(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
2018年12月13日(13.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/225754 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/021630

(22) 国際出願日： 2018年6月5日(05.06.2018)

(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 2017-110842 2017年6月5日(05.06.2017) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山脇 大輝 (**YAMAWAKI, Hiroki**); 〒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). 新井 祥人 (**ARAI, Yoshito**); 〒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).

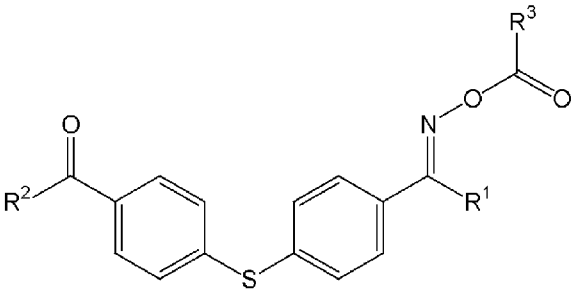
(74) 代理人: 平澤 賢一 (**HIRASAWA, Kenichi**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, JO, JP, KE, KG, KH,

WO 2018/225754 A1

(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



(1)

(57) **Abstract:** A sealant for a liquid crystal display element, containing a curable resin and a photo-radical polymerization initiator containing a compound represented by formula (1), whereby a sealant for a liquid crystal display element is provided that has excellent photocuring properties and low liquid crystal contaminating properties, and a liquid crystal display element and a vertical conduction material using the sealant for a liquid crystal display element are provided. In formula (1), R^1 represents hydrogen, a C1-10 straight-chain or branched-chain alkyl group, or an alicyclic hydrocarbon group, R^2 represents a heteroaryl group, and R^3 represents a C1-6 alkyl group or an aryl group.

(57) 要約：硬化性樹脂と下記式（１）で表される化合物を含有する光ラジカル重合開始剤とを含有する液晶表示素子用シール剤により、光硬化性及び低液晶汚染性に優れる液晶表示素子用シール剤を提供し、また、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。式（１）中、R^1は、水素、炭素数１以上１０以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、脂環式炭化水素基を表し、R^2は、ヘテロアリール基を表し、R^3は、炭素数１以上６以下のアルキル基、又は、アリール基を表す。

［続葉有］

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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

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、光硬化性及び低液晶汚染性に優れ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液晶滴下工法と呼ばれる方式が用いられている。

液晶滴下工法では、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状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。現在この液晶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）。また、液晶表示素子のダメージを低減するため、シール剤を硬化させる際に照射する光の照射量を低くすることや短波長のＵＶ光をカットすることが検討されている。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、液晶滴下工

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てシール剤の内部に光が到達し難く、特に光の照射量を低くした場合、従来のシール剤では硬化が不充分となる。このようにシール剤の硬化が不充分となると、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。

[0004] 液晶汚染を抑制する方法としては、シール剤を充分に硬化させるために光重合開始剤を多量に配合することが考えられる。しかしながら、光重合開始剤を多量に配合した場合、該光重合開始剤自体が液晶汚染の原因となるという問題があった。また、特許文献３には、シール剤に特定の構造を有する高感度の光重合開始剤を配合することが開示されている。しかしながら、特許文献３に開示されているような光重合開始剤を配合した場合でも、充分に液晶汚染を抑制することができないことがあった。

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

特許文献3：国際公開第２０１２／００２０２８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

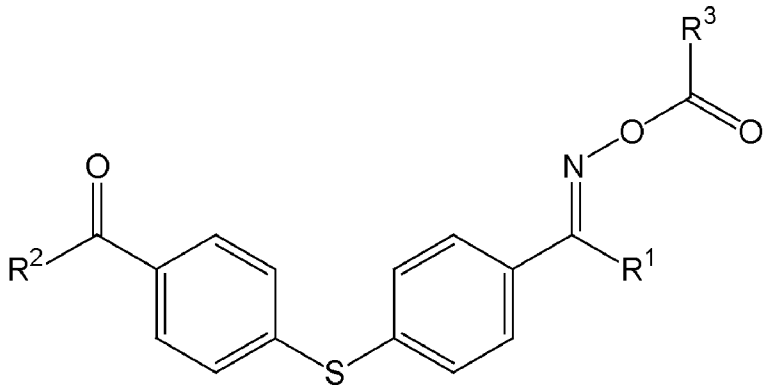
[0006] 本発明は、光硬化性及び低液晶汚染性に優れる液晶表示素子用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、硬化性樹脂と光ラジカル重合開始剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、前記光ラジカル重合開始剤は、下記式（１）で表される化合物を含有する液晶表示素子用シール剤である。

[0008]

[化1]



（１）

[0009] 式（１）中、Ｒ[1]は、水素、炭素数１以上１０以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、脂環式炭化水素基を表し、Ｒ[2]は、ヘテロアリール基を表し、Ｒ[3]は、炭素数１以上６以下のアルキル基、又は、アリール基を表す。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 本発明者らは、驚くべきことに、特定の構造を有する化合物を光ラジカル重合開始剤として配合することにより、光硬化性及び低液晶汚染性に優れ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。

