

(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
2012 年 6 月 14 日(14.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/077572 A1

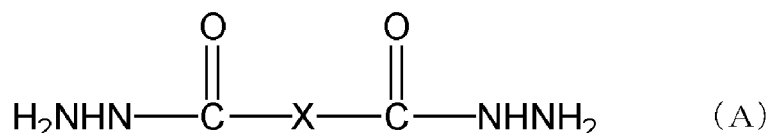
- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08G 59/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077823
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-274508 2010 年 12 月 9 日(09.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (Sekisui 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 拓也 (YAMAMOTO Takuya) [JP/JP]; 〒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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, 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 MATERIAL FOR LIQUID-CRYSTAL DROPPING PROCESS, MATERIAL FOR VERTICAL CONDUCTION, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶滴下工法用シール剤、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 sealing material for use in a liquid-crystal dropping process, the sealing material having excellent storage stability, rarely causing liquid-crystal fouling, and being capable of being sufficiently cured at a low temperature of about 80°C. Another purpose of the invention is to provide: a material for vertical conduction which is obtained using the sealing material for use in a liquid-crystal dropping process; and a liquid-crystal display element. The sealing material, which is for use in a liquid-crystal dropping process, comprises a curable resin, a free-radical heat polymerization initiator, and a heat-curing agent comprising a compound represented by general formula (A). In general formula (A), X represents the structure represented by any of CH₂, CH(OH), C(OH)₂, C₂H₄, CH₂CH(OH), CH₂C(OH)₂, C(OH)C(OH), CH₂CO, COCO, and NH.

(57) 要約: 本発明は、保存安定性に優れ、液晶汚染を引き起こすことがほとんどなく、80℃程度の低温で十分に硬化させることができる液晶滴下工法用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶滴下工法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、熱ラジカル重合開始剤と、下記一般式 (A) で表される化合物からなる熱硬化剤とを含有する液晶滴下工法用シール剤である。一般式 (A) 中、X は、CH₂、CH(OH)、C(OH)₂、C₂H₄、CH₂CH(OH)、CH₂C(OH)₂、C(OH)C(OH)、CH₂CO、COCO、NH のいずれかで表される構造を表す。

WO 2012/077572 A1

明 細 書

発明の名称：

液晶滴下工法用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、保存安定性に優れ、液晶汚染を引き起こすことがほとんどなく、
80℃程度の低温で十分に硬化させることができる液晶滴下工法用シール剤
に関する。また、本発明は、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される
上下導通材料及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示セル等の液晶表示装置の製造方法は、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、従来の真空注入方式から、例えば、特
許文献1、特許文献2に開示されているような（メタ）アクリル樹脂等の光
硬化性樹脂と光重合開始剤、及び、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂と熱硬化
剤を含有する、光、熱併用硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた滴
下工法と呼ばれる液晶滴下方式にかわりつつある。

[0003] 光、熱併用硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた滴下工法では、ま
ず、2枚の電極付き基板の一方にシールパターンを形成する。次いで、シー
ル剤未硬化の状態で液晶の微小滴を基板の枠内に滴下し、真空下で他方の基
板を重ね合わせ、シール部に光を照射して光硬化性の樹脂の硬化を行う（仮
硬化工程）。その後、加熱して熱硬化性の樹脂の硬化を行い、液晶表示パネ
ルを作製する。

[0004] 通常、熱硬化性の樹脂を有するシール剤は、120℃程度の温度で1時間程
度加熱することにより熱硬化させているが、近年では、省エネルギー化や、
高速応答するものの高温での安定性の悪い液晶材料を用いるために、シール
剤をより低い温度で熱硬化させることが望まれている。しかしながら、従来
のシール剤は、80℃程度の低温で硬化させると接着力が低くなるという問
題があった。シール剤を低温で硬化させるための方法として、融点の低い熱

硬化剤や硬化促進剤を用いることが考えられるが、融点の低い熱硬化剤や硬化促進剤を用いると、シール剤のポットライフが短くなり、シール剤が保存安定性に劣るものとなるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-133794号公報

特許文献2：特開平5-295087号公報

発明の概要

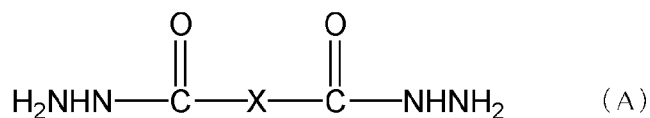
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、保存安定性に優れ、液晶汚染を引き起こすことがほとんどなく、80℃程度の低温で十分に硬化させることができる液晶滴下工法用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、下記一般式（A）で表される化合物からなる熱硬化剤とを含有する液晶滴下工法用シール剤である。

[0008] [化1]



[0009] 一般式（A）中、Xは、CH₂、CH(OH)、C(OH)₂、C₂H₄、CH₂CH(OH)、CH₂C(OH)₂、C(OH)C(OH)、CH₂CO、COCO、NHのいずれかで表される構造を表す。

以下に本発明を詳述する。

[0010] 本発明者は、熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤として一般式（A）で表される化合物とを組み合わせる用いることにより、保存安定性に優れ、液晶汚

染を引き起こすことがほとんどなく、80℃程度の低温で十分に硬化させることができる液晶滴下工法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。

[0011] 熱ラジカル重合開始剤と、熱硬化剤として一般式（A）で表される化合物とを組み合わせる用いることにより保存安定性に優れ、液晶汚染を引き起こすことがほとんどなく、80℃程度の低温で十分に硬化させることができるシール剤が得られる理由としては、以下のことが考えられる。

シール剤に熱ラジカル重合開始剤を用いると、熱硬化性が向上することが知られているが熱ラジカル開始剤はある程度の温度（110℃以上）まで達しないと反応が開始しない。また、一般式（A）で表される化合物からなる熱硬化剤は、エポキシ（メタ）アクリレート等の極性の高い樹脂との相溶性に優れ、熱硬化剤として液晶滴下工法用シール剤に用いた場合に液晶をほとんど汚染することがないことが知られているが、80℃程度の低温で硬化させると得られるシール剤は接着力に劣るものとなる。

