

(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
2017年7月13日(13.07.2017)

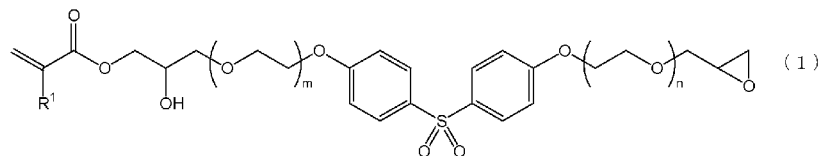


(10) 国際公開番号
WO 2017/119406 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C08F 220/32* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/000004
- (22) 国際出願日: 2017年1月4日(04.01.2017)
- (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 2016-001915 2016年1月7日(07.01.2016) 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: 寺口 祐美子(TERAGUCHI, Yumiko); 〒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36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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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: A purpose of the present invention is to provide a sealant for a liquid crystal display element, said sealant demonstrating superior coating properties, moisture permeation prevention, and adhesion, as well as being able to minimize liquid crystal contamination. Another purpose of the present invention is to provide a vertical conduction material and a liquid crystal display element that are obtained using said sealant for a liquid crystal display element. This sealant for a liquid crystal display element includes a curable resin as well as a radical polymerization initiator and/or a thermal curing agent, wherein the curable resin includes a compound expressed in formula (1), and the content of the compound expressed in formula (1) within the sealant for a liquid crystal display element is greater than or equal to 1 wt% and less than 30 wt%. In formula (1), R¹ is hydrogen or a methyl group, and m and n are each 0-6.

(57) 要約: 本発明は、塗布性、透湿防止性、及び、接着性に優れ、かつ、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な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、ラジカル重合開始剤及び／又は熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、前記硬化性樹脂は、下記式(1)で表される化合物を含有し、液晶表示素子用シール剤中における前記式(1)で表される化合物の含有量が1重量%以上30重量%未満である液晶表示素子用シール剤である。式(1)中、R¹は、水素又はメチル基であり、m及びnは、それぞれ0~6である。



WO 2017/119406 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、塗布性、透湿防止性、及び、接着性に優れ、かつ、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な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。

[0003] 滴下工法では、まず、2 枚の電極付き透明基板の一方に、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透明基板の枠内全面に滴下し、すぐに他方の透明基板を重ね合わせ、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。基板の貼り合わせを減圧下で行うことで極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができ、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。

[0004] 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、装置の小型化は最も求められている課題である。装置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）。

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、シール剤の内部まで光が到達せず硬化が不十分となるという問題

があった。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、溶出したシール剤成分による硬化反応が液晶中において進行することで液晶汚染が発生するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 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

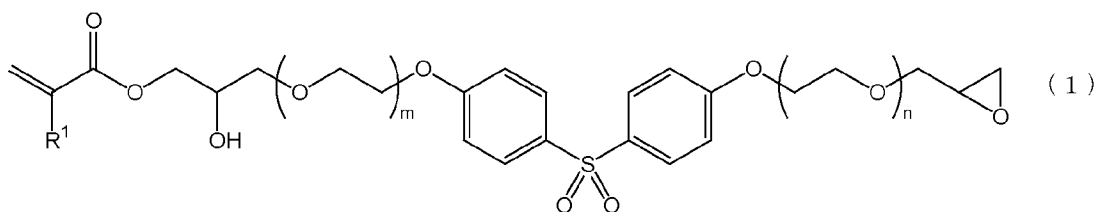
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、塗布性、透湿防止性、及び、接着性に優れ、かつ、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な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

[0007] 本発明は、硬化性樹脂と、ラジカル重合開始剤及び／又は熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、上記硬化性樹脂は、下記式（1）で表される化合物を含有し、液晶表示素子用シール剤中における上記式（1）で表される化合物の含有量が1重量%以上30重量%未満である液晶表示素子用シール剤である。

[0008] [化1]



[0009] 式（1）中、R¹は、水素又はメチル基であり、m及びnは、それぞれ0～6である。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 本発明者は、硬化性樹脂として、接着性に優れ、かつ、液晶汚染性の低いビスフェノールS型エポキシ樹脂を配合することを検討した。しかしながら、ビスフェノールS型エポキシ樹脂を用いた場合でも、液晶汚染を抑制する効果が充分でなかったり、得られる液晶表示素子用シール剤が塗布性や透湿防止性に劣るものとなったりするという問題があった。

そこで本発明者らは、ビスフェノールS型構造を有する特定の化合物を特定量配合することにより、塗布性、透湿防止性、及び、接着性に優れ、かつ、液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[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、上記式(1)で表される化合物を含有する。上記式(1)で表される化合物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、接着性及び液晶汚染を抑制する効果に優れるものとなる。