本発明の液晶表示素子用シール剤は、特に、液晶滴下工法により狭額縁設計の液晶表示素子を製造する際に照射する光の照射量を低くした場合でも、上記光ラジカル重合開始剤の含有量を多くすることなく充分に硬化できる。

[0011] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、光ラジカル重合開始剤を含有する。

上記光ラジカル重合開始剤は、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光ラジカル重合開始剤として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、光硬化性及び低液晶汚染性に優れるものとなる。

[0012] 上記式（１）中、Ｒ[1]で表される炭素数１以上１０以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、３－ペ

ンチル基、ｔｅｒ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基等が挙げられる。

上記式（１）中、Ｒ[1]で表される脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。

なかでも、上記Ｒ[1]は、立体障害の観点から炭素数３以上６以下のアルキル基又は脂環式炭化水素基であることが好ましく、イソペンチル基、イソヘキシル基、シクロペンチル基であることがより好ましく、イソペンチル基であることが更に好ましい。

[0013] 上記式（１）中、Ｒ[2]で表されるヘテロアリール基としては、例えば、１－ピロリル基、２－ピロリル基、３－ピロリル基、ピラジニル基、２－ピリジニル基、３－ピリジニル基、４－ピリジニル基、１－インドリル基、２－インドリル基、３－インドリル基、４－インドリル基、５－インドリル基、６－インドリル基、７－インドリル基、１－イソインドリル基、２－イソインドリル基、３－イソインドリル基、４－イソインドリル基、５－イソインドリル基、６－イソインドリル基、７－イソインドリル基、２－フリル基、３－フリル基、２－ベンゾフラニル基、３－ベンゾフラニル基、４－ベンゾフラニル基、５－ベンゾフラニル基、６－ベンゾフラニル基、７－ベンゾフラニル基、１－イソベンゾフラニル基、３－イソベンゾフラニル基、４－イソベンゾフラニル基、５－イソベンゾフラニル基、６－イソベンゾフラニル基、７－イソベンゾフラニル基、キノリル基、３－キノリル基、４－キノリル基、５－キノリル基、６－キノリル基、７－キノリル基、８－キノリル基、１－イソキノリル基、３－イソキノリル基、４－イソキノリル基、５－イソキノリル基、６－イソキノリル基、７－イソキノリル基、８－イソキノリル基、２－キノキサリニル基、５－キノキサリニル基、６－キノキサリニル基、１－カルバゾリル基、２－カルバゾリル基、３－カルバゾリル基、４－カルバゾリル基、９－カルバゾリル基等が挙げられる。

なかでも、上記Ｒ[2]は、ヘテロ原子として酸素原子を有するヘテロアリール基

であることが好ましく、２－ベンゾフラニル基、３－ベンゾフラニル基、４－ベンゾフラニル基、５－ベンゾフラニル基、６－ベンゾフラニル基、７－ベンゾフラニル基であることがより好ましく、２－ベンゾフラニル基であることが更に好ましい。

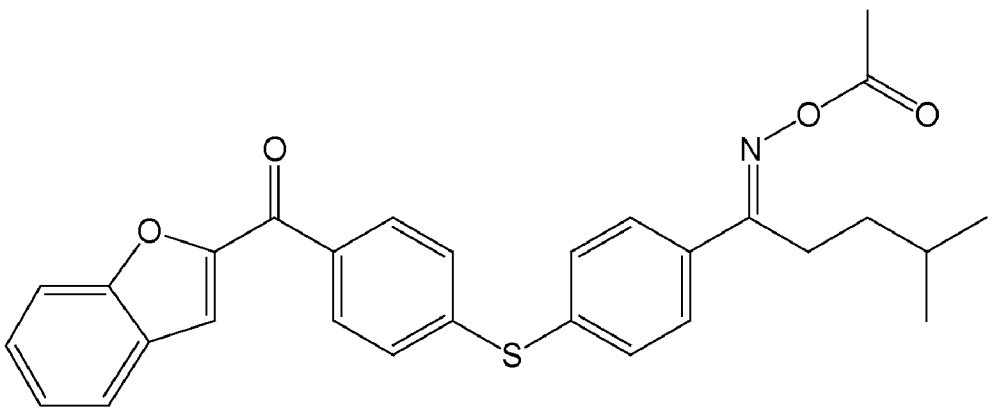
[0014] 上記式（１）中、R^3で表される炭素数１以上６以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、３－ペンチル基、ｔｅｒ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