しかしながら、熱ラジカル重合開始剤と該熱硬化剤とを組み合わせる用いた場合、樹脂との相溶性の高い該熱硬化剤は80℃程度の温度に達すると溶解が始まり、その溶解熱で熱ラジカル重合開始剤のラジカル開始点の温度が下がるために、ラジカル硬化と熱硬化を同時に開始することができるようになると考えられる。また、両者とも室温では硬化性樹脂との反応性が低いため、得られるシール剤は、ポットライフが長く、保存安定性に優れたものとなる。

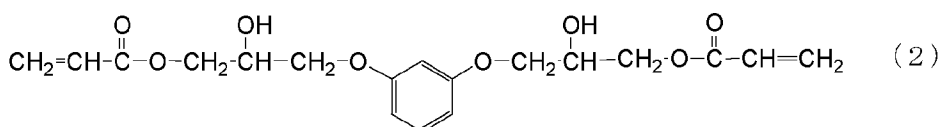
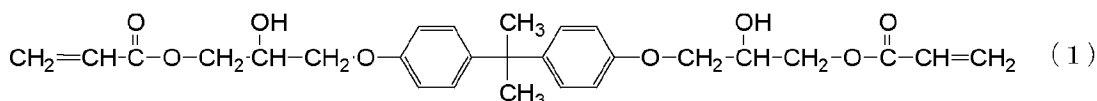
[0012] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂は、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂とエポキシ基を有する樹脂とを含有することが好ましく、上記（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂として、下記式（1）で表される樹脂及び／又は下記式（2）で表される樹脂を上記硬化性樹脂中に40重量%以上含有することがより好ましい。本発明の液晶滴下工法用シール剤において、熱硬化剤として用いる上記一般式（A）で表される化合物は極性が高いため、下記式（1）

や下記式（２）で表される極性の高い樹脂との相溶性が高く、これらを組み合わせて用いることにより、該熱硬化剤の液晶への溶出を防止し、液晶汚染を抑制することができる。上記の観点で特に、上記一般式（Ａ）で表される化合物の中でも、高極性であるマロン酸ジヒドラジドを、硬化性樹脂である下記式（１）で表される樹脂及び／又は下記式（２）で表される樹脂と組み合わせて用いることが好ましい。

上記硬化性樹脂における下記式（１）で表される樹脂及び／又は下記式（２）で表される樹脂の含有量が４０重量％未満であると、得られるシール剤が接着性に劣るものとなったり、液晶汚染を引き起こしたりすることがある。上記硬化性樹脂は、下記式（１）で表される樹脂及び／又は下記式（２）で表される樹脂を６０重量％以上含有することが更に好ましい。

[0013] [化2]



[0014] 上記（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂は特に限定されず、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。

なお、本明細書において上記（メタ）アクリロイルオキシ基とは、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を意味し、上記（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。また、本明細書において上記エポキシ（メタ）アクリレートとは、エポキシ樹脂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。

[0015] 上記 (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エステル化合物は特に限定されず、単官能のものとしては、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、4-ヒドロキシブチル (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、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、イソオクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ベンジル (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、フェノキシエチル (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、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、イミド (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (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、イソノニル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (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、ビスクロペンテニル (メタ) アクリレート、イソデシル (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、ジメチルアミノエチル (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、グリシジル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

[0016] また、2官能のものとしては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3-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、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、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、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、1, 3-ブチレングリコールジ（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톤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。

[0017] また、3官能以上のものとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、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、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、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、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、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。

[0018] 上記（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）アクリレートは特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂と（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。上記式（１）で表される樹脂や上記式（２）で表される樹脂もこのようにして得ることができる。

[0019] 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は特に限定されず、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、２，２′－ジアリルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物、ビスフェノールＡ型エピスルフィド樹脂等が挙げられる。

[0020] 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、エピコート８２８ＥＬ、エピコート１００４（いずれも三菱化学社製）、エピクロン８５０－Ｓ（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、エピコート806、エピコート4004（いずれも三菱化学社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールS型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロン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、エピコート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（新日鐵化学社製）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（新日鐵化学社製）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（新日鐵化学社製）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、エピコート630（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（新日鐵化学社製）、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（いずれも新日鐵化学社製）、エポリードPB（ダイセル化学工業社製）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。

上記ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピコートYL-7000（三菱化学社製）等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂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

鐵化学社製)、XAC4151(旭化成社製)、エピコート1031、エピコート1032(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。

[0021] 上記エポキシ(メタ)アクリレートとしては、具体的には例えば、レゾルシノール型エポキシアクリレートは、レゾルシノール型エポキシ樹脂(ナガセケムテックス社製、「EX-201」)360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210重量部を、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、5時間反応させることによって得ることができる。

[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、EBECRYL860、EBECRYL3200、EBECRYL3201、EBECRYL3412、EBECRYL3600、EBECRYL3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL3800、EBECRYL6040、EBECRYLRDX63182(いずれもダイセルサイテック社製)、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] 上記イソシアネートに水酸基を有する(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。

[0024] 上記イソシアネートは特に限定されず、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、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 6, 10-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

[0025] また、上記イソシアネートは特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール、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。

[0026] 上記水酸基を有する (メタ) アクリル酸誘導体は特に限定されず、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、4-ヒドロキシブチル (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、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、ビスフェノール A 型エポキシ (メタ) 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。

[0027] 上記ウレタン（メタ）アクリレートは、具体的には例えば、トリメチロールプロパン134重量部に、重合禁止剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウリレート0.01重量部、及び、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60℃で還流攪拌しながら2時間反応させ、次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート51重量部を加え、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、2時間反応させることにより得ることができる。

