

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/186127 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064719
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 18 日(18.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-102904 2015 年 5 月 20 日(20.05.2015) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小林 洋(KOBAYASHI, Hiroshi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SEALANT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, VERTICAL CONDUCTION MATERIAL, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a sealant for a liquid crystal display element, the sealant having excellent storage stability and being capable of suppressing penetration of liquid crystal into the sealant and suppressing contamination of the liquid crystal by the sealant. The purpose of the present invention is also to provide a vertical conduction material and a liquid crystal display element manufactured using the sealant for a liquid crystal display element. The present invention is a sealant for a liquid crystal display element, containing a curable resin, a thermal radical polymerization initiator, and a thermosetting agent, the thermosetting agent containing an amine adduct curing agent which is particulate at 25°C.

(57) 要約: 本発明は、保存安定性に優れ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子を提供することを目的とする。本発明は、硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤とを含有し、前記熱硬化剤は、25℃で粒子状のアミンアダクト系硬化剤を含有する液晶表示素子用シール剤である。



WO 2016/186127 A1

明 細 書

発明の名称：

液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、保存安定性に優れ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤に関する。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示セル等の液晶表示素子の製造方法としては、タクトタイム短縮、使用液晶量の最適化といった観点から、特許文献 1、特許文献 2 に開示されているような、硬化性樹脂と光重合開始剤と熱硬化剤とを含有する光熱併用硬化型のシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶滴下方式が用いられている。

滴下工法では、まず、2 枚の電極付き基板の一方に、ディスペンスにより長方形のシールパターンを形成する。次いで、シール剤が未硬化の状態で液晶の微小滴を基板のシール枠内に滴下し、真空下で他方の基板を重ね合わせ、シール部に紫外線等の光を照射して仮硬化を行う。その後、加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。現在この滴下工法が液晶表示素子の製造方法の主流となっている。

[0003] ところで、携帯電話、携帯ゲーム機等、各種液晶パネル付きモバイル機器が普及している現代において、機器の小型化は最も求められている課題である。機器の小型化の手法としては、液晶表示部の狭額縁化が挙げられ、例えば、シール部の位置をブラックマトリックス下に配置することが行われている（以下、狭額縁設計ともいう）。

[0004] しかしながら、狭額縁設計ではシール剤がブラックマトリックスの直下に配置されるため、滴下工法を行うと、シール剤を光硬化させる際に照射した光

が遮られ、シール剤の内部に光が到達し難く、従来のシール剤では硬化が不十分となる。このようにシール剤の硬化が不十分となると、未硬化のシール剤成分が液晶中に溶出して液晶汚染を発生させやすくなるという問題があった。

[0005] そこで、シール剤を熱のみによって硬化させることが検討されてきたが、光重合による仮硬化なしでは、加熱した際に液晶が流動し、硬化途中のシール剤部に差し込んでシールパターンの破れ等が発生したり、加熱により粘度が低下したシール剤により液晶が汚染されたりするという問題があった。

特に近年、パネルの狭額縁化につれ、ディスペンスするシール剤の幅も細くなり、貼り合わせた後のシール剤部の断面積が小さくなっている。そのため、シールパターンの破れ等が発生しやすくなっている。

[0006] また、近年では、省エネルギー化や液晶の安定性の観点から、シール剤を低温かつ短時間の加熱で熱硬化させることが望まれている。シール剤を低温かつ短時間の加熱で硬化させるための方法としては、融点の低い熱硬化剤や硬化促進剤を用いることが考えられるが、融点の低い熱硬化剤や硬化促進剤を用いると、シール剤が保存安定性に劣るものとなるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-133794号公報

特許文献2：国際公開第02/092718号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、保存安定性に優れ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子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

[0009] 本発明は、硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤とを含有し、前記熱硬化剤は、25℃で粒子状のアミンダクト系硬化剤を含有する液晶表示素子用シール剤である。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 本発明者は、熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤として25℃で粒子状のアミンダクト系硬化剤とを組み合わせる用いることにより、保存安定性に優れ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明の液晶表示素子用シール剤における、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制する効果は、シール剤を熱のみによって硬化させる場合に特に顕著となる。

また、熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤として25℃で粒子状のアミンダクト系硬化剤とを組み合わせる用いる本発明の液晶表示素子用シール剤は、低温かつ短時間で加熱しても十分に硬化させることができる。

[0011] 本発明の液晶表示素子用シール剤は硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂は、(メタ)アクリル化合物とエポキシ化合物とを含有することが好ましい。

[0012] 上記(メタ)アクリル化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られる(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ(メタ)アクリレート、イソシアネート化合物に水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。なかでも、エポキシ(メタ)アクリレートが好ましい。また、上記(メタ)アクリル化合物は、反応性の高さから分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有するものが好ましい。

なお、本明細書において、上記「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味し、上記「(メタ)アクリル化合物」とは、アクリロイル基