上記式（１）中、R^3で表されるアリール基としては、例えば、ベンジル基等が挙げられる。

なかでも、上記R^3は、炭素数１以上６以下のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

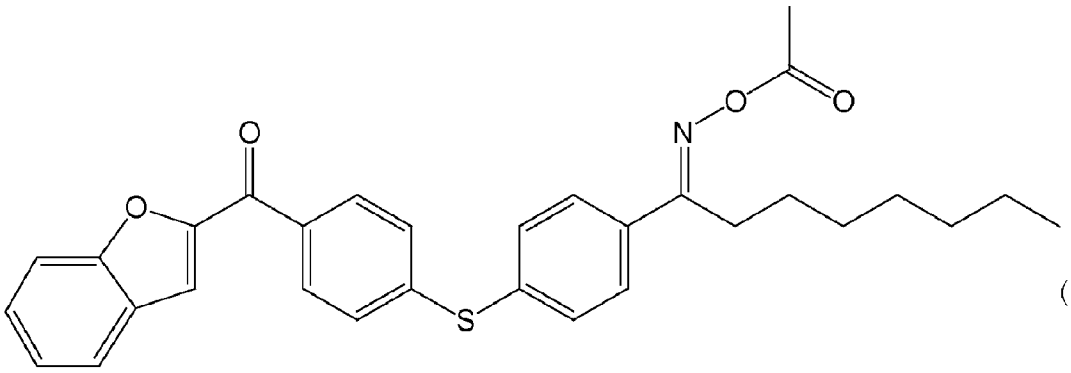
[0015] 上記光ラジカル重合開始剤は、上記式（１）で表される化合物として下記式（２）で表される化合物及び／又は下記式（３）で表される化合物を含有することが好ましい。下記式（２）で表される化合物及び／又は下記式（３）で表される化合物を含有することにより、得られる液晶表示素子用シール剤が光硬化性及び低液晶汚染性により優れるものとなる。なかでも、上記式（１）で表される化合物として下記式（２）で表される化合物を含有することがより好ましい。

[0016] [化2]



（２）

[0017] [化3]



（３）

[0018] 上記式（１）で表される化合物は、反応性に非常に優れることから、配合量が少量であっても、得られる液晶表示素子用シール剤を高感度で光硬化性に優れるものとすることができる。

具体的には、上記式（１）で表される化合物の含有量は、硬化性樹脂１００重量部に対して、好ましい下限が０．１重量部、好ましい上限が５重量部である。上記式（１）で表される化合物の含有量が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。上記式（１）で表される化合物の含有量が５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。上記式（１）で表される化合物の含有量のより好ましい下限は１重量部、より好ましい上限は３重量部である。

[0019] 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）アクリル化合物を含有することが好ましい。

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、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を意味し、上記「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。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する。更に、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。

[0020] 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、ビシクロペンテニル（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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物、２，２’－ジアリルビスフェノールＡ型エポキシ化合物、水添ビスフェノール型エポキシ化合物、プロピレンオキシド付加ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、スルフィド型エポキシ化合物、ジフェニルエーテル型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、オルトクレゾールノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルノボラック型エポキシ化合物、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、アルキルポリオール型エポキシ化合物、ゴム変性型エポキシ化合物、グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

[0025] 上記ビスフェノールＡ型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては

、例えば、ｊＥＲ８２８ＥＬ、ｊＥＲ１００４（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型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、ｊＥＲ８０６、ｊＥＲ４００４（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型エポキシ化合物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型エポキシ化合物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化合物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型エポキシ化合物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化合物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化合物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化合物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化合物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化合物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化合物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化合物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化合物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－ＥＸＰ－Ｓ（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化合物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化合物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化合物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化合物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化合物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化合物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、ｊ

ＥＲ１０３２（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。

[0026] 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、ＥＢＥＣＲＹＬ８６０、ＥＢＥＣＲＹＬ３２００、ＥＢＥＣＲＹＬ３２０１、ＥＢＥＣＲＹＬ３４１２、ＥＢＥＣＲＹＬ３６００、ＥＢＥＣＲＹＬ３７００、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０１、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０２、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０３、ＥＢＥＣＲＹＬ３８００、ＥＢＥＣＲＹＬ６０４０、ＥＢＥＣＲＹＬ　ＲＤＸ６３１８２（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。

[0027] 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。

[0028] 上記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（ＸＤＩ）、水添ＸＤＩ、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、テトラメチルキシリ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。

[0029] 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。

[0030] 上記水酸基を有する（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）アクリレート等の市販品や、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。

[0031] 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（いずれも東亞合成社製）、ＥＢＥＣＲＹＬ２１０、ＥＢＥＣＲＹＬ２２０、ＥＢＥＣＲＹＬ２３０、ＥＢＥＣＲＹＬ２７０、ＥＢＥＣＲＹＬ１２９０、ＥＢＥＣＲＹＬ２２２０、ＥＢＥＣＲＹＬ４８２７、ＥＢＥＣＲＹＬ４８４２、ＥＢＥＣＲＹＬ４８５８、ＥＢＥＣＲＹＬ５１２９、ＥＢＥＣＲＹＬ６７００、ＥＢＥＣＲＹＬ８４０２、ＥＢＥＣＲＹＬ８８０３、ＥＢＥＣＲＹＬ８８０４、ＥＢＥＣＲＹＬ８８０７、ＥＢＥＣＲＹＬ９２６０（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。