[0028] 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）、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL4858、EBECRYL8402、EBECRYL8804、EBECRYL8803、EBECRYL8807、EBECRYL9260、EBECRYL1290、EBECRYL5129、EBECRYL4842、EBECRYL210、EBECRYL4827、EBECRYL6700、EBECRYL220、EBECRYL2220（いずれもダイセルサイテック社製）、アートレジンUN-9000H、アートレジンUN-9000A、アートレジンUN-7100、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-330、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-1200TPK、アートレジンSH-500B（いずれも根上工業社製）、U-122P、U-108A、U-340P、U-4HA、U-6HA、U-324A、U-15HA、UA-5201P、UA-W2A、U-1084A、U-6LPA、U-2HA、U-2PHA、UA-4100、UA-7100、UA-4200、UA-4400、UA-340P、U-3HA、UA-7200、U-2061BA、U-10H、U-122A、U-340A、U-108、U-6H、UA-4000（いずれも新中村化学工業社製）、AH-600、AT-600、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306I（いずれも共栄社化学社製）等が挙げられる。

[0029] 上記（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂は、反応性の高さから分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基を2～3個有するものが好ましい。

[0030] 上記硬化性樹脂はエポキシ基を有する樹脂を含有することが好ましい。

上記エポキシ基を有する樹脂は特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、2, 2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物、ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂等が挙げられる。

[0031] 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、エピコート828EL、エピコート1004（いずれも三菱化学社製）、エピクロン850-S（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、エピコート806、エピコート4004（いずれも三菱化学社製）等が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

上記オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンN - 6 7 0 - E X P - S（D I C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H P 7 2 0 0（D I C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、N C - 3 0 0 0 P（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、E S N - 1 6 5 S（新日鐵化学社製）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、エピコート630（三菱化学社製）、エピクロン430（D I C社製）、T E T R A D - 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、Z X - 1 5 4 2（新日鐵化学社製）、エピクロン726（D I C社製）、エポライト80MFA（共栄社化学社製）、デナコールE X - 6 1 1（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、Y R - 4 5 0、Y R - 2 0 7（いずれも新日鐵化学社製）、エポリードP B（ダイセル化学工業社製）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E X - 1 4 7（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピコートY L - 7 0 0 0（三菱化学社製）等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂のうちその他に市販されているものとしては、例えば、Y D C - 1 3 1 2、Y S L V - 8 0 X Y、Y S L V - 9 0 C R（いずれも新日鐵化学社製）、X A C 4 1 5 1（旭化成社製）、エピコート1031、エピコート1032（いずれも三菱化学社製）、E X A - 7 1 2 0（D I C社製）、T E P I C（日産化学社製）等が挙げられる。

[0032] また、上記エポキシ基を有する樹脂は、例えば、1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基とエポキシ基とを有する樹脂であってもよい。このような化合物としては、例えば、2以上のエポキシ基を有する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られる部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

なお、上記硬化性樹脂は、上記1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基と

エポキシ基とを有する樹脂のみを含有するものであってもよい。

[0033] 上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂は、例えば、エポキシ樹脂と（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。具体的には例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（DIC社製、「N-770」）190gをトルエン500mLに溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン0.1gを加えて均一な溶液とし、この溶液にアクリル酸35gを還流撹拌下にて2時間滴下した後、更に還流撹拌を6時間行い、次に、トルエンを除去することによって、50モル%のエポキシ基がアクリル酸と反応したフェノールノボラック型部分アクリル変性エポキシ樹脂を得ることができる（この場合50%部分アクリル化されている）。

[0034] 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（ダイセルサイテック社製）が挙げられる。

[0035] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は、硬化性樹脂中の（メタ）アクリロイルオキシ基とエポキシ基との比がモル比で50：50～95：5になるように上記（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂と上記エポキシ基を有する樹脂とを配合することが好ましい。

[0036] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は、熱ラジカル重合開始剤を含有する。
上記熱ラジカル重合開始剤は、10時間半減期温度の好ましい下限が50℃、好ましい上限が90℃である。上記熱ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度が50℃未満であると、得られる液晶滴下工法用シール剤の貯蔵安定性が悪くなることがある。上記熱ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度が90℃を超えると、本発明の液晶滴下工法用シール剤の硬化に高温かつ長時間を要し、パネルの生産性に影響を与えることがある。
なお、本明細書において上記10時間半減期温度とは、不活性ガスの存在下において、一定の温度で10時間熱分解反応を行った際に熱ラジカル重合開始剤の濃度が反応前の濃度の半分になるときの温度である。

[0037] 上記熱ラジカル重合開始剤は特に限定されず、アゾ化合物、有機過酸化物等が挙げられる。なかでも、数平均分子量が5000～10万である高分子アゾ化合物からなる高分子アゾ開始剤が好ましい。

[0038] 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5000、好ましい上限は10万である。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量が5000未満であると、高分子アゾ開始剤が液晶に悪影響を与えることがある。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量が10万を超えると、（メタ）アクリル基を有する樹脂への混合が困難になることがある。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1万、より好ましい上限は9万である。

[0039] 上記高分子アゾ開始剤は、ブラックマトリックス等により光の当たらない箇所シールの部分であっても熱により確実に硬化させることが可能であり、かつ、液晶汚染を生じることが極めて少ないことから、ポリジメチルシロキサンユニット又はポリアルキレンオキサイドユニットを有することが好ましい。

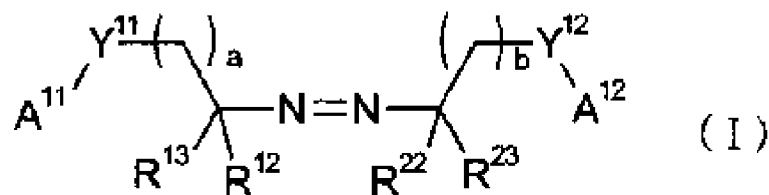
上記ポリアルキレンオキサイドユニットを有する構造としては、ポリエチレンオキサイド構造を有するものが好ましい。

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、市販されているものとしては、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。

[0040] 上記高分子アゾ化合物としては、その他にも特開2008-50572号公報や特開2003-12784号公報に記載された下記一般式（I）で表される高分子アゾ化合物も好適に用いることができる。

[0041]

[化3]



[0042] 式 (I) 中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基又はシアノ基を表し、 a 及び b は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の数であり、 A^{11} 及び A^{12} は、高分子鎖であり、 Y^{11} 及び Y^{12} は、それぞれ独立に、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ である。

[0043] 上記一般式 (I) 中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{22} 及び R^{23} で表わされる炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、 t -アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、 t -ヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、 t -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等が挙げられる。