又はメタクリロイル基（以下、「（メタ）アクリロイル基」ともいう）を有する化合物を意味する。また、上記「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記「エポキシ（メタ）アクリレート」とは、エポキシ化合物中の全てのエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させた化合物のことを表す。

[0013] 上記（メタ）アクリル酸エステル化合物のうち単官能のものとしては、例えば、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、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（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、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ビスクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリ

レート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0014] また、上記（メタ）アクリル酸エステル化合物のうち2官能のものとしては、例えば、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、カーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエーテルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジオールジ（メタ）アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0015] また、上記（メタ）アクリル酸エステル化合物のうち3官能以上のものとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピ

レンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ（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、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0016] 上記エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られるもの等が挙げられる。

[0017] 上記エポキシ（メタ）アクリレートを合成するための原料となるエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、2, 2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、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、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

[0018] 上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、j E R 8 2 8 E L、j E R 1 0 0 4（いずれも三菱化学社製）、エピクロン850（DIC社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、j E R 8 0 6、j E R 4 0 0 4（いずれも三菱化学社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールS型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンE X A 1 5 1 4（D I C社製）等が挙げられる。

上記2, 2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、R E - 8 1 0 N M（日本化薬社製）等が挙げられる。

上記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンE X A 7 0 1 5（D I C社製）等が挙げられる。

上記プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、E P - 4 0 0 0 S（A D E K A社製）等が挙げられる。

上記レゾルシノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、E X - 2 0 1（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記ビフェニル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、j E R Y X - 4 0 0 0 H（三菱化学社製）等が挙げられる。

上記スルフィド型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、Y S L V - 5 0 T E（新日鉄住金化学社製）等が挙げられる。

上記ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、Y S L V - 8 0 D E（新日鉄住金化学社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、E P - 4 0 8 8 S（A D E K A社製）等が挙げられる。

上記ナフタレン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンH P 4 0 3 2、エピクロンE X A - 4 7 0 0（いずれもD I C社製）等が挙げられる。

上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンN - 7 7 0（D I C社製）等が挙げられる。

上記オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンN-670-EXPS（DIC社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンHP7200（DIC社製）等が挙げられる。

上記ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、NC-3000P（日本化薬社製）等が挙げられる。

上記ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ESN-165S（新日鉄住金化学社製）等が挙げられる。

上記グリシジルアミン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、JER630（三菱化学社製）、エピクロン430（DIC社製）、TETRAD-X（三菱ガス化学社製）等が挙げられる。

上記アルキルポリオール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ZX-1542（新日鉄住金化学社製）、エピクロン726（DIC社製）、エポライト80MFA（共栄社化学社製）、デナコールEX-611（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記ゴム変性型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YR-450、YR-207（いずれも新日鉄住金化学社製）、エポリードPB（ダイセル社製）等が挙げられる。

上記グリシジルエステル化合物のうち市販されているものとしては、例えば、デナコールEX-147（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記エポキシ化合物のうちその他に市販されているものとしては、例えば、YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR（いずれも新日鉄住金化学社製）、XAC4151（旭化成社製）、JER1031、JER1032（いずれも三菱化学社製）、EXA-7120（DIC社製）、TEPIC（日産化学社製）等が挙げられる。

[0019] 上記エポキシ（メタ）アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、EBECRYL 860、EBECRYL 3200、EBECRYL 3201、EBECRYL 3412、EBECRYL 3600、EBECRYL 3700、EBECRYL 3701、EBECRYL 3702、EBECRYL 3703、EBECRYL 3800、EBECRYL 6040、EBECRYL RDX 63182（いずれもダイセル・オルネクス社製）、EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020（いずれも新中村化学工業社製）、エポキシエステルM-600A、エポキシエステル40EM、エポキシエステル70PA、エポキシエステル200PA、エポキシエステル80MFA、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3002A、エポキシエステル1600A、エポキシエステル3000M、エポキシエステル3000A、エポキシエステル200EA、エポキシエステル400EA（いずれも共栄社化学社製）、デナコールアクリレートDA-141、デナコールアクリレートDA-314、デナコールアクリレートDA-911（いずれもナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

[0020] 上記ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、2つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物1当量に対して水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体2当量を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

[0021] 上記ウレタン（メタ）アクリレートの原料となるイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート（MDI）、水添MDI、ポリメリックMDI、1，5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、

トリス（イソシアネートフェニル）チオフォスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

[0022] また、上記イソシアネート化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリオールと過剰のイソシアネート化合物との反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。

[0023] 上記ウレタン（メタ）アクリレートの原料となる、水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレートや、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ（メタ）アクリレートや、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートや、ビスフェノールA型エポキシアクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0024] 上記ウレタン（メタ）アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、M-1100、M-1200、M-1210、M-1600（いずれも東亜合成社製）、EBECRYL 210、EBECRYL 220、EBECRYL 230、EBECRYL 270、EBECRYL 1290、EBECRYL 2220、EBECRYL 4827、EBECRYL 4842、EBECRYL 4858、EBECRYL 5129、EBECRYL 6700、EBECRYL 8402、EBECRYL 8803、EBECRYL 8804、EBECRYL 8807、EBECRYL 9260（いずれもダイセ