[0032] 上記硬化性樹脂は、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性を向上させることを目的として、更に、エポキシ化合物を含有することが好ましい。上記エポキシ化合物としては、例えば、上述したエポキシ（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化合物等が挙げられる。

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化合物とは、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。

[0033] 本発明の液晶表示素子用シール剤が上記エポキシ化合物を含有する場合、（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。

[0034] 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。

[0035] 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してもよい。

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開始剤とは、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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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ことが好ましい。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。

[0041] 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。

[0042] 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。上記熱硬化剤の含有量が５０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。上記熱硬化剤の含有量のより好ましい上限は３０重量部である。

[0043] 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することが好ましい。

[0044] 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。

[0045] 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１０重量部以上であることにより、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が７０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の粘度が高くなり過ぎず、塗布性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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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１０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０．３重量部、より好ましい上限は５重量部である。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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充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。

[0052] 上記チタンブラックは、表面処理されていないものでも充分な効果を発揮す

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、充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。

[0053] 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。

[0054] 上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は１３ｍ^2／ｇ、好ましい上限は３０ｍ^2／ｇであり、より好ましい下限は１５ｍ^2／ｇ、より好ましい上限は２５ｍ^2／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０．５Ω・ｃｍ、好ましい上限は３Ω・ｃｍであり、より好ましい下限は１Ω・ｃｍ、より好ましい上限は２．５Ω・ｃｍである。

[0055] 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１ｎｍ、好ましい上限は５０００ｎｍ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５ｎｍ、より好ましい上限は２００ｎｍ、更に好ましい下限は１０ｎｍ、更に好ましい上限は１００ｎｍ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。

[0056] 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。

[0057] 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、重合禁止剤等の添加剤を含有してもよい。

[0058] 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、ホモディスパー、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、光ラジカル重合開始剤と、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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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等を、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等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等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

[0063] 本発明によれば、光硬化性及び低液晶汚染性に優れ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。

図面の簡単な説明

[0064] [図1]遮光部硬化性の評価方法を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

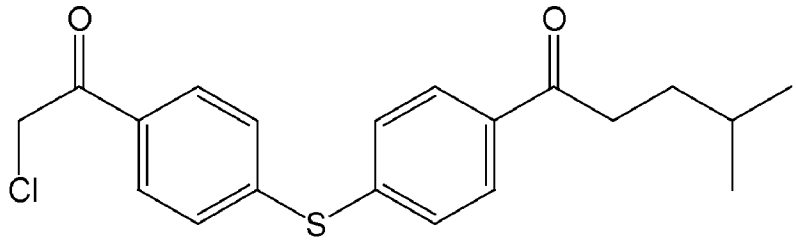
[0065] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0066] （式（２）で表される化合物の合成）

ジクロロメタン５０ｍＬに塩化アルミニウム７．３６ｇを添加し、更に硫化ジフェニル９．３１ｇを０℃で数回に分けて添加した。次いで、クロロアセチルクロリド５．５６ｇを０℃で添加し、室温で２時間撹拌した後、塩化アルミニウム７．３３ｇ及び４－メチルバレリルクロリド７．０６ｇを０℃で添加し、一晩撹拌した。得られた反応混合物を氷水へと注いだ後、有機層をジクロロメタンで抽出した。抽出した溶液を$MgSO_4$を用いて乾燥させて濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製することで、白色の粉末として下記式（４）で表される化合物Ａを得た。

[0067]

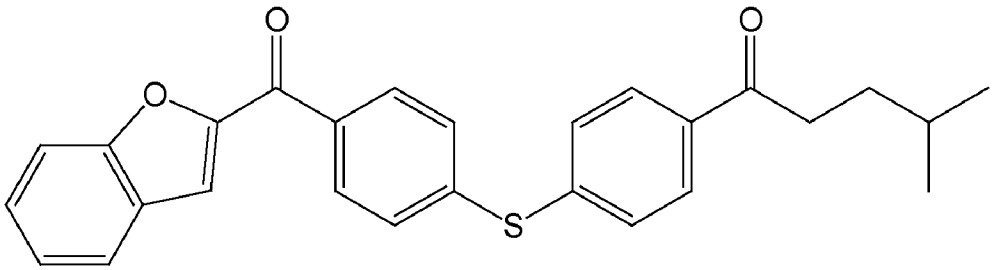
[化4]



（４）

[0068] 得られた化合物Ａ１．０ｇをアセトン３０ｍＬに添加した後、更に炭酸カリウム１．１１ｇ及びサリチルアルデヒド０．７３ｇを添加し、還流下で３時間撹拌した。得られた反応混合物に室温で水を添加した後、塩酸を添加して酸性化させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物を濾過により回収し、乾燥させることで、下記式（５）で表される化合物Ｂを得た。