[0012] 上記式(1)中、 m 及び n は、それぞれ0～6である。上記 m 及び n は、それぞれ1～6であることが好ましく、それぞれ1～3であることがより好ましい。

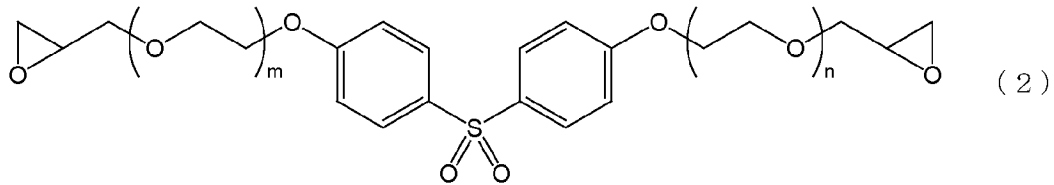
なお、上記式(1)及び後述する式(2)における m 及び n の値は、平均値である。また、 m や n が0である場合とは、 m や n が付されたエチレンオキサイド構造部分が結合手となることを意味する。

[0013] 上記式(1)で表される化合物を製造する方法としては、例えば、ビスフェノールS又はエチレンオキサイド付加ビスフェノールSとエピクロルヒドリンとを反応させることにより、下記式(2)で表される化合物を製造し、得られた式(2)で表される化合物の一方のエポキシ基を(メタ)アクリル酸と反応させる方法等が挙げられる。

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する。

[0014]

[化2]



[0015] 式(2)中、m及びnは、それぞれ0～6である。

[0016] 本発明の液晶表示素子用シール剤中における上記式(1)で表される化合物の含有量は、1重量%以上30重量%未満である。上記式(1)で表される化合物の含有量が1重量%未満であると、得られる液晶表示素子用シール剤が接着性に劣るものとなり易くなる。上記式(1)で表される化合物の含有量が30重量%以上であると、得られる表示素子用封止剤が塗布性や透湿防止性に劣るものとなる。上記式(1)で表される化合物の含有量の好ましい下限は5重量%、好ましい上限は25重量%、より好ましい下限は10重量%、より好ましい上限は20重量%、更に好ましい上限は15重量%である。

[0017] 上記硬化性樹脂は、上記式(1)で表される化合物に加えて、その他の硬化性樹脂を含有することが好ましい。

上記その他の硬化性樹脂としては、例えば、上記式(1)で表される化合物以外の、(メタ)アクリル化合物やエポキシ化合物等が挙げられる。なかでも、上記(メタ)アクリル化合物として後述するエポキシ(メタ)アクリレートを含むことが好ましく、レゾルシノール型エポキシ(メタ)アクリレートを含むことがより好ましい。

なお、本明細書において上記「(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、「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。

[0018] 上記その他の硬化性樹脂である(メタ)アクリル化合物としては、例えば、(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、(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、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、上述したように、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。

[0019] 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。

[0020] 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E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。なかでも、レゾルシノール型エポキシ樹脂が好ましい。

[0021] 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850CRP（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E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、R710（プリンテック社製）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EXA1514（DIC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、RE-810NM（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EXA7015（DIC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、EP-4000S（ADEKA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、EX-201（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、JER YX-4000H（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、YSLV-50TE（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、YSLV-80DE（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、EP-4088S（ADEKA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HP4032、エピクロンEXA-4700（いずれもDIC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-770（DIC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。

[0022] 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 3708、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。

[0023] 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、1H, 1H, 5H-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。

[0024] 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ジ(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。

[0025] 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、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。

[0026] 上記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、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。

[0027] 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、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XD I)、水添XD I、リジ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。

[0028] また、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、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。

[0029] 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 (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。

[0030] 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、E

BECRYL 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。

[0031] 上記その他の硬化性樹脂である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、式（1）で表される化合物以外の部分（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、2つ以上の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。

[0032] 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、UVACURE 1561（ダイセル・オルネクス社製）等が挙げられる。

[0033] 上記その他の硬化性樹脂を含有する場合、硬化性樹脂全体100重量部中に

おける上記式（１）で表される化合物の含有量の好ましい下限は５重量部、好ましい上限は２５重量部である。上記式（１）で表される化合物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、塗布性、接着性、透湿防止性、及び、液晶汚染を抑制する効果により優れるものとなる。上記式（１）で表される化合物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２０重量部である。