ル・オルネクス社製)、アートレジンUN-330、アートレジンSH-500B、アートレジンUN-1200TPK、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-7100、アートレジンUN-9000A、アートレジンUN-9000H(いずれも根上工業社製)、U-2HA、U-2PHA、U-3HA、U-4HA、U-6H、U-6HA、U-6LPA、U-10H、U-15HA、U-108、U-108A、U-122A、U-122P、U-324A、U-340A、U-340P、U-1084A、U-2061BA、UA-340P、UA-4000、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-5201P、UA-7100、UA-7200、UA-W2A(いずれも新中村化学工業社製)、AH-600、AI-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T(いずれも共栄社化学社製)等が挙げられる。

[0025] 上記エポキシ化合物としては、例えば、上記エポキシ(メタ)アクリレートを合成するための原料となるエポキシ化合物や、部分(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

なお、本明細書において上記部分(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂とは、1分子中にエポキシ基と(メタ)アクリロイル基とをそれぞれ1つ以上有する化合物を意味し、例えば、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物の一部分のエポキシ基を(メタ)アクリル酸と反応させることによって得ることができる。

[0026] 上記部分(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、UVACURE1561(ダイセル・オルネクス社製)等が挙げられる。

[0027] 本発明の液晶表示素子用シール剤が上記(メタ)アクリル化合物と上記エポキシ化合物とを含有する場合、(メタ)アクリロイル基とエポキシ基との比が30:70~95:5になるように上記(メタ)アクリル化合物と上記エポキシ化合物とを配合することが好ましい。(メタ)アクリロイル基の比率

が30%以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が低液晶汚染性により優れるものとなる。(メタ)アクリロイル基の比率が95%以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が接着性により優れるものとなる。

[0028] 上記硬化性樹脂は、液晶汚染を抑える点で、 $-OH$ 基、 $-NH-$ 基、 $-NH_2$ 基等の水素結合性のユニットを有するものが好ましい。

[0029] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、熱ラジカル重合開始剤を含有する。

上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物や有機過酸化物等からなるものが挙げられる。なかでも、液晶汚染を抑制する観点から、アゾ化合物からなる開始剤(以下、「アゾ開始剤」ともいう)が好ましく、高分子アゾ化合物からなる開始剤(以下、「高分子アゾ開始剤」ともいう)がより好ましい。

なお、本明細書において上記「高分子アゾ化合物」とは、アゾ基を有し、熱によって(メタ)アクリロイル基を硬化させることができるラジカルを生成する、数平均分子量が300以上の化合物を意味する。

[0030] 上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量の好ましい下限は1000、好ましい上限は30万である。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量がこの範囲であることにより、液晶への悪影響を防止しつつ、硬化性樹脂へより容易に混合することができる。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量のより好ましい下限は5000、より好ましい上限は10万であり、更に好ましい下限は1万、更に好ましい上限は9万である。

なお、本明細書において、上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。GPCによってポリスチレン換算による数平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、Shodex LF-804(昭和電工社製)等が挙げられる。

[0031] 上記高分子アゾ開始剤としては、例えば、アゾ基を介してポリアルキレンオキサイドやポリジメチルシロキサン等のユニットが複数結合した構造を有す

るものが挙げられる。

上記アゾ基を介してポリアルキレンオキサイド等のユニットが複数結合した構造を有する高分子アゾ開始剤としては、ポリエチレンオキサイド構造を有するものが好ましい。このような高分子アゾ開始剤としては、例えば、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)とポリアルキレングリコールの重縮合物や、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)と末端アミノ基を有するポリジメチルシロキサン重縮合物等が挙げられ、具体的には例えば、VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001(いずれも和光純薬工業社製)等が挙げられる。

また、高分子アゾ開始剤以外のアゾ開始剤の例としては、例えば、V-65、V-501(いずれも和光純薬工業社製)等が挙げられる。

[0032] 上記有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

[0033] 上記熱ラジカル重合開始剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.05重量部、好ましい上限が10重量部である。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、未反応の熱ラジカル重合開始剤による液晶汚染を抑制しつつ、得られる液晶表示素子用シール剤が熱硬化性により優れるものとなる。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0034] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、上記熱ラジカル重合開始剤に加えて、光ラジカル重合開始剤を含有してもよいが、上述したように、本発明の液晶表示素子用シール剤における、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制する効果は、シール剤を熱のみによって硬化させる場合に特に顕著となる。

[0035] 上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ア

セトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル、チオキサントン等が挙げられる。

[0036] 上記光ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE01、ルシリンTPO（いずれもBASF社製）、ベンソインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル（いずれも東京化成工業社製）等が挙げられる。

