

(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 5 月 4 日(04.05.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/073548 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) **C08G 59/50** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/081549
- (22) 国際出願日: 2016 年 10 月 25 日(25.10.2016)
- (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 2015-210051 2015 年 10 月 26 日(26.10.2015) 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, 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, 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: SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENTS, VERTICALLY CONDUCTING 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: One purpose of the present invention is to provide a sealing agent for liquid crystal display elements, which is capable of achieving a good balance between curability at low temperatures and storage stability. Another purpose of the present invention is to provide: a vertically conducting material which is obtained using this sealing agent for liquid crystal display elements; and a liquid crystal display element. The present invention is a sealing agent for liquid crystal display elements, which contains a curable resin and a thermal curing agent, and wherein: the curable resin contains a curable resin having an epoxy group; the thermal curing agent contains an amine adduct compound that has a structure derived from an epoxy resin and a structure derived from an amine compound; and an amine compound, from which the amine adduct compound is derived, is an alkyl imidazole having an alkyl group with 1-20 carbon atoms.

(57) 要約: 本発明は、低温硬化性と保存安定性とを両立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、硬化性樹脂と熱硬化剤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、エポキシ基を有する硬化性樹脂を含有し、前記熱硬化剤は、エポキシ樹脂に由来する構造とアミン化合物に由来する構造とを有するアミンアダクト化合物を含有し、前記アミンアダクト化合物の由来となるアミン化合物は、アルキル基の炭素数が 1 ~ 20 であるアルキルイミダゾールである液晶表示素子用シール剤である。

WO 2017/073548 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、低温硬化性と保存安定性とを両立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] 上記シール剤は、省エネルギー化や液晶の安定性の観点から、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、従来、融点の低い熱硬化剤や硬化促進剤が用いられている。しかしながら、融点の低い熱硬化剤や硬化促進剤を用いると、室温付近においても反応が起こりやすくなってしまうため、シール剤の保存安定性が低下してしまうという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 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

- [0005] 本発明は、低温硬化性と保存安定性とを両立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

- [0006] 本発明は、硬化性樹脂と熱硬化剤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、エポキシ基を有する硬化性樹脂を含有し、上記熱硬化剤は、エポキシ樹脂に由来する構造とアミン化合物に由来する構造とを有するアミンアダクト化合物を含有し、上記アミンアダクト化合物の由来となるアミン化合物は、アルキル基の炭素数が1～20であるアルキルイミダゾールであ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。

- [0007] 本発明者は、特定の長さのアルキル鎖を持つアルキルイミダゾールとエポキシ樹脂とのアダクト体を熱硬化剤として用いることによって、低温硬化性と保存安定性とを両立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。

- [0008] 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、エポキシ樹脂に由来する構造とアミン化合物に由来する構造とを有し、該アミン化合物が後述するアルキルイミダゾールであるアミンアダクト化合物を含有する。上記熱硬化剤としてこのようなアミンアダクト化合物を用いることによって、優れた保存安定性を維持しつつ低温における硬化性を高めることができる。

- [0009] 上記アミンアダクト化合物の由来となるエポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ基を有する硬化性樹脂として後述するものと同様のものを用いることができる。なかでも、芳香環を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。上記アミンアダクト化合物の由来となるエポキシ樹脂が芳香環を有すること

で、得られる液晶表示素子用シール剤の保存安定性をより高めることができる。上記アミンアダクト化合物の由来となるエポキシ樹脂は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、及び、ビスフェノール E 型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。