[0044] 上記一般式 (I) 中、 A^{11} 及び A^{12} で表わされる高分子鎖は特に限定されず、例えば、ポリオキシレン鎖、ポリメチレン鎖、ポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリシロキサン鎖、ポリ (メタ) アクリレート鎖、ポリスチレン-酢酸ビニル鎖、ポリアミド鎖、ポリイミド鎖、ポリウレタン鎖、ポリウレア鎖、ポリペプチド鎖等が挙げられる。なかでも、 Y^{11} が $-\text{O}-\text{CO}-$ であり、 Y^{12} が $-\text{CO}-\text{O}-$ である化合物が好ましく、 A^{11} 及び A^{12} で表される高分子鎖が、ポリエーテル鎖及びポリエステル鎖であるものが、特に安価で製造が容易であるのでより好ましい。

[0045] 上記一般式 (I) のうち、 A^{11} 及び A^{12} がポリエーテル鎖である高分子アゾ化合物の中では、下記一般式 (II) で示される化合物が、溶解性がよく、重合開始剤の分子量制御が容易であるのでより好ましい。

[0046] [化4]

$$R^{11}-O-(Z^{12}O)_n-(Z^{11}O)_m-C(=O)-(CH_2)_a-C(R^{13})(R^{12})-N=N-C(R^{22})(R^{23})-C(=O)-(CH_2)_b-C(=O)-(O-Z^{22})_t-(O-Z^{21})_s-O-R^{21} \quad (II)$$

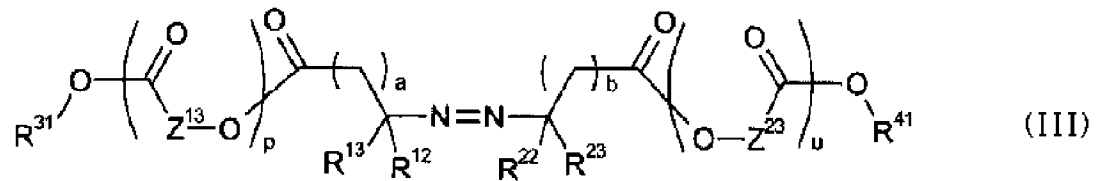
[0047] 式(11)中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 a 及び b は、上記一般式(1)と同じであり、 R^{11} 及び R^{21} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～24のアルキル基を表し、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{21} 及び Z^{22} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4のアルキレン基を表し、 m 、 n 、 s 及び t は、それぞれ独立に、0～1000の数であり、 $m+n$ の和、 $s+t$ の和は、それぞれ独立に、2以上である。

[0048] 上記一般式(11)中、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{21} 及び Z^{22} で表わされる炭素原子数1～4のアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、テトラメチレン基、ブチレン基、イソブチレン基、エチルエチレン基、ジメチルエチレン基等が挙げられ、 R^{11} 及び R^{21} で表わされる炭素原子数1～24のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、t-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、ラウリル基、ステアリル基、ベヘニル基等が挙げられる。 R^{11} 及び R^{21} で表わされる炭素原子数1～24のアルキル基は、炭素原子数が1～4であるものが、反応性が高いため好ましい。

[0049] 上記一般式（Ⅰ）で示される高分子アゾ化合物のA¹¹及びA¹²がポリエステル鎖であるものの中では、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で示される化合物が、溶解性が良く、耐水性に優れているため好ましい。

[0050]

[化5]



[0051] 式 (III) 中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 a 及び b は、上記一般式 (I) と同じであり、 Z^{13} 及び Z^{23} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～18 のアルキレン基を表し、 R^{31} 及び R^{41} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基を表し、 p 及び u は、それぞれ独立に、1～1000 の数である。

[0052] 上記一般式 (III) 中、 Z^{13} 、 Z^{23} で表わされる炭素原子数 1～18 のアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、テトラメチレン基、ブチレン基、イソブチレン基、エチルエチレン基、ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、1,4-ペンタンジイル基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、1,4-ウンデカンジイル基、ドデカメチレン基、1,11-ヘプタデカンジイル基、オクタデカメチレン基等が挙げられ、 R^{31} 及び R^{41} で表わされる炭素原子数 1～24 のアルキル基は、上記一般式 (I) における R^{11} 及び R^{21} として例示したものが挙げられる。 R^{31} 及び R^{41} で表わされる炭素原子数 1～24 のアルキル基は、炭素原子数が 1～4 であるものが、反応性が高いため好ましい。

[0053] 上記一般式 (III) 中、 p 及び u が 20～100 であるものが、反応性が高いため好ましい。

[0054] 上記有機過酸化物は特に限定されず、10時間半減期温度の下限が 80℃、上限が 150℃のものが好適に用いられる。上記 10時間半減期温度が 80℃未満であると、得られるシール剤の常温における粘度の安定性が乏しくなることがある。上記 10時間半減期温度が 150℃を超えると、得られるシール剤の反応性が乏しくなり、80℃で迅速な硬化ができないことがある。

上記 10 時間半減期温度のより好ましい下限は 100℃、より好ましい上限は 130℃である。

なお、本明細書において上記 10 時間半減期温度とは、熱ラジカル重合開始剤の濃度が初期値の半分に減少する時間が 10 時間となる温度を意味する。

[0055] 上記有機過酸化物系化合物としては、具体的には例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド系化合物や、1, 1-ジ(tert-ブチルパーオキシシクロヘキサン)等のパーオキシケタール系化合物や、tert-ブチルパーオキシビバレート等のアルキルパーオキシエステル系化合物や、ジラウロイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド系化合物や、(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネイト等のパーオキシジカーボネイト系化合物や、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト等のパーオキシカーボネイト系化合物や、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド系化合物や、tert-アミルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド系化合物等が挙げられる。