[0037] 上記光ラジカル重合開始剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が10重量部である。上記光ラジカル重合開始剤の含有量が0.1重量部以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が光硬化性により優れるものとなる。上記光ラジカル重合開始剤の含有量が10重量部以下であることにより、未反応の光ラジカル重合開始剤が多く残ることなく、得られる液晶表示素子用シール剤が耐候性により優れるものとなる。上記光ラジカル重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.2重量部、より好ましい上限は8重量部である。

[0038] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、熱硬化剤を含有する。

上記熱硬化剤は、25℃で粒子状のアミンアダクト系硬化剤を含有する。上記アミンアダクト系硬化剤を含有することにより、シール剤を加熱する際に、上記熱ラジカル重合開始剤が反応を開始するまでの温度においてもシール剤の硬化を進行させることができ、加熱によるシール剤の粘度の低下を抑制することができる。

[0039] 上記アミンアダクト系硬化剤としては、例えば、イミダゾールや1～3級アミン等のアミン系化合物と、アクリロニトリル等の不飽和二重結合を有する化合物やエポキシ化合物等との反応により得られるアダクト体等が挙げられる。

[0040] 上記アミンアダクト系硬化剤の融点の好ましい下限は70℃、好ましい上限は140℃である。上記アミンアダクト系硬化剤の融点がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が優れた保存安定性を維持しつつ、低温硬化性により優れるものとなる。上記アミンアダクト系硬化剤の融点のより好ましい下限は80℃、より好ましい上限は130℃である。

[0041] 上記アミンアダクト系硬化剤のうち市販されているものとしては、例えば、アミキュアPN-23、アミキュアPN-23J、アミキュアPN-H、アミキュアPN-31、アミキュアPN-31J、アミキュアPN-40、アミキュアPN-40J、アミキュアPN-50、アミキュアPN-F、アミキュアMY-24、アミキュアMY-H（いずれも味の素ファインテクノ社製）、P-0505（四国化成社製）、P-200（三菱化学社製）等が挙げられる。

[0042] 上記アミンアダクト系硬化剤の平均粒子径の好ましい上限は3μmである。上記アミンアダクト系硬化剤の平均粒子径が3μm以下であることにより、得られる液晶表示素子のギャップ不良の発生を防止する効果により優れるものとなる。上記アミンアダクト系硬化剤の平均粒子径の好ましい下限は特にないが、実質的な下限は0.1μmである。

なお、市販の平均粒子径が3μmを超えるアミンアダクト系硬化剤を用いる場合、粉碎や分級等の処理を行うことにより、平均粒子径を3μm以下とすることができる。

なお、本明細書において、上記アミンアダクト系硬化剤の平均粒子径及び後述する最大粒子径は、シール剤に配合する前のアミンアダクト系硬化剤について、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定することにより得られる値を意味する。上記レーザー回折式分布測定装置としては、マスターサイザー2000（マルバーン社製）等を用いることができる。

[0043] 上記アミンアダクト系硬化剤の最大粒子径の好ましい上限は5.0μmである。上記アミンアダクト系硬化剤の最大粒子径が5.0μm以下であることにより、得られる液晶表示素子のギャップ不良の発生を防止する効果により

優れるものとなる。上記アミンダクト系硬化剤の最大粒子径のより好ましい上限は4.5 μm である。上記アミンダクト系硬化剤の最大粒子径の好ましい下限は特にないが、実質的な下限は0.1 μm である。

[0044] 上記アミンダクト系硬化剤は、上記レーザー回折式分布測定装置により測定されたアミンダクト系硬化剤の粒度分布のうち、3.0 μm 以下の粒子径の粒子の含有割合が、体積頻度で99%以上であることが好ましい。上記3.0 μm 以下の粒子径の粒子の含有割合が、体積頻度で99%以上であることにより、得られる液晶表示素子のギャップ不良の発生を防止する効果により優れるものとなる。上記3.0 μm 以下の粒子径の粒子の含有割合は、100%であることが最も好ましい。

[0045] 上記アミンダクト系硬化剤の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.05重量部、好ましい上限が40重量部である。上記アミンダクト系硬化剤の含有量が0.05重量部以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の低温硬化性が向上し、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制する効果により優れるものとなる。上記アミンダクト系硬化剤の含有量が40重量部以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が低液晶汚染性により優れるものとなる。上記アミンダクト系硬化剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は30重量部である。

[0046] 上記熱硬化剤は、上記アミンダクト系硬化剤に加えて、その他の熱硬化剤を含有してもよい。

上記その他の熱硬化剤としては、例えば、ヒドラジド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、多価フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。なかでも、ヒドラジド系硬化剤が好適に用いられる。

[0047] 上記ヒドラジド系硬化剤としては、例えば、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチルー5-イソプロピルヒダントイン）、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド等が挙げられ、市販されているものとしては、例えば、アミキュアVDH、