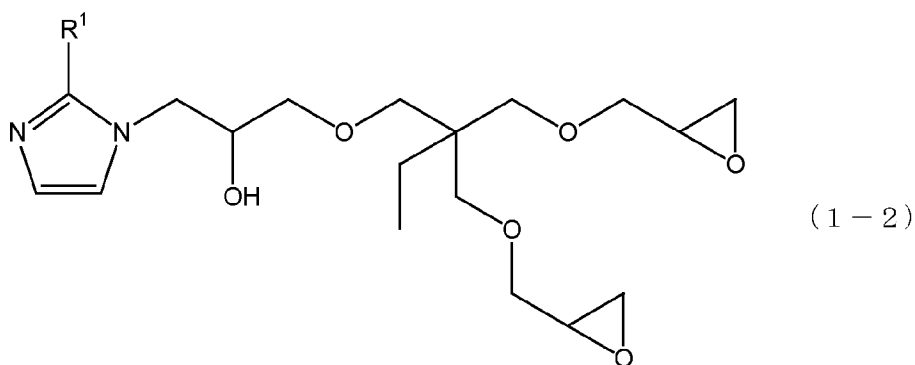
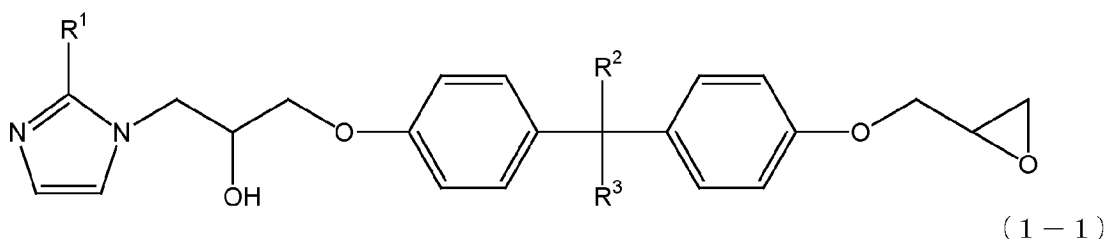
[0010] 上記アミンアダクト化合物の由来となるアミン化合物は、アルキル基の炭素数が 1 ～ 20 であるアルキルイミダゾールである。

上記アルキル基の炭素数が 1 ～ 20 であるアルキルイミダゾールとしては、アルキル基の炭素数が 1 ～ 2 であるものが好ましく、2-メチルイミダゾールがより好ましい。

[0011] 上記アミンアダクト化合物としては、下記式 (1-1) で表される化合物及び／又は下記式 (1-2) で表される化合物が好適に用いられる。

硬化性樹脂と熱硬化剤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、エポキシ基を有する硬化性樹脂を含有し、上記熱硬化剤は、下記式 (1-1) で表される化合物及び／又は下記式 (1-2) で表される化合物を含有する液晶表示素子用シール剤もまた、本発明の 1 つである。