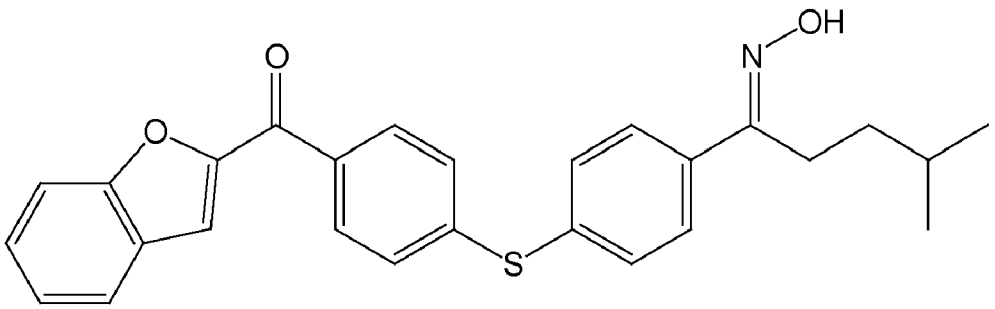
[0069] [化5]



（５）

[0070] 得られた化合物Ｂ１．０ｇを酢酸エチル１０ｍＬに添加した後、更に塩化ヒドロキシルアンモニウム０．３５ｇ及びピリジン５ｍＬを添加し、還流下で３時間撹拌した。得られた反応混合物を室温にて水へと注いだ後、有機層を酢酸エチルで抽出した。抽出した溶液を$MgSO_4$を用いて乾燥させて濃縮し、粗生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製することで、淡黄色の固体として下記式（６）で表される化合物Ｃを得た。

[0071] [化6]



（６）

[0072] 得られた化合物Ｃ３００ｍｇを酢酸エチル１４ｍＬに添加した後、更に塩化アセチル７８．５ｍｇ及びトリエチルアミン１１１ｍｇを添加し、室温で３時間撹拌した。得られた反応混合物を水へと注いだ後、有機層を酢酸エチルで抽出した。抽出した溶液を濃縮し、粗生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製することで、上記式（２）で表される化合物を得た。

なお、得られた式（２）で表される化合物の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、及び、ＦＴ－ＩＲ分析により確認した。

[0073] （式（３）で表される化合物の合成）

４－メチルバレリルクロリド７．０６ｇに代えてｎ－オクタノイルクロリド８．５３ｇを用いたこと以外は上記「（式（２）で表される化合物の合成）」と同様にして、上記式（３）で表される化合物を得た。

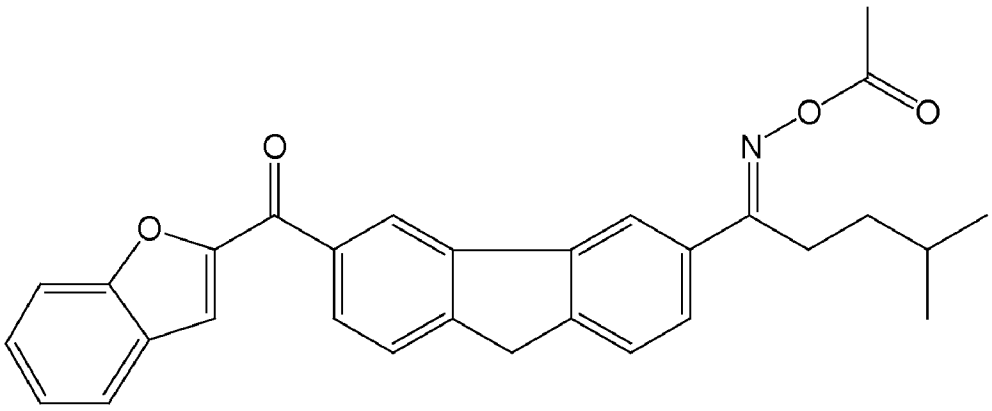
なお、得られた式（３）で表される化合物の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、及び、ＦＴ－ＩＲ分析により確認した。

[0074] （式（７）で表される化合物の合成）

硫化ジフェニル９．３１ｇに代えてフルオレン８．３ｇを用いたこと以外は上記「（式（２）で表される化合物の合成）」と同様にして、下記式（７）で表される化合物を得た。

なお、得られた式（７）で表される化合物の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、及び、ＦＴ－ＩＲ分析により確認した。

[0075] [化7]



（７）

[0076] （実施例１～４、比較例１、２）

表１に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式撹拌機（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１～４、比較例１、２の各液晶表示素子用シール剤を調製した。