アミキュアUDH（いずれも味の素ファインテクノ社製）、SDH、IDH、ADH（いずれも大塚化学社製）、MDH（日本ファインケム社製）等が挙げられる。

[0048] 上記その他の熱硬化剤の融点の好ましい下限は140℃、好ましい上限は200℃である。上記その他の熱硬化剤の融点がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が熱硬化性及び低液晶汚染性により優れるものとなる。上記その他の熱硬化剤の融点のより好ましい下限は150℃、より好ましい上限は190℃である。

[0049] 上記その他の熱硬化剤を含有する場合、上記その他の熱硬化剤100重量部に対する上記アミンアダクト系硬化剤の含有量の好ましい下限は0.3重量部、好ましい上限は200重量部である。上記その他の熱硬化剤100重量部に対する上記アミンアダクト系硬化剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が優れた保存安定性及び低液晶汚染性を維持しつつ、低温硬化性により優れるものとなる。上記その他の熱硬化剤100重量部に対する上記アミンアダクト系硬化剤の含有量のより好ましい下限は0.5重量部、より好ましい上限は150重量部である。

[0050] 上記その他の熱硬化剤を含有する場合、上記熱硬化剤全体の含有量は、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が1重量部、好ましい上限が50重量部である。上記熱硬化剤全体の含有量が1重量部以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が熱硬化性により優れるものとなる。上記熱硬化剤全体の含有量が50重量部以下であることにより、得られるシール剤の粘度が高くなりすぎず、塗布性により優れるものとなる。上記熱硬化剤全体の含有量のより好ましい上限は30重量部である。

[0051] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、粘度の向上、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善、硬化物の耐湿性の更なる向上等を目的として充填剤を含有してもよい。

[0052] 上記充填剤としては、例えば、タルク、石綿、シリカ、珪藻土、スメクタイト、ベントナイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、モンモ

リロナイト、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスビーズ、窒化珪素、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、セリサイト、活性白土、窒化アルミニウム等の無機充填剤や、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子、コアシェルアクリレート共重合体微粒子等の有機充填剤等が挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記充填剤の含有量の好ましい下限は10重量部、好ましい上限は70重量部である。上記充填剤の含有量がこの範囲であることにより、塗布性等の悪化を抑制しつつ、接着性の向上等の効果により優れるものとなる。上記充填剤の含有量のより好ましい下限は20重量部、より好ましい上限は60重量部である。

[0054] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、シランカップリング剤を含有してもよい。上記シランカップリング剤は、主にシール剤と基板等とを良好に接着するための接着助剤としての役割を有する。

上記シランカップリング剤としては、基板等との接着性を向上させる効果に優れ、硬化性樹脂と化学結合することにより液晶中への硬化性樹脂の流出を抑制することができることから、例えば、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記シランカップリング剤の含有量の好ましい下限は0.1重量部、好ましい上限は20重量部である。上記シランカップリング剤の含有量がこの範囲であることにより、液晶汚染の発生を抑制しつつ、接着性を向上させる効果により優れるものとなる。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい下限は0.5重

量部、より好ましい上限は10重量部である。

[0056] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、遮光剤を含有してもよい。上記遮光剤を含有することにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、遮光シール剤として好適に用いることができる。

[0057] 上記遮光剤としては、例えば、酸化鉄、チタンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、フラーレン、カーボンブラック、樹脂被覆型カーボンブラック等が挙げられる。なかでも、チタンブラックが好ましい。

[0058] 上記チタンブラックは、波長300～800nmの光に対する平均透過率と比較して、紫外線領域付近、特に波長370～450nmの光に対する透過率が高くなる物質である。即ち、上記チタンブラックは、可視光領域の波長の光を十分に遮蔽することで本発明の液晶表示素子用シール剤に遮光性を付与する一方、紫外線領域付近の波長の光は透過させる性質を有する遮光剤である。従って、上記光ラジカル重合開始剤として、上記チタンブラックの透過率の高くなる波長（370～450nm）の光によって反応を開始可能なものを用いることで、本発明の液晶表示素子用シール剤の光硬化性をより増大させることができる。また一方で、本発明の液晶表示素子用シール剤に含有される遮光剤としては、絶縁性の高い物質が好ましく、絶縁性の高い遮光剤としてもチタンブラックが好適である。

上記チタンブラックは、1μmあたりの光学濃度（OD値）が、3以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましい。上記チタンブラックの遮光性は高ければ高いほどよく、上記チタンブラックのOD値に好ましい上限は特にないが、通常は5以下となる。

[0059] 上記チタンブラックは、表面処理されていないものでも十分な効果を発揮するが、表面がカップリング剤等の有機成分で処理されているものや、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の無機成分で被覆されているもの等、表面処理されたチタンブラックを用いることもできる。なかでも、有機成分で処理されているものは、より絶縁性を向上できる点で好ましい。

また、遮光剤として上記チタンブラックを配合した本発明の液晶表示素子用シール剤を用いて製造した液晶表示素子は、十分な遮光性を有するため、光の漏れ出しがなく高いコントラストを有し、優れた画像表示品質を有する液晶表示素子を実現することができる。