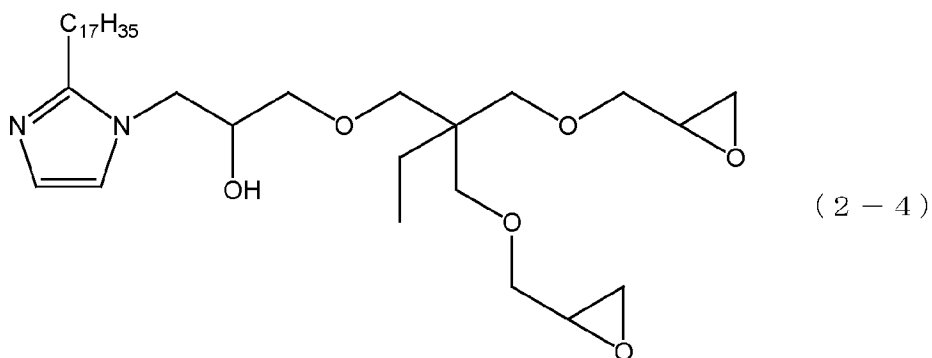
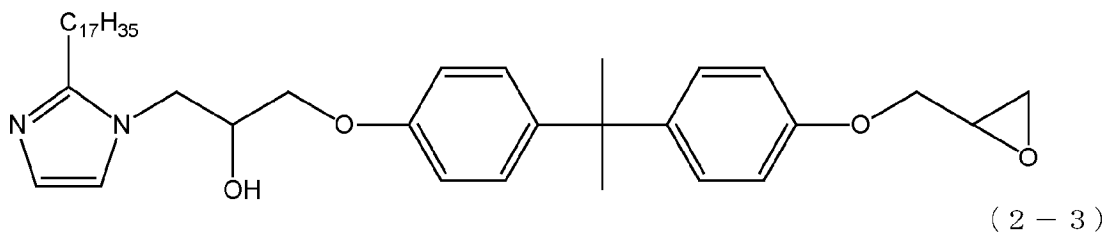
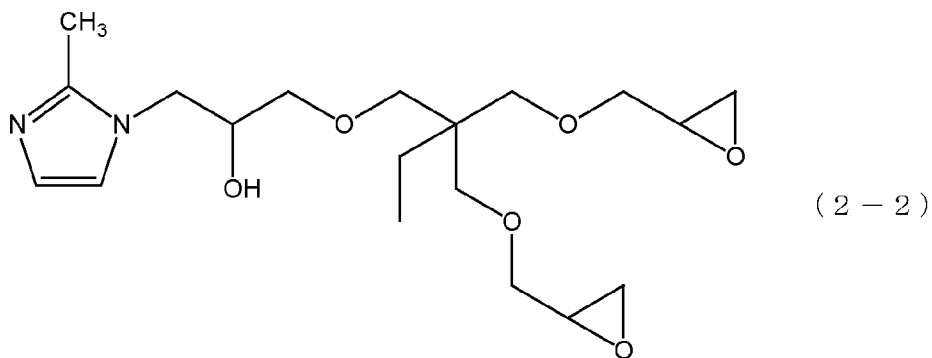
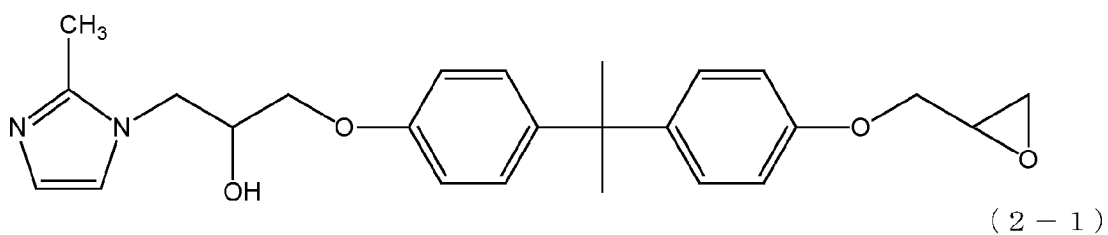
[0012] [化1]



[0013] 式(1-1)及び式(1-2)中、 R^1 は、炭素数が1~20であるアルキル基であり、式(1-1)中、 R^2 及び R^3 は、水素又はメチル基であり、それぞれ同一であってもよいし異なってもよい。

[0014] また、上記熱硬化剤は、上記式(1-1)で表される化合物及び／又は上記式(1-2)で表される化合物として、下記式(2-1)で表される化合物、下記式(2-2)で表される化合物、下記式(2-3)で表される化合物、及び、下記式(2-4)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0015] [化2]



[0016] 上記アミンアダクト化合物の平均粒子径の好ましい上限は $3\ \mu\text{m}$ である。上記アミンアダクト化合物の平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であることで、得られる液晶表示素子のギャップ不良を抑制することができる。上記アミンアダクト化合物の平均粒子径の好ましい下限は特にはないが、実質的な下限は $0.1\ \mu\text{m}$ である。

なお、市販の平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ を超えるアミンアダクト化合物を用いる場合、粉碎や分級等の処理を行うことにより、平均粒子径を $3\ \mu\text{m}$ 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化合物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化合物について、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粒度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。

[0017] 上記アミンアダクト化合物の最大粒子径の好ましい上限は、 $5.0\ \mu\text{m}$ である。上記アミンアダクト化合物の最大粒子径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であることで、得られる液晶表示素子がギャップ保持性により優れるものとなる。上記アミンアダクト化合物の最大粒子径のより好ましい上限は $4.5\ \mu\text{m}$ である。上記アミンアダクト化合物の最大粒子径の好ましい下限は特にはないが、実質的な下限は $0.1\ \mu\text{m}$ である。