[0034] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化性樹脂中の（メタ）アクリロイル基とエポキシ基との含有割合をモル比で５０：５０～９５：５とすることが好ましい。

[0035] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、ラジカル重合開始剤及び／又は熱硬化剤を含有する。

[0036] 上記ラジカル重合開始剤としては、光照射によりラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤や、加熱によりラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

[0037] 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、チオキサントン系化合物等が挙げられる。

[0038] 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）、NCI-930（ADEKA社製）、SPEEDCURE EMK（日本シーベルヘグナー社製）、ベンゾ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。

[0039] 上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等からなるものが挙げられる。なかでも、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）が好ましい。

なお、本明細書において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。

[0040] 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、液晶汚染を抑制しつつ、硬化性樹脂と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。

[0041] 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の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、高分子ではないアゾ化合物の例としては、V-65、V-501（いずれも和光純薬工業社製）等が挙げられる。

- [0042] 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。
- [0043] 上記ラジカル重合開始剤の含有量は、硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.01 重量部、好ましい上限が 10 重量部である。上記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、得られる液晶表示素子用シール剤が液晶汚染を抑制しつつ、保存安定性や硬化性により優れるものとなる。上記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。
- [0044] 上記熱硬化剤としては、例えば、有機酸ヒドラジド、イミダゾール誘導体、アミン化合物、多価フェノール系化合物、酸無水物等が挙げられる。なかでも、有機酸ヒドラジドが好適に用いられる。
- [0045] 上記有機酸ヒドラジドとしては、例えば、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る。
- 上記有機酸ヒドラジドのうち市販されているものとしては、例えば、SDH、ADH（いずれも大塚化学社製）、アミキュアVDH、アミキュアVDH-J、アミキュアUDH、アミキュアUDH-J（いずれも味の素ファインテクノ社製）等が挙げられる。
- [0046] 上記熱硬化剤の含有量は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 1 重量部、好ましい上限が 50 重量部である。上記熱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の塗布性等を悪化させることなく、より熱硬化性に優れるものとすることができる。上記熱硬化剤の含有量のより好ましい上限は 30 重量部である。
- [0047] 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、硬化物の透湿防止性の向上等を目的として充填剤を含有することが好ましい。

- [0048] 上記充填剤としては、例えば、シリカ、タルク、ガラスビーズ、石綿、石膏、珪藻土、スメクタイト、ベントナイト、モンモリロナイト、セリサイト、活性白土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化珪素、硫酸バリウム、珪酸カルシ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等の有機充填剤が挙げられる。
- [0049] 本発明の液晶表示素子用シール剤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%、好ましい上限は70重量%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、塗布性等を悪化させることなく、接着性の改善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%、より好ましい上限は60重量%である。
- [0050] 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することが好ましい。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。
- [0051] 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、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。
- [0052] 本発明の液晶表示素子用シール剤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%、好ましい上限は10重量%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0.3重量%、より好ましい上限は5重量%である。
- [0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。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。

[0056] 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含有する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。

[0057] 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、14M-C（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。

[0058] 上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は13m²/g、好ましい上限は30m²/gであり、より好ましい下限は15m²/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。

[0059] 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 5000 nm 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。

[0060] 本発明の液晶表示素子用シール剤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%、好ましい上限は 80 重量%である。上記遮光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の基板に対する密着性や硬化後の強度や描画性を低下させることなくより優れた遮光性を発揮することができる。上記遮光剤の含有量のより好ましい下限は 10 重量%、より好ましい上限は 70 重量%であり、更に好ましい下限は 30 重量%、更に好ましい上限は 60 重量%である。

[0061] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、更に、必要に応じて、応力緩和剤、反応性希釈剤、揺変剤、スペーサー、硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、その他添加剤等を含有してもよい。

[0062] 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、重合開始剤及び／又は熱硬化剤と、必要に応じて添加する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。

- [0063] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、E型粘度計を用いて25℃、1rpmの条件で測定した粘度の好ましい下限が5万mPa・s、好ましい上限が70万mPa・sである。上記粘度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塗布性に優れるものとなる。上記粘度のより好ましい下限は10万mPa・s、より好ましい上限は50万mPa・sである。なお、上記E型粘度計としては、例えば、5XHBDV-III+CP（ブルックフィールド社製、ローターNo. CP-51）等を用いることができる。
- [0064] 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。
- [0065] 上記導電性微粒子としては、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。
- [0066] 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用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。
- [0067] 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る。具体的には例えば、ITO薄膜等の電極付きのガラス基板やポリエチレンテレフタレート基板等の2枚の基板の一方に、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塗布して枠状のシールパターンを形成する工程、本発明の液晶表示素子用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パターンの枠内に滴下塗布し、真空下で別の基板を重ね合わせる工程、及び、本発明の液晶表示素子用シール剤のシールパターン部分に紫外線等の光を照射してシール剤を仮硬化させる工程、及び、仮硬化させたシール剤を加熱して本硬化させる工程を有する方法