[0060] 上記チタンブラックのうち市販されているものとしては、例えば、12S、13M、13M-C、13R-N（いずれも三菱マテリアル社製）、ティラックD（赤穂化成社製）等が挙げられる。

[0061] 上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は $13\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましい上限は $30\text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましい下限は $15\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましい上限は $25\text{ m}^2/\text{g}$ である。

また、上記チタンブラックの体積抵抗の好ましい下限は $0.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましい上限は $3\ \Omega \cdot \text{cm}$ であり、より好ましい下限は $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましい上限は $2.5\ \Omega \cdot \text{cm}$ である。

[0062] 上記遮光剤の一次粒子径は、液晶表示素子の基板間の距離以下であれば特に限定されないが、好ましい下限は 1 nm 、好ましい上限は $5\ \mu\text{m}$ である。上記遮光剤の一次粒子径がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の塗布性等を悪化させることなく遮光性により優れるものとすることができる。上記遮光剤の一次粒子径のより好ましい下限は 5 nm 、より好ましい上限は 200 nm 、更に好ましい下限は 10 nm 、更に好ましい上限は 100 nm である。

なお、上記遮光剤の一次粒子径は、NICOMP 380ZLS（PARTICLE SIZING SYSTEMS社製）を用いて、上記遮光剤を溶媒（水、有機溶媒等）に分散させて測定することができる。

[0063] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記遮光剤の含有量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は80重量部である。上記遮光剤の含有量が5重量部以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が遮光性により優れるものとなる。上記遮光剤の含有量が80重量部以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が、基板に対する密

着性、硬化後の強度、及び、描画性により優れるものとなる。上記遮光剤の含有量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は70重量部であり、更に好ましい下限は30重量部、更に好ましい上限は60重量部である。

[0064] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、更に、必要に応じて、粘度調整の為に反応性希釈剤、パネルギャップ調整の為にポリマービーズ等のスペーサー、3-パークロロフェニル-1,1-ジメチル尿素、イソシアヌルカルボン酸等の硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、その他のカップリング剤等の添加剤を含有してもよい。

[0065] 本発明の液晶表示素子用シール剤を製造する方法としては、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤と、必要に応じて添加する充填剤やシランカップリング剤等の添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

[0066] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、ITO付きガラス基板に0.1gのシール剤を点状に塗布し、該ガラス基板を水平面に対して45度傾けた状態で120℃で5分間加熱した後の塗布位置からのシール剤の移動距離の最大値が20mm以下であることが好ましい。上記移動距離が20mm以下であることにより、加熱時の形状保持性に優れ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を十分に抑制できるものとなる。

ITO付きガラス基板に0.1gのシール剤を点状に塗布し、該ガラス基板を水平面に対して45度傾けた状態で120℃で5分間加熱した後の塗布位置からのシール剤の移動距離の最大値が20mm以下である液晶表示素子用シール剤もまた、本発明の1つである。

[0067] 本発明の液晶表示素子用シール剤に導電性微粒子を配合することにより、上下導通材料を製造することができる。このような本発明の液晶表示素子用シール剤と導電性微粒子とを含有する上下導通材料もまた、本発明の1つである。

[0068] 上記導電性微粒子としては、例えば、金属ボール、樹脂微粒子の表面に導電金属層を形成したもの等を用いることができる。なかでも、樹脂微粒子の表面に導電金属層を形成したものは、樹脂微粒子の優れた弾性により、透明基板等を損傷することなく導電接続が可能であることから好適である。

[0069] 本発明の液晶表示素子用シール剤又は本発明の上下導通材料を有する液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

本発明の液晶表示素子を製造する方法としては、液晶滴下工法が好適に用いられ、具体的には例えば、ITO薄膜等の電極を有する2枚の透明基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により枠状のシールパターンを形成する工程、液晶の微小滴をシールパターンの枠内全面に滴下塗布し、真空下で他方の基板を重ね合わせる工程、及び、加熱してシール剤を硬化させる工程を有する方法等が挙げられる。また、加熱してシール剤を硬化させる工程の前に、光照射によりシール剤を仮硬化させる工程を行ってもよい。

発明の効果

[0070] 本発明によれば、保存安定性に優れ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶表示素子用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0071] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0072] (実施例1～14、比較例1～6)

表1、2に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）を用いて混合した後、更に3本ロールを用いて混合することにより実施例1～14、比較例1～6の各液晶表示素子用シール剤を調製した。

なお、アミンアダクト系硬化剤として用いた表中の「PN-23J」及び「

「PN-40J」は、25℃で粒子状であり、粉碎及び分級処理を行うことにより、平均粒子径を、「PN-23J」は $1.2\mu\text{m}$ 、「PN-40J」は $1.1\mu\text{m}$ としたものを用いた。

[0073] <評価>

実施例及び比較例で得られた各液晶表示素子用シール剤について以下の評価を行った。結果を表1、2に示した。

[0074] (保存安定性)