[0018] 上記アミンアダクト化合物は、上記レーザー回折式粒度分布測定装置により測定されたアミンアダクト化合物の粒度分布のうち、 $3.0\ \mu\text{m}$ 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。 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下の粒子径の粒子の含有割合が体積頻度で 99% 以上であることで、得られる液晶表示素子がギャップ保持性により優れるものとなる。 $3.0\ \mu\text{m}$ 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。

[0019] 上記アミンアダクト化合物の含有量は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.3 重量部、好ましい上限が 15 重量部である。上記アミンアダクト化合物の含有量がこの範囲であることで、得られる液晶表示

素子用シール剤が低温硬化性により優れ、かつ、液晶汚染を抑制する効果により優れるものとなる。上記アミンアダクト化合物の含有量のより好ましい下限は0.4重量部、より好ましい上限は12重量部、更に好ましい下限は0.5重量部、更に好ましい上限は10重量部である。

[0020] 上記熱硬化剤は、上記アミンアダクト化合物に加えて、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。

[0021] 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。

[0022] 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この範囲であることで、得られる液晶表示素子用シール剤が熱硬化性及び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。

[0023] 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、エポキシ基を有する硬化性樹脂を含有する。

上記エポキシ基を有する硬化性樹脂としては、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。

[0024] 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、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（D I C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、E P O X - M K R 7 1 0、E P O X - M K R 1 7 1 0（いずれもプリンテック社製）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

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-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、YH-300、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。

[0025] 上記エポキシ基を有する硬化性樹脂は、部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂であってもよい。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。

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）アクリロイル基」とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味する。

[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] 上記硬化性樹脂100重量部における上記エポキシ基を有する硬化性樹脂の含有量の好ましい下限は1重量部、好ましい上限は100重量部である。上

記エポキシ基を有する硬化性樹脂の含有量がこの範囲であることで、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。上記エポキシ基を有する硬化性樹脂の含有量のより好ましい下限は2重量部である。

[0028] 上記硬化性樹脂は、上記エポキシ基を有する硬化性樹脂以外にその他の硬化性樹脂を含有してもよい。上記その他の硬化性樹脂としては、(メタ)アクリル化合物が好ましい。

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)アクリレートがより好ましい。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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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、上記エポキシ基を有する硬化性樹脂として挙げたものと同様のもの等を用いることができる。

[0034] 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、EBECRY

L3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL3800、EBECRYL6040、EBECRYLRDX63182（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。

[0035] 上記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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 上記硬化性樹脂が上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂や上記（メタ）アクリル化合物を含有する場合、上記硬化性樹脂中のエポキシ基と（メタ）アクリロイル基との比が30：70～95：5になることが好ましい。エポキシ基と（メタ）アクリロイル基との比がこの範囲であることで、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性や得られる液晶表示素子用シール剤を用いた液晶表示素子の表示性能をより向上させることができる。

[0041] 上記硬化性樹脂は、液晶汚染を抑制する観点から、-OH基、-NH-基、-NH₂基等の水素結合性のユニットを有するものが好ましい。

[0042] 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を含有してもよい。

上記ラジカル重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤や光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

[0043] 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。

- [0044] 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1000以上であることで、液晶汚染を抑制することができる。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。

- [0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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0.05重量部以上であることで、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が10重量部以下であることで、得られる液晶表示素子用シール剤が液晶汚染を抑制する効果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。

[0048] 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。

[0049] 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、IRGACURE OXE02、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。

[0050] 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で、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で、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。

[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10重量部以上であることで、接着性の改善等の効果をより高めることができる。上記充填剤の含有量が70重量部以下であることで、得られる液晶表示素子用シール剤が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。

[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0.1重量部以上であることで、基板等との接着性をより向上させることができる。上記シランカップリング剤の含有量が20重量部以下であることで、得られる液晶表示素子用シール剤が液晶汚染を抑制す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、更に、必要に応じて、粘度調整の為の反応性希釈剤、パネルギャップ調整の為の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。

[0057] 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、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。

[0058] 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。

[0059] 上記導電性微粒子は特に限定されず、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。

[0060] 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。

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、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

[0061] 本発明によれば、低温硬化性と保存安定性とを両立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

[0062] 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。

[0063] (アミンアダクト化合物Aの製造)