[0056] 上記熱ラジカル重合開始剤としては、市販品を用いることもでき、有機過酸化物系化合物の市販品としては、例えば、パーメックD、パーメックH、パーメックN(いずれも日油社製)、ルペロックスDDM(アルケマ吉富社製)等のケトンパーオキサイド系化合物や、パーヘキサC、パーヘキサMC(いずれも日油社製)、ルペロックス230(アルケマ吉富社製)等のパーオキシケタール系化合物や、パーブチルE、パーヘキサ250、パーオクタO、パーヘキシルO(いずれも日油社製)等のアルキルパーオキシエステル系化合物や、パーロイルL、パーロイルSA、パーロイルIB(いずれも日油社製)等のジアシルパーオキサイド系化合物や、パーロイルTCP、パーロイルOPP、パーロイルSBP(いずれも日油社製)等のパーオキシジカーボネイト系化合物や、カヤカルボンAIC-75(化薬アクゾ社製)、ルペロックスTBEC(アルケマ吉富社製)等のパーオキシカーボネイト系化合物や、ルペロックスDI(アルケマ吉富社製)、パーブチルD(日油社製)等のジアルキルパーオキサイド系化合物や、パーメンタH、パークルミP(

いずれも日油社製）、ルペロックスT A H（アルケマ吉富社製）等のハイドロパーオキサイド系化合物等が挙げられる。

[0057] 本発明の液晶滴下工法用シール剤における上記熱ラジカル重合開始剤の含有量は特に限定されないが、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30重量部である。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量が0.1重量部未満であると、上記シール剤を80℃程度の低温で硬化させることができなくなることがある。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量が30重量部を超えると、得られる液晶滴下工法用シール剤の粘度が高くなり、塗布作業性等に悪影響を与えることがある。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0.5重量部、より好ましい上限は10重量部である。

[0058] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は、一般式（A）で表される化合物からなる熱硬化剤を含有する。

上記一般式（A）で表される化合物からなる熱硬化剤は、少量でも十分に熱硬化を進行させることができるため、エポキシ当量に対して配合量を少なくすることで液晶汚染を抑制することができる。

[0059] 上記一般式（A）で表される化合物としては、具体的には例えば、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド等が挙げられる。なかでも、マロン酸ジヒドラジドは、高極性である樹脂との相溶性や熱反応性に優れるため、一般式（A）で表される化合物としてマロン酸ジヒドラジドを用いることで、液晶汚染を抑制する効果、熱硬化性、及び、接着性に特に優れる液晶滴下工法用シール剤を得ることができる。

更に、上記マロン酸ジヒドラジドを、硬化性樹脂である上記式（1）で表される樹脂及び／又は上記式（2）で表される樹脂と組み合わせて用いることにより、液晶汚染を抑制する効果、熱硬化性、及び、接着性を更に向上させることができる。

[0060] 上記一般式（A）で表される化合物からなる熱硬化剤の含有量は特に限定さ

れないが、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限は 0.5 重量部、好ましい上限は 10 重量部である。上記一般式 (A) で表される化合物からなる熱硬化剤の含有量が 0.5 重量部未満であると、シール剤を 80℃程度の低温で硬化させることができなくなることがある。上記一般式 (A) で表される化合物からなる熱硬化剤の含有量が 10 重量部を超えると、液晶汚染を引き起こし、得られる液晶表示素子の表示性能が低下することがある。上記一般式 (A) で表される化合物からなる熱硬化剤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 5 重量部、更に好ましい下限は 1.6 重量部、更に好ましい上限は 4.0 重量部である。

[0061] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は、光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。上記光ラジカル重合開始剤は特に限定されないが、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、チオキサントン等を好適に用いることができる。また、上記光ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE01、ルシリン TPO（いずれも BASF 社製）、ベンソインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル（以上、いずれも東京化成工業社製）等が挙げられる。なかでも吸収波長域が広いことから、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE OXE01、及び、ルシリン TPO が好適である。これらの光ラジカル重合開始剤は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0062] 上記光ラジカル重合開始剤の含有量は特に限定されないが、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 重量部未満であ

ると、本発明の液晶滴下工法用シール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記光ラジカル重合開始剤の含有量が10重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。

[0063] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は、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。

上記充填剤は特に限定されず、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等の有機充填剤が挙げられる。これらの充填剤は、分散性や密着性向上の目的で、シランカップリング剤等で表面処理を施していてもよい。

[0064] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は、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。

上記シランカップリング剤は特に限定されないが、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。

[0065] 本発明の液晶滴下工法用シール剤は、更に、必要に応じて、粘度調整の為に反応性希釈剤、チクソ性を調整する揺変剤、パネルギャップ調整の為にポリマービーズ等のスペーサー、3-パークロロフェニル-1,1-ジメチル尿素等の硬化促進剤、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。

[0066] 本発明の液晶滴下工法用シール剤を製造する方法は特に限定されず、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー

、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、上記硬化性樹脂と、上記熱ラジカル重合開始剤と、上記一般式（A）で表される化合物からなる熱硬化剤と、必要に応じて添加するシランカップリング剤等とを混合する方法等が挙げられる。この際、含有するイオン性不純物を除去するために、イオン吸着性固体と接触させてもよい。

[0067] 本発明の液晶滴下工法用シール剤に、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滴下工法用シール剤と導電性微粒子とを含有する上下導通材料もまた、本発明の1つである。

[0068] 上記導電性微粒子は特に限定されず、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。

[0069] 本発明の液晶滴下工法用シール剤及び／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。

[0070] 本発明の液晶表示素子を製造する方法としては、例えば、ITO薄膜等の電極付きの2枚の透明基板の一方に、本発明の液晶滴下工法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長方形のシールパターンを形成する工程、本発明の液晶滴下工法用シール剤等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塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせる工程、及び、本発明の液晶滴下工法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

[0071] 本発明によれば、保存安定性に優れ、液晶汚染を引き起こすことがほとんどなく、80℃程度の低温で十分に硬化させることができる液晶滴下工法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、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子を提供すること

ができる。

発明を実施するための形態

[0072] 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。

[0073] (A) レゾルシノール型エポキシアクリレートの合成

レゾルシノール型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス製、「デナコールE X-201」）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649重量部を、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、5時間反応させた。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、レゾルシノール型エポキシアクリレート（A）を得た。