実施例及び比較例で得られた各液晶表示素子用シール剤について、製造直後の初期粘度と、25℃で3日間保管したときの粘度とを測定し、(25℃、3日間保管後の粘度) / (初期粘度) を粘度変化率とし、粘度変化率が1.5未満であったものを「○」、1.5以上であったものを「×」として保存安定性を評価した。

なお、シール剤の粘度は、E型粘度計(BROOKFIELD社製、「DV-III」)を用い、25℃において回転速度1.0rpmの条件で測定した。

[0075] (形状保持性)

実施例及び比較例で得られた各液晶表示素子用シール剤0.1gをITO付きガラス基板に点状に塗布し、該ガラス基板を水平面に対して45度傾けた状態で120℃のオーブンに投入し、5分間加熱した後のガラス基板を観察し、塗布位置からのシール剤の移動距離を測定した。塗布位置からのシール剤の移動距離の最大値が20mm以下であった場合を「○」、20mmを超えた場合を「×」として形状保持性を評価した。

[0076] (硬化特性)

実施例及び比較例で得られた各液晶表示素子用シール剤100重量部に対して平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のスペーサー粒子(積水化学工業社製、「ミクロパールSP-2050」)1重量部を遊星式攪拌装置によって均一に分散させ、得られたシール剤をITO付きガラス基板に塗布して貼り合わせてからシール剤を十分に押し潰し、120℃又は110℃のオーブンに投入した。

その後、カッターを用いて基板を剥がし、顕微IR法によってシール剤のスペクトルを測定し、それぞれのスペクトルからシール剤中のアクリロイル基の転化率とエポキシ基の転化率とを以下の方法により求めた。即ち、 $815 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ のピーク面積をアクリロイル基のピーク面積、 $920 \sim 910 \text{ cm}^{-1}$ のピーク面積をエポキシ基のピーク面積とし、 $845 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ のピーク面積をリファレンスピーク面積として、下記式によりアクリロイル基の転化率とエポキシ基の転化率を算出し、その平均値が80%以上であったものを「○」、80%未満であったものを「×」として遮光部硬化性を評価した。

アクリロイル基の転化率 = $\{1 - (\text{紫外線照射後のアクリロイル基のピーク面積} / \text{紫外線照射後のリファレンスピーク面積}) / (\text{紫外線照射前のアクリロイル基のピーク面積} / \text{紫外線照射前のリファレンスピーク面積})\} \times 100$

エポキシ基の転化率 = $\{1 - (\text{紫外線照射後のエポキシ基のピーク面積} / \text{紫外線照射後のリファレンスピーク面積}) / (\text{紫外線照射前のエポキシ基のピーク面積} / \text{紫外線照射前のリファレンスピーク面積})\} \times 100$

[0077] (差し込み防止性)

実施例及び比較例で得られた各液晶表示素子用シール剤100重量部に対して平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ のスペーサー粒子（積水化学工業社製、「ミクロパールSP-2050」）1重量部を遊星式攪拌装置によって均一に分散させ、得られたシール剤をディスペンス用のシリンジ（武蔵エンジニアリング社製、「PSY-10E」）に充填し、脱泡処理を行ってから、ディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、「SHOTMASTER300」）にて、2枚のラビング済み配向膜及びITO付きガラス基板の一方に、線幅が1mmの枠状になるようにしてシール剤を塗布した。続いて、液晶滴下装置にてTN液晶（チッソ社製、「JC-5001LA」）の微小滴をシール剤の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方のガラス基板を貼り合わせ、セルを得た。得られたセルを 120°C で1時間加熱してシール剤を熱硬化させ、液晶表示

素子（セルギャップ $5\mu\text{m}$ ）を得た。実施例8～14及び比較例4～6で得られた各液晶表示素子用シール剤を用いたものについては、 120°C で1時間加熱してシール剤を熱硬化させる前に、メタルハライドランプを用いて $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を30秒照射してシール剤を仮硬化させた。

得られた各液晶表示素子について、シール部の形状観察を行った。その結果、内部の液晶によりシール部の形状が乱されていなかったものを「○」、シールパターンの形状が僅かに乱されていたものを「△」、シール部の形状がかなり乱されていたものを「×」として差し込み防止性を評価した。

[0078] （液晶表示素子の表示性能）

上記「（差し込み防止性）」にて得られた液晶表示素子を、AC3.5Vの電圧駆動をさせ、表示むら（色むら）の有無を目視で観察した。液晶表示素子の周辺部に表示むらが全く見られなかった場合を「◎」、少し薄い表示むらが見えた場合を「○」、はっきりとした濃い表示むらがあった場合を「△」、はっきりとした濃い表示むらが周辺部のみではなく、中央部まで広がっていた場合を「×」として液晶表示素子の表示性能を評価した。

なお、評価が「◎」、「○」の液晶表示素子は実用に全く問題のないレベルである。

[0079]

[表1]