混合比1:1のn-ブタノール/トルエン混合溶液300mLを三口フラスコに投入し、更にビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製、「JER828」)38.0重量部と2-メチルイミダゾール(東京化成工業社製)4.1重量部とを投入した。65℃で4時間加熱攪拌を行った後、溶媒除去と真空乾燥を行い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に由来する構造と2

ーメチルイミダゾールに由来する構造とを有するアミンアダクト化合物Aを得た。

得られたアミンアダクト化合物Aについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、IR測定を行うことにより、上記式(2-1)で表される化合物であることを確認した。

[0064] (アミンアダクト化合物Bの製造)

混合比1:1のn-ブタノール/トルエン混合溶液300mLを三口フラスコに投入し、更に脂肪族エポキシ樹脂(新日鉄住金化学社製、「YH-300」)30.0重量部と2-メチルイミダゾール(東京化成工業社製)4.1重量部とを投入した。65℃で4時間加熱撹拌を行った後、溶媒除去と真空乾燥を行い、脂肪族エポキシ樹脂に由来する構造と2-メチルイミダゾールに由来する構造とを有するアミンアダクト化合物Bを得た。

得られたアミンアダクト化合物Bについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、IR測定を行うことにより、上記式(2-2)で表される化合物であることを確認した。

[0065] (アミンアダクト化合物Cの製造)

混合比1:1のn-ブタノール/トルエン混合溶液300mLを三口フラスコに投入し、更にビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学社製、「JER828」)38.0重量部と2-ヘプタデシルイミダゾール(四国化成工業社製、「C17Z」)20.3重量部とを投入した。65℃で4時間加熱撹拌を行った後、溶媒除去と真空乾燥を行いビスフェノールA型エポキシ樹脂に由来する構造と、2-ヘプタデシルイミダゾールに由来する構造とを有するアミンアダクト化合物Cを得た。

得られたアミンアダクト化合物Cについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、IR測定を行うことにより、上記式(2-3)で表される化合物であることを確認した。

[0066] (アミンアダクト化合物Dの製造)

混合比1:1のn-ブタノール/トルエン混合溶液300mLを三口フラス

コに投入し、更に脂肪族エポキシ樹脂（新日鉄住金化学社製、「YH-300」）30.0重量部と2-ヘプタデシルイミダゾール（四国化成工業社製、「C17Z」）20.3重量部とを投入した。65℃で4時間加熱撹拌を行った後、溶媒除去と真空乾燥を行い脂肪族エポキシ樹脂に由来する構造と2-ヘプタデシルイミダゾールに由来する構造とを有するアミンアダクト化合物Dを得た。

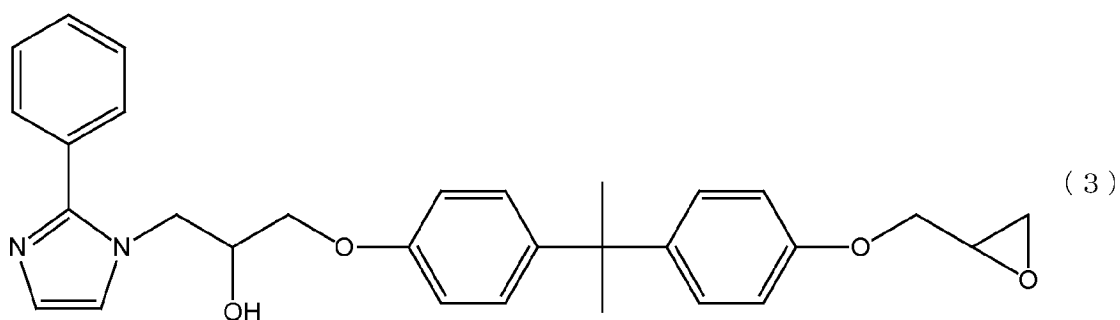
得られたアミンアダクト化合物Dについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、IR測定を行うことにより、上記式（2-4）で表される化合物であることを確認した。

