00E+05	9.00E+02	6.00E+02
	チキソトロピー指数				1.1	5.1	1.1	1.0
評 価	(i) 耐リーク性				×	○	×	×
	(ii) 塗布性				○	×	○	○
	(iii) シール外観				△	×	△	×
	(iv) 接着強度				△	×	×	×

【0348】

実施例III-1～6と比較例III-1～4との比較から、水素結合性官能基量およびエポキシ基量が特定の範囲にある硬化性樹脂を含む本発明の液晶シール剤は、耐リーク性、接着性、塗布性に優れていることが明らかである。特に、各実施例と比較例III-4との比較から、軟化点および分子量が特定の範囲にあるエポキシ樹脂を含む本発明の液晶シール剤は、軟化点および分子量が当該範囲外のエポキシ樹脂を含む液晶シール剤に比べて、耐リーク性、接着性に優れることが明らかである。

【産業上の利用可能性】**【0349】**

本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物は、光を使わないでも加熱のみで速やかにかつ十分に硬化しうる。そのため、本発明の液晶シール用硬化性樹脂組成物を用いて製造された液晶シール剤は硬化性の高さを有することから、耐リーク性に優れ、また液晶汚染が抑制されるため、表示特性が良好な液晶表示パネルを与え得る液晶シール剤として有用である。

【0350】

本出願は、1) 2007年2月20日出願の出願番号JP 2007 - 039938、2) 2007年6月27日出願の出願番号JP 2007 - 169749、3) 2007年1月14日出願の出願番号JP 2007 - 295925に基づく優先権を主張する。当該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。

フロントページの続き

- (72)発明者 五味 俊一
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 大塚 裕明
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 宮脇 孝久
東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 三井化学株式会社内

審査官 右田 昌士

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 8 0 0 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 2 3 5 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 8 8 2 2 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 0 8 8 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 1 2 6 2 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 3 0 4 8 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 2 0 2 1 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 3 0 8 8 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 6 3 9 8 7 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 2 3 4 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G02F 1/1339
C08F 2/44
C08L 33/14
C09J 4/00
C09J 11/06
C09J 133/14
C09J 163/10
C09K 3/10

专利名称(译)	用于液晶密封的可固化树脂组合物和使用其的液晶显示板的制造方法		
公开(公告)号	JP5060544B2	公开(公告)日	2012-10-31
申请号	JP2009500087	申请日	2008-02-19
[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		
当前申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
[标]发明人	水田康司 中村健一 五味俊一 大塚裕明 宫脇孝久		
发明人	水田 康司 中村 健一 五味 俊一 大塚 裕明 宫脇 孝久		
IPC分类号	G02F1/1339 C08L33/14 C08F2/44		
CPC分类号	C09J133/068 C08G59/3209 C08G2190/00 C08L33/062 C08L33/068 C08L33/08 C08L2666/04 C09J163/00 G02F1/1341 G02F2202/025		
FI分类号	G02F1/1339.505 C08L33/14 C08F2/44.C		
优先权	2007039938 2007-02-20 JP 2007169749 2007-06-27 JP 2007295925 2007-11-14 JP		
其他公开文献	JPWO2008102550A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种用于液晶密封的可固化树脂组合物，它可以是液晶密封剂。用于液晶密封的可固化树脂组合物包含在一个分子中具有丙烯酸树脂和/或一个或多个环氧基和(甲基)丙烯酸基的(甲基)丙烯酸改性环氧树脂，热自由基聚合引发剂，和使用E型粘度计测量的25°C和1.0rpm下的粘度为50至500Pa·s，80°C下粘度和1.0rpm下的粘度大于500Pa·s。由于这种用于液晶密封的可固化树脂组合物具有高固化速率，因此可以抑制液晶渗漏和液晶污染。因此，当使用由用于液晶密封的可固化树脂组合物组成的液晶密封剂时，可以在保持高生产率的同时制造高质量的液晶显示板。