等が挙げられる。

発明の効果

[0068] 本発明によれば、塗布性、透湿防止性、及び、接着性に優れ、かつ、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な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

[0069] 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。

[0070] (式(1)で表される化合物(R^1 がH、 $m=n=0$)の作製)

ビスフェノールSジグリシジルエーテル1000重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、及び、アクリル酸200重量部を、空気を送り込みながら90℃で5時間還流撹拌して反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、「シリチンV85」)10重量部が充填されたカラムで濾過し、式(1)で表される化合物(R^1 がH、 $m=n=0$)を得た。なお、得られた化合物が式(1)で表される化合物(R^1 がH、 $m=n=0$)であることは、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 、及び、IRにより確認した。

[0071] (式(1)で表される化合物(R^1 がH、 $m=n=1$ (平均値))の作製)

温度計、滴下ロート、冷却管、及び、撹拌器を取り付けたフラスコに4,4'-ビス(2-ヒドロキシエチルオキシ)ジフェニルスルホン169重量部、エピクロルヒドリン370重量部、ジメチルスルホキシド185重量部、及び、テトラメチルアンモニウムクロライド5重量部を加えて撹拌下で溶解し、50℃まで昇温した。次いで、フレーク状の水酸化ナトリウム60重量部を100分かけて分割添加した後、更に50℃で3時間、後反応を行った。反応終了後、水400重量部を加えて水洗を行い、ロータリーエバポレーターを用いて、130℃、減圧下にて、油層から過剰のエピクロルヒドリン

等を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン450重量部を加えて溶解し、70℃まで昇温した。攪拌下で30%の水酸化ナトリウム水溶液10重量部を加え、1時間反応を行った後、水洗を3回行い、ロータリーエバポレーターを用いて、180℃、減圧下にて、メチルイソブチルケトンを留去した。得られた反応物1100重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、及び、アクリル酸200重量部を、空気を送り込みながら90℃で5時間還流攪拌して反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物（ホフマンミネラル社製、「シリチンV85」）10重量部が充填されたカラムで濾過し、式（1）で表される化合物（R¹がH、m=n=1（平均値））を得た。なお、得られた化合物が式（1）で表される化合物（R¹がH、m=n=1（平均値））であることは、¹H-NMR、¹³C-NMR、及び、IRにより確認した。

[0072]（実施例1～7、及び、比較例1～4）

表1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1～7、及び、比較例1～4の液晶表示素子用シール剤を調製した。

[0073] <評価>

実施例及び比較例で得られた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に示した。

[0074]（塗布性）

ディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、「SHOTMASTER300」）を用いて、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をガラス基板上に塗布した。ディスペンサノズルを400μm、ノズルギャップを30μm、塗出圧を300kPaに固定して塗布したとき、かすれやダレがなく塗布できた場合を「◎」、わずかにかすれやダレが生じた場合を「○」、塗布切れはないが大きなかすれやダレが生じた場合を「△」、塗布切

れが生じたり、全く塗布できなかつたりした場合を「×」として塗布性を評価した。

[0075] (接着性)

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、極微量をコーニングガラス1737(20mm×50mm×厚さ0.7mm)の中央部に取り、同型のガラスをその上に重ね合わせて液晶表示素子用シール剤を押し広げ、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秒照射した後、 120°C で1時間加熱してシール剤を硬化させ、接着試験片を得た。

得られた接着試験片について、テンションゲージを用いて接着強度を測定した。得られた測定値(kgf)をシール塗布断面積(cm^2)で除した値が、 $35\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上であった場合を「◎」、 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $35\text{kgf}/\text{cm}^2$ 未満であった場合を「○」、 $25\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 未満であった場合を「△」、 $25\text{kgf}/\text{cm}^2$ 未満であった場合を「×」として接着性を評価した。

[0076] (透湿防止性)

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を、平滑な離型フィルム状にコーターで厚さ $200\sim 300\mu\text{m}$ に塗行した後、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秒照射した後、 120°C で1時間加熱することによって透湿度測定用硬化フィルムを得た。