[0067]（アミンアダクト化合物Eの製造）

混合比1：1のn-ブタノール／トルエン混合溶液300mLを三口フラスコに投入し、更にビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、「JER828」）38.0重量部と2-フェニルイミダゾール（和光純薬工業社製）7.2重量部を投入した。65℃で4時間加熱撹拌を行った後、溶媒除去と真空乾燥を行い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に由来する構造と2-フェニルイミダゾールに由来する構造とを有するアミンアダクト化合物Eを得た。

得られたアミンアダクト化合物Eについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、IR測定を行うことにより、下記式（3）で表される化合物であることを確認した。

[0068] [化3]



[0069]（実施例1～7、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1～7、比較例1～4の各液晶表示素子用シール剤を調製した。

[0070] <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。

[0071] (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1.3未満であったものを「◎」、1.3以上1.5未満であったものを「○」、1.5以上2.0未満であったものを「△」、2.0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(BROOK FIELD社製、「D V-III」)を用い、25℃において回転速度1.0rpmの条件で測定した。

[0072] (低温硬化性)

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、脱泡処理を行った。次いで、ディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、「SHOTMASTER300」)を用いて2枚のITO薄膜付きの透明電極基板の一方に長方形の枠を描く様にシール剤を塗布した。続いて、形成したシール剤の枠内にTN液晶(チッソ社製、「JC-5001LA」)の微小滴を液晶滴下装置にて滴下塗布し、他方の透明基板を、真空貼り合わせ装置にて5Paの減圧下にて貼り合わせた。貼り合わせた後のセルに、メタルハライドランプにて3000mJ/cm²の紫外線を照射した後、100℃で60分加熱することによってシール剤を熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。紫外線の照射は、フィルターにより340nm以下の波長の光をカットし

て行った。得られた液晶表示素子を温度 80℃で 100 時間保管した後、AC 3.5 V の電圧駆動をさせ、目視で観察した。液晶表示素子の周辺部に表示むら（色むら）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。

[0073] （可視光硬化性）

実施例 5 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約 5 μm 塗布し、そ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 100 mW / cm^2 の光を 10 秒照射した。光照射は、フィルターにより 380 nm 以下の波長の光をカットして行った。赤外分光装置（BIORAD 社製、「FTS 3000」）を用いて、光照射前後におけるアクリロイル基由来のピークを測定し、光照射後のアクリロイル基由来のピークの減少率を導出した。光照射後のアクリロイル基由来のピークの減少率が 93 % 以上であった場合を「◎」、85 % 以上 93 % 未満であった場合を「○」、75 % 以上 85 % 未満であった場合を「△」、75 % 未満であった場合を「×」として可視光硬化性を評価した。

[0074]

[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	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」) 部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (ダイセル・オルネクス社製、「KRM8287」)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
		アミンアダクト化合物	アミンアダクト化合物A	3	10	0.5	—	3	—	—	—	—	—		
			アミンアダクト化合物B	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—		
	熱硬化剤	アミンアダクト化合物	アミンアダクト化合物C	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—		
			アミンアダクト化合物D	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—		
			アミンアダクト化合物E	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—		
		その他	2-メチルイミダゾール (東京化成工業社製)	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—		
			2-フェニルイミダゾール (和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3		
セバシン酸ジヒドランジド (大塚化学社製、「SDH」)	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—				
光ラジカル 重合開始剤	2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (BASF社製、「IRGACURE 651」)	2	2	2	2	—	2	2	2	2	2	2			
	O-アセチル-1-(6-(2-メチルベンジル)- 9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル)エタノンオキシム (BASF社製、「IRGACURE OXE02」)	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—			
	シリカ (アドマテックス社製、「アドマファインSO-C2」)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25			
評価	充填剤	保存安定性	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×		
		低温硬化性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	◎	△	×		
		可視光硬化性	—	—	—	—	◎	—	—	—	—	—	—		