[0074] (B) ビスフェノールA型エポキシアクリレートの合成

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、「エピコート828EL」）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424重量部を、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、5時間反応させた。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、ビスフェノールA型エポキシアクリレート（B）を得た。

[0075] (C) ビスフェノールF型エポキシアクリレートの合成

ビスフェノールF型エポキシ樹脂（DIC社製、「エピクロン830S」）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462重量部を、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、5時間反応させた。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、ビスフェノールF型エポキシアクリレート（C）を得た。

[0076] (D) 部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の合成

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学社製、「エピコート828EL」）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212重量部を、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、5時間反応させた。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、50%部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂（D）を得た。

[0077] (E) 部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂の合成

ビスフェノールE型エポキシ樹脂（三井化学社製、「エポミックR710」）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221重量部を、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、5時間反応させた。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、50%部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂（E）を得た。

[0078] (F) 部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂の合成

ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂（新日鐵化学社製、「YSLV80DE」）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229重量部を、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌し、5時間反応させた。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、50%部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂（F）を得た。

[0079]（実施例1～23、比較例1～8、及び、参考例1）

表1～6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」）を用いて混合後、更に3本ロールを用いて混合させることにより実施例1～23、比較例1～8、及び、参考例1の液晶滴下工法用シール剤を調製した。

[0080] <評価>

実施例、比較例、及び、参考例で得られた液晶滴下工法用シール剤について以下の評価を行った。結果を表1～6に示した。

[0081]（パネル表示ムラ評価1）

透明電極と配向膜とが形成された基板に、得られた液晶滴下工法用シール剤を正方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布してシールパターンを形成した。形成したシールパターンの内部に得られた液晶滴下工法用シール剤を点打ちした。続いて液晶（チッソ社製、「JC-5004LA」）の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、真空中にて別の透明電極と配向膜とが形成された基板を重ね合わせた。真空を解除した後、外枠シール部にメタルハライドランプを用いて100mW/cm²の紫外線を30秒照射した。この時、点打ちした液晶滴下工法用シール剤には紫外線が照射されないようにマスクをした。その後液晶アニールを80℃で1時間行い、液晶滴下工法用シール剤を熱硬化させて液晶表示素子を得た。

[0082] 得られた液晶表示素子について、点打ちした液晶滴下工法用シール剤周辺の液晶に生じる色ムラを通電状態で目視にて観察した。その結果、色ムラが全くなかった場合を「◎」、色ムラがほとんどなかった場合を「○」、少し色ムラがあった場合を「△」、色ムラがかなりあった場合を「×」として評価した。

[0083]（パネル表示ムラ評価2）

透明電極と配向膜とが形成された基板に、得られた液晶滴下工法用シール剤

を正方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布してシールパターンを形成した。形成したシールパターンの内部に得られた液晶滴下工法用シール剤を点打ちした。続いて液晶（チッソ社製、「JC-5004LA」）の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、真空中にて別の透明電極と配向膜とが形成された基板を重ね合わせた。真空を解除した後、外枠シール部にメタルハライドランプを用いて $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を30秒照射した。この時、点打ちした液晶滴下工法用シール剤には紫外線が照射されないようにマスクをした。その後液晶アニールを 120°C で1時間行い、液晶滴下工法用シール剤を熱硬化させて液晶表示素子を得た。

[0084] 得られた液晶表示素子について、点打ちした液晶滴下工法用シール剤周辺の液晶に生じる色ムラを通電状態で目視にて観察した。その結果、色ムラが全くなかった場合を「◎」、色ムラがほとんどなかった場合を「○」、少し色ムラがあった場合を「△」、色ムラがかなりあった場合を「×」と評価した。

[0085] （接着強度評価1）

得られた液晶滴下工法用シール剤100重量部に対して平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のポリマービーズ（積水化学工業社製、「ミクロパールSP」）3重量部を遊星式攪拌装置によって分散させ均一な液とし、極微量をITO電極付き無アルカリガラス（ $20\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 0.7\text{ mm t}$ ）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滴下工法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20秒照射した。その後 80°C で1時間の加熱を行い、接着試験片を得た。この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（比較単位は N/cm^2 ）。接着強度が $200\text{ N}/\text{cm}^2$ 以上であった場合を「○」、 $150\text{ N}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{ N}/\text{cm}^2$ 未満であった場合を「△」、 $150\text{ N}/\text{cm}^2$ 未満であった場合を「×」として評価した。

[0086] （接着強度評価2）

得られた液晶滴下工法用シール剤100重量部に対して平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のポ

リマービーズ（積水化学工業社製、「ミクロパールSP」）3重量部を遊星式攪拌装置によって分散させ均一な液とし、極微量をITO電極付き無アルカリガラス（20mm×50mm×0.7mm t）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滴下工法用シール剤を押し広げ、タルハイドランプを用いて100mW/cm²の紫外線を20秒照射した。その後120℃で1時間の加熱を行い、接着試験片を得た。この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（比較単位はN/cm²）。接着強度が200N/cm²以上であった場合を「○」、150N/cm²以上200N/cm²未満であった場合を「△」、150N/cm²未満であった場合を「×」として評価した。

[0087] （保存安定性評価）

得られた液晶滴下工法用シール剤を温度25℃、湿度50%RHの雰囲気下で48時間保存した後に、E型粘度計で粘度を測定し、保存前の粘度からの増粘率を下記の式にて計算した。

$$\text{増粘率（\%）} = 100 \times (\text{保存後の粘度}) / (\text{保存前の粘度})$$

増粘率が120%未満であった場合を「○」、120%以上130%未満であった場合を「△」、130%以上であった場合を「×」として評価した。

[0088]

[表1]