[0077] ＜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に示した。

[0078] （光硬化性）

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重量部にスペーサ微粒子（積水化学工業社製、「ミクロパールＳＩ－Ｈ０５０」）１重量部を分散させたものをガラス基板上に塗布した。塗布後の基板に同サイズのガラス基板を重ね合わせ、次に、メタルハライドランプを用いて照射量が１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように光照射し、光硬化性試験片を作製した。光照射はカットフィルタ無しの場合と４００ｎｍ以下カットフィルタ有りの場合の２パターンを行い、それぞれについて３枚の試験片を作製した。赤外分光装置（ＢＩＯＲＡＤ社製、「ＦＴＳ３０００」）を用い、８１５～８００ｃｍ$^{-1}$のピーク面積をアクリロイル基由来のピーク面積とし、アクリロイル基由来のピーク面積の光照射前後での変化量を測定することで光硬化性の評価を行った。アクリロイル基由来のピーク面積は、８４５～８２０ｃｍ$^{-1}$のピーク面積をリファレンスピーク面積として導出した。光照射後にアクリロイル基由来のピーク面積が９０％以上減少した場合を「◎」、光照射後にアクリロイル基由来のピーク面積が８０％以上９０％未満減少した場合を「○」、光照射後のアクリロイル基由来のピーク面積の減少が８０％未満であった場合を「×」として光硬化性を評価した。

なお、アクリロイル基由来のピーク面積の光照射前後での変化量は、３枚の試験片から得られた平均値を取った。

[0079] （液晶表示素子の表示性能）

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重量部にスペ

ーサ微粒子（積水化学工業社製、「ミクロパールＳＩ－Ｈ０５０」）１重量部を分散させた後、２枚のラビング済み配向膜及び透明電極付き基板の一方に、線幅が１ｍｍの枠状になるようにディスペンサーで塗布した。

続いて液晶（チッソ社製、「ＪＣ－５００４ＬＡ」）の微小滴を透明電極付き基板のシール剤の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方の透明電極付き基板を貼り合わせ、シール剤部分にメタルハライドランプを用いて照射量が１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように光照射してシール剤を硬化させ、更に、１２０℃で１時間加熱して液晶表示素子を得た。光照射はカットフィルタ無しの場合と４００ｎｍ以下カットフィルタ有りの場合の２パターンを行い、それぞれについて３枚の液晶表示素子を作製した。

得られた液晶表示素子について、６０℃で１０００時間電圧印加状態とした後のシール剤付近の液晶汚染を目視によって確認した。

液晶汚染は、３枚の液晶表示素子の色むらの程度に応じて以下の基準により判断した。即ち、全ての液晶表示素子について色むらが全くなかった場合を「◎」、少なくとも１枚の液晶表示素子に色むらが微かにあった場合を「○」、少なくとも１枚の液晶表示素子に色むらが少しあった場合を「△」、少なくとも１枚の液晶表示素子に色むらがかなりあった場合を「×」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。

[0080]（遮光部硬化性）

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の遮光部硬化性を、以下に示すように各測定点のアクリロイル基の転化率を測定することにより評価した。図１は、遮光部硬化性の評価方法を説明する模式図である。

コーニング社製のガラス（長さ３０ｍｍ、幅３０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍ）の片面の半分をクロム蒸着した基板１と、片面の全体をクロム蒸着した基板２とをそれぞれ準備した（図１（ａ））。基板１のクロム蒸着した面側の中央部に、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５μｍのポ

リマービーズを１重量％添加した組成物をそれぞれ２０ｍｇ塗布し、基板１の各組成物を塗布した面側と、基板２のクロム蒸着した面側とを重ね合わせてから充分に押しつぶした（図１（ｂ））。

次に、重ね合わせた基板に、基板１面側からメタルハライドランプを用いて４００ｎｍ以下カットフィルタを透過させた状態で、１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を３０秒照射した。カッターを用いて基板１、２を剥がした。次いで、顕微ＩＲ法によって紫外線直接照射部（場所Ａ）、紫外線直接照射部の際から遮光部側へ２５μｍ離れた点（場所Ｂ）、及び、紫外線直接照射部の際から遮光部側へ５０μｍ離れた点（場所Ｃ）上のシール剤（図１（ｃ））について、赤外分光装置（ＢＩＯＲＡＤ社製、「ＦＴＳ３０００」）を用いてアクリロイル基由来のピークを確認した。８１５～８００ｃｍ$^{-1}$のピーク面積をアクリロイル基由来のピーク面積とし、８４５～８２０ｃｍ$^{-1}$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を算出した。アクリロイル基の転化率が７５％以上であった場合を「◎」、６０％以上７５％未満であった場合を「○」、５０％以上６０％未満であった場合を「△」、５０％未満であった場合を「×」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（％）＝１００×（１－（紫外線照射後のアクリロイル基由来のピーク面積／紫外線照射後のリファレンスピーク面積）／（紫外線未照射でのアクリロイル基由来のピーク面積／紫外線未照射でのリファレンスピーク面積））

[0081]

[表1]