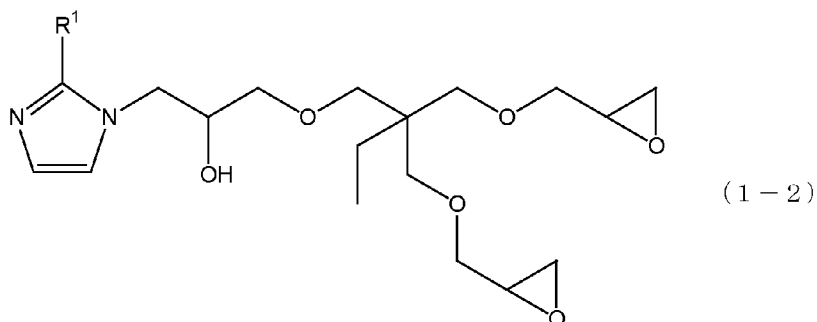
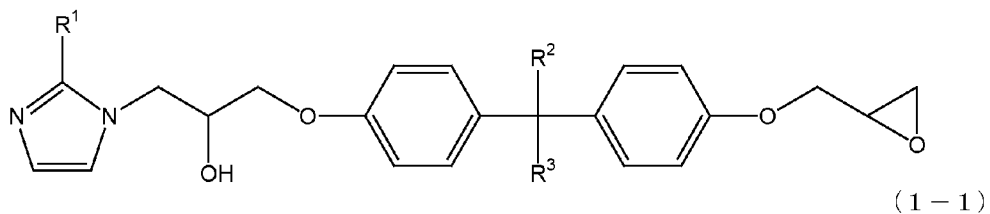
産業上の利用可能性

[0075] 本発明によれば、低温硬化性と保存安定性とを両立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、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] 硬化性樹脂と熱硬化剤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、エポキシ基を有する硬化性樹脂を含有し、前記熱硬化剤は、エポキシ樹脂に由来する構造とアミン化合物に由来する構造とを有するアミンアダクト化合物を含有し、前記アミンアダクト化合物の由来となるアミン化合物は、アルキル基の炭素数が1～20であるアルキルイミダゾール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2] アルキル基の炭素数が1～20であるアルキルイミダゾールは、2-メチルイミダゾール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] アミンアダクト化合物の由来となるエポキシ樹脂は、芳香環を有す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] アミンアダクト化合物の由来となるエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、及び、ビスフェノールE型エポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であ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] 硬化性樹脂と熱硬化剤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、エポキシ基を有する硬化性樹脂を含有し、前記熱硬化剤は、下記式（1-1）で表される化合物及び／又は下記式（1-2）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]



式(1-1)及び式(1-2)中、 R^1 は、炭素数が1～20であるアルキル基であり、式(1-1)中、 R^2 及び R^3 は、水素又はメチル基であり、それぞれ同一であってもよいし異なってもよい。

[請求項6] 請求項1、2、3、4又は5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7] 請求項1、2、3、4若しくは5記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項6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/JP2016/081549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08G59/50(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, C08G59/50

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)

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 2012/002028 A1 (ADEKA Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text; all drawings & US 2012/0115972 A1 & EP 2586827 A1 & CN 102439089 A & KR 10-2013-0033260 A & TW 201207565 A	1-7
A	WO 2009/128470 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text; all drawings & KR 10-2011-0007091 A & CN 102007447 A & TW 200949393 A	1-7
A	JP 2008-116825 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), entire text (Family: none)	1-7

☒ 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
19 December 2016 (19.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

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/JP2016/081549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-13175 A (Three Bond Co., Ltd.), 17 January 1995 (17.01.1995), entire text & US 5596024 A	1-7

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, C08G59/50(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, C08G59/50

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）

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
A	WO 2012/002028 A1（株式会社ADEKA）2012.01.05, 全文、全図 & US 2012/0115972 A1 & EP 2586827 A1 & CN 102439089 A & KR 10-2013-0033260 A & TW 201207565 A	1-7
A	WO 2009/128470 A1（積水化学工業株式会社）2009.10.22, 全文、全図 & KR 10-2011-0007091 A & CN 102007447 A & TW 200949393 A	1-7

☑ 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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

19.12.2016

国際調査報告の発送日

27.12.2016

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）

磯崎 忠昭

2 L

5709

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

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
A	JP 2008-116825 A (積水化学工業株式会社) 2008. 05. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-13175 A (株式会社スリーボンド) 1995. 01. 17, 全文 & US 5596024 A	1-7