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	
組成 (重量部)	硬化性樹脂	レゾルシノール型エポキシアクリレート(A)	80	80	80	80	80	—	—	
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート(B)	—	—	—	—	—	80	—	
		ビスフェノールF型エポキシアクリレート(C)	—	—	—	—	—	—	80	
		部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂(D)	20	20	20	20	20	20	20	
		部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂(E)	—	—	—	—	—	—	—	
		部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂(F)	—	—	—	—	—	—	—	
		IRGACURE 651(BASF社製)	1	—	—	—	—	1	1	
		VPE-0201(分子重量約2万)(和光純薬工業社製)	2	—	—	—	—	2	2	
		VPE-0401(分子重量約3万)(和光純薬工業社製)	—	2	—	—	—	—	—	
		VPE-0601(分子重量約3万)(和光純薬工業社製)	—	—	2	—	—	—	—	
	VPS-0501(分子重量約4万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	2	—	—	—		
	VPS-1001(分子重量約8万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	2	—	—		
	有機過酸化化合物	—	—	—	—	—	—	—		
	シランカップリング剤	KBM-403(信越シリコーン社製)	1	1	1	1	1	1	1	
		充填剤	10	10	10	10	10	10	10	
	熱硬化剤	硬化促進剤	SO-C2(アドマテックス社製)	—	—	—	—	—	—	
			2MZA-PW(四国化成工業社製)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
		一般式(A)で表される化合物	マロン酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—	—	—
			コハク酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—	—	—
			リンゴ酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—	—	—
酒石酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)			—	—	—	—	—	—	—	
アミキユアVDH-J(味の素ファインテクノ社製)			—	—	—	—	—	—	—	
イソフタル酸ジヒドРАЗジド(大塚化学社製)			—	—	—	—	—	—	—	
アジピン酸ジヒドРАЗジド(大塚化学社製)			—	—	—	—	—	—	—	
セバシン酸ジヒドРАЗジド(大塚化学社製)			—	—	—	—	—	—	—	
ハネル評価	パネル表示ムラ評価1(80℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	パネル表示ムラ評価2(120℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	接着強度評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
評価	接着強度評価	接着強度評価1(80℃硬化後)	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
		接着強度評価2(120℃硬化後)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	保存安定性評価	25℃、50%RH、48時間後	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0089] [表2]

		実施例									
		8	9	10	11	12	13				
組成 (重量部)	硬化性樹脂	レゾルシノール型エポキシアクリレート(A)	80	80	—	—	—	—			
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート(B)	—	—	80	80	—	—			
		ビスフェノールF型エポキシアクリレート(C)	—	—	—	—	80	80			
		部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂(D)	—	—	—	—	—	—			
		部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂(E)	20	—	20	—	20	—			
		部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂(F)	—	20	—	20	—	20			
		IRGACURE 651(BASF社製)	1	1	1	1	1	1			
		VPE-0201(分子量約2万)(和光純薬工業社製)	2	2	2	2	2	2			
		VPE-0401(分子量約3万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—			
		VPE-0601(分子量約3万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—			
		VPS-0501(分子量約4万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—			
		VPS-1001(分子量約8万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—			
	パーハキシルO(日油社製)	—	—	—	—	—	—				
	硬化促進剤	シランカップリング剤	1	1	1	1	1	1			
		充填剤	10	10	10	10	10	10			
		硬化促進剤	—	—	—	—	—	—			
		一般式(A)で表される化合物	マロン酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
			コハク酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—	—		
			リンゴ酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—	—		
			酒石酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—	—		
			アミキュアVDH-J(味の素ファインテクノ社製)	—	—	—	—	—	—		
		その他	イソフタル酸ジヒドラジド(大塚化学社製)	—	—	—	—	—	—		
			アジピン酸ジヒドラジド(大塚化学社製)	—	—	—	—	—	—		
			セバシン酸ジヒドラジド(大塚化学社製)	—	—	—	—	—	—		
			パネル表示ムラ評価1(80℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	○	○		
			パネル表示ムラ評価2(120℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
		評価	接着強度評価	○	○	○	○	△	△		
接着強度評価2(120℃硬化後)			○	○	○	○	○	○			
保存安定性評価	○		○	○	○	○	○				

[0090] [表3]

			実施例									
			14	15	16	17	18	19	20			
組成 (重量部)	硬化性樹脂	レゾルシノール型エポキシアクリレート(A)										
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート(B)	40	—	—	—	—	—	—	—	—	
		ビスフェノールF型エポキシアクリレート(C)	—	40	20	—	—	—	—	—	—	
		部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂(D)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
		部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂(E)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂(F)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		IRGACURE 651(BASF社製)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		VPE-0201(分子重量約2万)(和光純薬工業社製)	2	2	2	2	2	2	2	2	—	
		VPE-0401(分子重量約3万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		VPE-0601(分子重量約3万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	VPS-0501(分子重量約4万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	VPS-1001(分子重量約8万)(和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	有機過酸化化合物	—	—	—	—	—	—	—	—	2		
	シランカップリング剤	KBM-403(信越シリコーン社製)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		充填剤	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		硬化促進剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		2MZA-PW(四国化成工業社製)	1.6	1.6	1.6	—	—	—	—	—	1.6	
	熱硬化剤	一般式(A)で表される化合物	マロン酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	1.8	—	—	—	—	
			コハク酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	1.9	—	—	—	
			リンゴ酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—	2.1	—	—	
酒石酸ジヒドРАЗジド(日本ファインケム社製)			—	—	—	—	—	—	—	—		
アミキュアVDH-J(味の素ファインテクノ社製)			—	—	—	—	—	—	—	—		
その他		イソフタル酸ジヒドРАЗジド(大塚化学社製)	—	—	—	—	—	—	—	—		
		アジピン酸ジヒドРАЗジド(大塚化学社製)	—	—	—	—	—	—	—	—		
		セバシン酸ジヒドРАЗジド(大塚化学社製)	—	—	—	—	—	—	—	—		
		パネル表示ムラ評価1(80℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
		パネル表示ムラ評価2(120℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
評価	接着強度評価	接着強度評価1(80℃硬化後)	◎	△	◎	△	△	△	△	△		
		接着強度評価2(120℃硬化後)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	保存安定性評価	25℃、50%RH、48時間後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		

[0091] [表4]