				実施例				比較例	
				1	2	3	4	1	2
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」）	70	70	70	70	70	70
			ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC社製、「エピクロン850CRP」）	30	30	30	30	30	30
	光ラジカル重合開始剤	式（1）で表される化合物	式（2）で表される化合物	2	0.5	4	−	−	−
			式（3）で表される化合物	−	−	−	2	−	−
		その他	式（7）で表される化合物	−	−	−	−	2	−
			1−（4−（フェニルチオ）フェニル）−1，2−オクタンジオン2−（O−ベンゾイルオキシム）（BASF社製、「IRGACURE OXE01」）	−	−	−	−	−	2
			アジピン酸ジヒドラジド（大塚化学社製、「ADH」）	10	10	10	10	10	10
	熱硬化剤								
	充填剤		シリカ（アドマテックス社製、「アドマファインSO−C2」）	30	30	30	30	30	30
			3−グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、「KBM−403」）	1	1	1	1	1	1
評価	光硬化性		カットフィルタ無し	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			カットフィルタ有り	◎	○	◎	◎	×	○
	液晶表示素子の表示性能		カットフィルタ無し	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			カットフィルタ有り	◎	◎	○	○	×	×
	遮光部硬化性		場所A（紫外線直接照射部）	◎	○	◎	◎	×	○
			場所B（遮光部）	◎	○	○	◎	×	△
			場所C（遮光部）	○	△	△	○	×	×

産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、光硬化性及び低液晶汚染性に優れ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。

符号の説明

[0083] １　片面の半分をクロム蒸着した基板

１１　クロム蒸着部

２　片面の全体をクロム蒸着した基板

２１　クロム蒸着部

３　場所Ａ

４　場所Ｂ

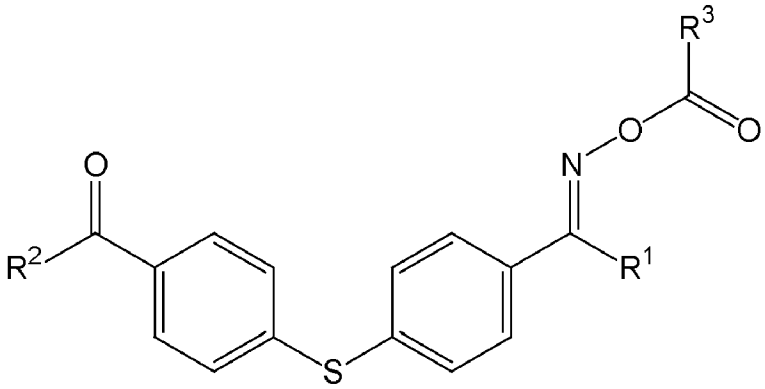
５　場所Ｃ

請求の範囲

[請求項1] 硬化性樹脂と光ラジカル重合開始剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、

前記光ラジカル重合開始剤は、下記式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

[化1]

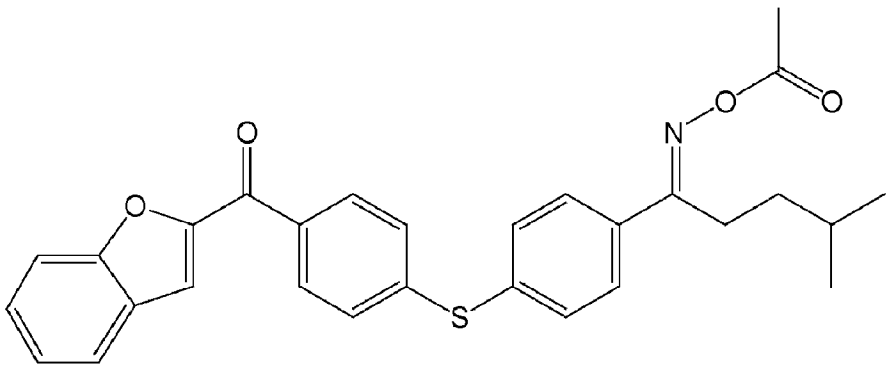


（１）

式（１）中、Ｒ[1]は、水素、炭素数１以上１０以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、脂環式炭化水素基を表し、Ｒ[2]は、ヘテロアリール基を表し、Ｒ[3]は、炭素数１以上６以下のアルキル基、又は、アリール基を表す。

[請求項2] 光ラジカル重合開始剤は、式（１）で表される化合物として下記式（２）で表される化合物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。

[化2]



（２）

[請求項3] 式（１）で表される化合物の含有量が、硬化性樹脂１００重量部に対

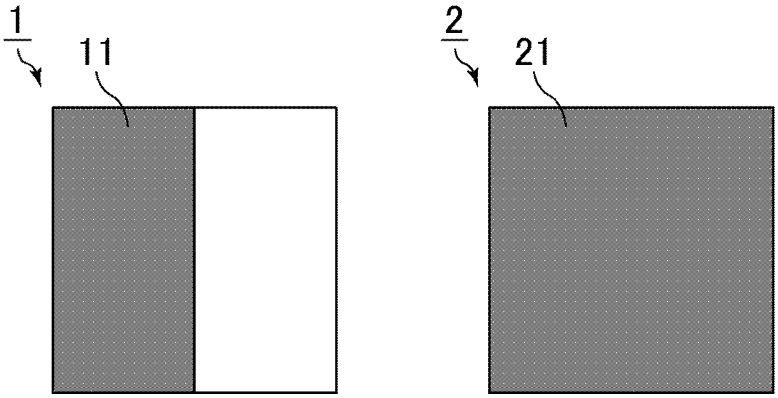
して、０．１重量部以上５重量部以下であることを特徴とする請求項１又は２記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項4] 請求項１、２又は３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。