		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
組成 (重量部)	硬化性樹脂	ビスフェノールA型エポキシアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3700」)														
		ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DIC社製、「エビクロン850」)														
	熱ラジカル 重合開始剤	高分子アゾ開始剤 (和光純薬工業社製、「VPE-0201」) 有機過酸化物系開始剤 (日油社製、「パーロイルL」)														
		光ラジカル 重合開始剤	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASF社製、「IRGACURE184」)													
	熱硬化剤		アミン アダクト系 硬化剤	PN-23J (味の素ファインテックノ社製、融点90℃~110℃)												
		PN-40J (味の素ファインテックノ社製、融点100℃~125℃)														
		その他	セバシン酸ジヒドランブ (大塚化学社製、「SDH」、融点186℃)													
			イミダゾール系硬化剤 (四国化成社製、「2MA-OK」)													
	充填剤	シリカ (アドマテックス社製、「アドマファインSO-C2」)														
	評価	保存安定性														
形状保持性																
硬化特性		120℃														
		110℃														
差し込み防止性																
液晶表示素子の表示性能		◎	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	

[0080] [表2]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	
組成 (重量部)	硬化性樹脂	ビスフェノールA型エポキシアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3700」)						
		ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DIC社製、「エピクロン850」)						
	熱ラジカル 重合開始剤	高分子アゾ開始剤 (和光純薬工業社製、「VPE-0201」)						
		有機過酸化物系開始剤 (日油社製、「パーロイル」)						
	光ラジカル 重合開始剤	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASF社製、「IRGACURE184」)						
		アミン アダクト系 硬化剤	PN-23J (味の素ファインテクノ社製、融点90℃～110℃)					3
			PN-40J (味の素ファインテクノ社製、融点100℃～125℃)					—
	熱硬化剤	その他	セバシン酸ジヒドラジド (大塚化学社製、「SDH」、融点186℃)					20
			イミダゾール系硬化剤 (四国化成社製、「2MA-OK」)					—
	充填剤	シリカ (アドマテックス社製、「アドマファインSO-C2」)						20
評価	保存安定性						○	
	形状保持性						×	
	硬化特性	120℃						×
		110℃						×
	差し込み防止性						×	
	液晶表示素子の表示性能						×	

産業上の利用可能性

[0081] 本発明によれば、保存安定性に優れ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶表示素子用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤とを含有し、前記熱硬化剤は、25℃で粒子状のアミンアダクト系硬化剤を含有することを特徴とする液晶表示素子用シール剤。
- [請求項2] アミンアダクト系硬化剤は、平均粒子径が3 μm以下であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項3] アミンアダクト系硬化剤は、融点が70℃～140℃であることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項4] 熱硬化剤として、更に、ヒドラジド系硬化剤を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項5] 熱ラジカル重合開始剤は、アゾ開始剤であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項6] ITO付きガラス基板に0.1gのシール剤を点状に塗布し、該ガラス基板を水平面に対して45度傾けた状態で120℃で5分間加熱した後の塗布位置からのシール剤の移動距離の最大値が20mm以下であることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。
- [請求項7] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の液晶表示素子用シール剤と、導電性微粒子とを含有することを特徴とする上下導通材料。
- [請求項8] 請求項1、2、3、4、5若しくは6記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項7記載の上下導通材料を有することを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1339, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 10-003084 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 January 1998 (06.01.1998), paragraphs [0002], [0014] to [0022] (Family: none)	1, 3-4, 6, 8 2, 7 5
Y A	WO 2006/016507 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), paragraphs [0024] to [0025], [0040] & US 2008/0274305 A1 paragraphs [0034] to [0035], [0053] & EP 1780587 A1 & KR 10-2007-0054190 A & CN 101002137 A & TW I367377 B	2 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 July 2016 (08.07.16)

Date of mailing of the international search report
19 July 2016 (19.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/199853 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 December 2014 (18.12.2014), claims 1, 6 to 7 & CN 105283803 A & TW 201506137 A & KR 10-2016-0018480 A	7 5
A	WO 2008/102550 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0272] to [0280]; table 6 & CN 101617267 A & KR 10-2009-0112710 A & HK 1136357 A & TW 200900816 A	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/1339, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 10-003084 A（住友ベークライト株式会社）1998.01.06, 段落 [0002], [0014] - [0022] (ファミリーなし)	1, 3-4, 6, 8 2, 7 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

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）

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2006/016507 A1 (日本化薬株式会社) 2006. 02. 16, 段落 [0024] – [0025], [0040] & US 2008/0274305 A1, 段落 [0034] – [0035], [0053] & EP 1780587 A1 & KR 10-2007-0054190 A & CN 101002137 A & TW I367377 B	2 5
Y A	WO 2014/199853 A1 (積水化学工業株式会社) 2014. 12. 18, 請求項 1, 6 – 7 & CN 105283803 A & TW 201506137 A & KR 10-2016-0018480 A	7 5
A	WO 2008/102550 A1 (三井化学株式会社) 2008. 08. 28, 段落 [0272] – [0280], [表6] & CN 101617267 A & KR 10-2009-0112710 A & HK 1136357 A & TW 200900816 A	5