JIS Z 0208の防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)に準じた方法で透湿度試験用カップを作製し、得られた透湿度測定用硬化フィルムを取り付け、温度 80°C 湿度90%RHの恒温恒湿オーブンに投入して透湿度を測定した。得られた透湿度の値が $60\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 未満であった場合を「◎」、 $60\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 以上 $100\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 未満であった場合を「○」、 $100\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 以上 $120\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$

未満であった場合を「△」、 $120\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以上であった場合を「×」として透湿防止性を評価した。

[0077] (液晶表示素子の表示性能 (低液晶汚染性))

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 $5\text{ }\mu\text{m}$ 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ITO薄膜付きの透明電極基板の一方にシール剤を棒状に塗布した。続いて、TN液晶 (チッソ社製、「JC-5001LA」) の微小滴を液晶滴下装置にてシール剤の棒内に滴下塗布し、他方の透明電極基板を、真空貼り合わせ装置にて 5 Pa の真空下にて貼り合わせ、セルを得た。得られたセルに、メタルハライドランプを用いて 100 mW/cm^2 の紫外線を30秒照射した後、 120°C で1時間加熱してシール剤を硬化させ、液晶表示素子を得た。

得られた液晶表示素子について、シール部周辺の液晶 (特にコーナー部) に生じる表示むらを目視にて観察し、表示むらが確認されなかった場合を「◎」、わずかな表示むらが確認された場合を「○」、はっきりと表示むらが確認された場合を「△」、酷い表示むらが確認された場合を「×」として液晶表示素子の表示性能 (低液晶汚染性) 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。

[0078]

[表1]

		実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4			
組成 (重量部)	硬化性樹脂	式(1)で表される化合物 (R ¹ がH、m=n=0)	15	1	25	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
		式(1)で表される化合物 (R ¹ がH、m=n=1(平均値))	—	—	—	15	1	25	15	—	—	—	—	—	30
		ビスフェノールSジグリシジルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—
		エチレンオキサライド変性ビスフェノールSジグリシジルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—
		レゾルシノール型エポキシアクリレート (ダイセル・オルネクス社製)	45	59	35	45	59	35	45	45	45	30	30	30	30
		2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (BASF社製、「IRGACURE 651」)	1	1	1	1	1	1	0.5	1	1	1	1	1	1
	組成 (重量部)	光ラジカル 重合開始剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		熱ラジカル 重合開始剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		熱硬化剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		充填剤	35	35	35	35	35	35	15	35	35	35	35	35	35
評価	組成 (重量部)	シラン カップリング剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		遮光剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		塗布性	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	×	○	×	△
		接着性	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	評価	透湿防止性	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	△
		液晶表示素子の表示性能(低液晶汚染性)	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	×	×	×	△	△	△

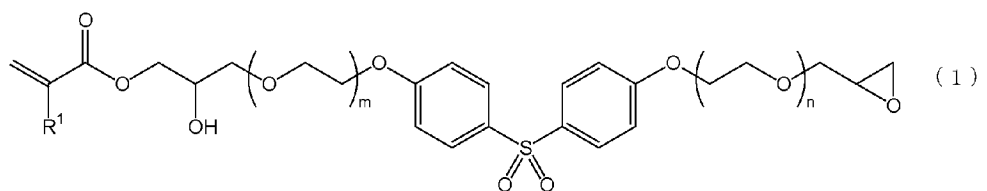
産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、塗布性、透湿防止性、及び、接着性に優れ、かつ、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な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、ラジカル重合開始剤及び／又は熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、
前記硬化性樹脂は、下記式（１）で表される化合物を含有し、
液晶表示素子用シール剤中における前記式（１）で表される化合物の含有量が１重量％以上３０重量％未満であることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

[化1]



式（１）中、 R^1 は、水素又はメチル基であり、 m 及び n は、それぞれ０～６である。

- [請求項2] 硬化性樹脂は、更にエポキシ（メタ）アクリレートを含有す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] 請求項１又は２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4] 請求項１若しくは２記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項３記載の上下導通材料を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F220/32(2006.01)i, C08F290/06(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, C08F2/44, C08F2/48, C08F220/32, C08F290/06, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/040397 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd., Ushio Inc.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0060] to [0086] & TW 201124783 A	1-4

☐ 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
06 March 2017 (06.03.17)

Date of mailing of the international search report
14 March 2017 (14.03.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F220/32(2006.01)i, C08F290/06(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, C08F2/44, C08F2/48, C08F220/32, C08F290/06, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/040397 A1 (積水化学工業株式会社、ウシオ電機株式会社) 2011.04.07, 【0060】～【0086】 & TW 201124783 A	1-4

☐ 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

06.03.2017

国際調査報告の発送日

14.03.2017

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)

廣田 かおり

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

2 L

3812