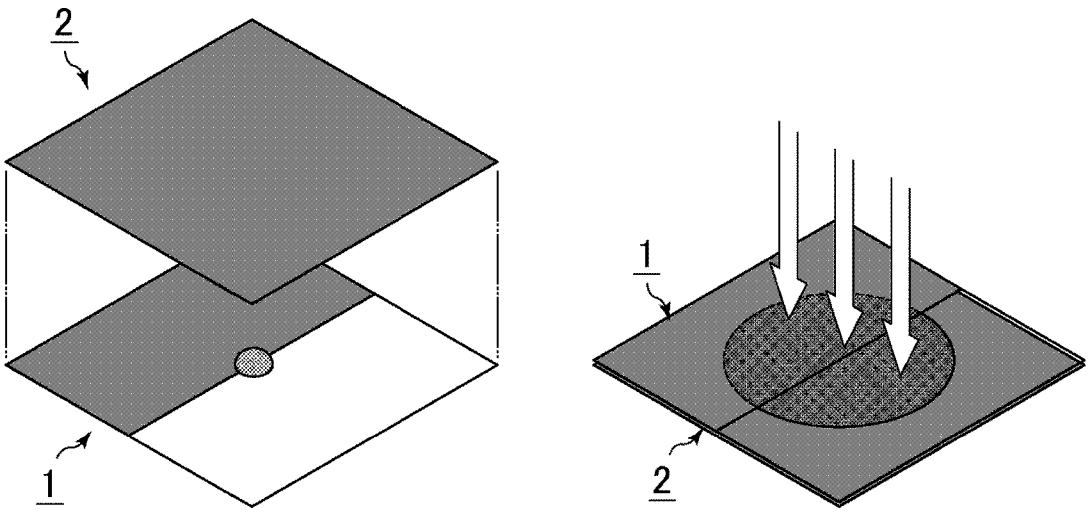
[請求項5] 請求項１、２若しくは３記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項４記載の上下導通材料を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

[図1]

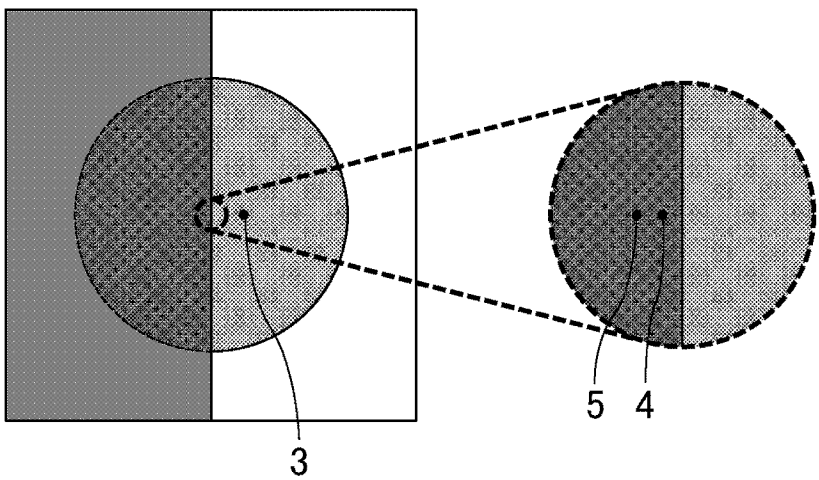
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/021630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/50(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)
Int.Cl. G02F1/1339, C08F2/50, C09K3/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	JP 2016-531926 A (BASF SE) 13 October 2016, paragraphs [0328], [0342]-[0382] & US 2016/0214966 A1, paragraphs [0267], [0280]-[0321] & EP 3044208 A1 & TW 201518275 A & CN 105531260 A & KR 10-2016-0053927 A	1-5
E,X	JP 2018-106146 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 05 July 2018, entire text, all drawings & CN 108239508 A & KR 10-2018-076338 A	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 August 2018 (22.08.2018)	04 September 2018 (04.09.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２１６３０

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, C08F2/50(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, C08F2/50, 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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

CAplus/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
X	JP 2016-531926 A (ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア　ＢＡＳＦ　ＳＥ) 2016.10.13, 段落[0328],[0342]-[0382] & US 2016/0214966 A1, 段落[0267],[0280]-[0321] & EP 3044208 A1 & TW 201518275 A & CN 105531260 A & KR 10-2016-0053927 A	1-5
E, X	JP 2018-106146 A (日本化薬株式会社) 2018.07.05, 全文全図 & CN 108239508 A & KR 10-2018-076338 A	1-5

☐　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	国際調査報告の発送日
２２．０８．２０１８	０４．０９．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｌ　６００７
岩村　貴
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９５