		実施例		
		21	22	23
組成 (重量部)	硬化性樹脂	レゾルシノール型エポキシアクリレート (A)		
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート (B)		
		ビスフェノールF型エポキシアクリレート (C)		
		部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (D)		
		部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂 (E)		
		部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂 (F)		
	光ラジカル重合開始剤		1	1
	熱ラジカル重合開始剤	VPE-0201 (分子量約2万) (和光純薬工業社製)		
		VPE-0401 (分子量約3万) (和光純薬工業社製)		
		VPE-0601 (分子量約3万) (和光純薬工業社製)		
		VPS-0501 (分子量約4万) (和光純薬工業社製)		
		VPS-1001 (分子量約8万) (和光純薬工業社製)		
	有機過酸化物		—	—
	シランカップリング剤		1	1
	充填剤	SO-C2 (アドマテックス社製)		
		2MZA-PW (四国化成工業社製)		
	熱硬化剤	マロン酸ジヒドラージド (日本ファインケム社製)		
		コハク酸ジヒドラージド (日本ファインケム社製)		
		リンゴ酸ジヒドラージド (日本ファインケム社製)		
		酒石酸ジヒドラージド (日本ファインケム社製)		
		アミキユアVDH-J (味の素ファインテックノ社製)		
		イソフタル酸ジヒドラージド (大塚化学社製)		
		アジピン酸ジヒドラージド (大塚化学社製)		
		セバシン酸ジヒドラージド (大塚化学社製)		
評価	パネル評価		○	◎
	接着強度評価		○	◎
	接着強度評価1 (80°C硬化後)		△	○
	接着強度評価2 (120°C硬化後)		○	○
	保存安定性評価		○	○

[0092]

[表5]

		比較例			
		1	2	3	4
組成 (重量部)	硬化性樹脂	レゾルシノール型エポキシアクリレート(A)			
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート(B)			
		ビスフェノールF型エポキシアクリレート(C)			
		部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂(D)			
		部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂(E)			
		部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂(F)			
	光ラジカル重合開始剤	IRGACURE 651(BASF社製)			
		VPE-0201(分子量約2万)(和光純薬工業社製)			
		VPE-0401(分子量約3万)(和光純薬工業社製)			
		VPE-0601(分子量約3万)(和光純薬工業社製)			
		VPS-0501(分子量約4万)(和光純薬工業社製)			
		VPS-1001(分子量約8万)(和光純薬工業社製)			
	熱ラジカル重合開始剤	有機過酸化物			
		シランカップリング剤			
		シリカ			
		硬化促進剤			
		一般式(A)で表される化合物			
		熱硬化剤			
評価	パネル評価	マロン酸ジヒドランジド(日本ファインケム社製)			
		コハク酸ジヒドランジド(日本ファインケム社製)			
		リンゴ酸ジヒドランジド(日本ファインケム社製)			
		酒石酸ジヒドランジド(日本ファインケム社製)			
		アミキユアVDH-J(味の素ファインテックノ社製)			
		イソフタル酸ジヒドランジド(大塚化学社製)			
	接着強度評価	アジピン酸ジヒドランジド(大塚化学社製)			
		セバシン酸ジヒドランジド(大塚化学社製)			
		パネル表示ムラ評価1(80℃硬化後通電)			
		パネル表示ムラ評価2(120℃硬化後通電)			
評価	接着強度評価	接着強度評価1(80℃硬化後)			
		接着強度評価2(120℃硬化後)			
	保存安定性評価	25℃、50%RH、48時間後			

[0093]

[表6]

		比較例					参考例	
		5	6	7	8			
組成 (重量部)	硬化性樹脂	レゾルシノール型エポキシアクリレート(A)	80	80	80	80	1	
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート(B)	—	—	—	—	—	
		ビスフェノールF型エポキシアクリレート(C)	—	—	—	—	—	
		部分アクリル変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂(D)	20	20	20	20	20	
		部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ樹脂(E)	—	—	—	—	—	
		部分アクリル変性ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂(F)	—	—	—	—	—	
	光ラジカル重合開始剤	IRGACURE 651(BASF社製)	1	1	1	1	1	
	熱ラジカル 重合開始剤	高分子 アゾ開始剤	VPE-0201 (分子量約2万) (和光純薬工業社製)	2	2	2	2	2
			VPE-0401 (分子量約3万) (和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—
			VPE-0601 (分子量約3万) (和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—
			VPS-0501 (分子量約4万) (和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—
			VPS-1001 (分子量約8万) (和光純薬工業社製)	—	—	—	—	—
	有機過酸化物	パーヘキシルO(日油社製)	—	—	—	—	—	
	シランカップリング剤	KBM-403(信越シリコン社製)	1	1	1	1	1	
	充填剤	シリカ	10	10	10	10	10	
	硬化促進剤	2MZA-PW(四国化成工業社製)	2	2	2	2	2	
	熱硬化剤	一般式(A)で 表される 化合物	マロン酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	1.6
			コハク酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—
			リンゴ酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—
			酒石酸ジヒドラジド(日本ファインケム社製)	—	—	—	—	—
アミキユアVDH-J(味の素ファインテクノ社製)		3.8	—	—	—	—		
その他	イソフタル酸ジヒドラジド(大塚化学社製)	—	2.4	—	—	—		
	アジピン酸ジヒドラジド(大塚化学社製)	—	—	2.1	—	—		
	セバシン酸ジヒドラジド(大塚化学社製)	—	—	—	2.8	—		
	パネル表示ムラ評価1(80℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	◎		
評価	パネル評価	パネル表示ムラ評価2(120℃硬化後通電)	◎	◎	◎	◎	◎	
		接着強度評価1(80℃硬化後)	△	△	△	△	△	
	接着強度評価	接着強度評価2(120℃硬化後)	△	△	△	△	△	
		保存安定性評価	25℃、50%RH、48時間後	×	×	×	×	×

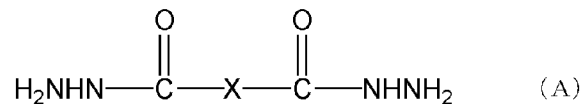
産業上の利用可能性

[0094] 本発明によれば、保存安定性に優れ、液晶汚染を引き起こすことがほとんどなく、80℃程度の低温で十分に硬化させることができる液晶滴下工法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、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、下記一般式（A）で表される化合物からなる熱硬化剤とを含有することを特徴とする液晶滴下工法用シール剤。

[化1]

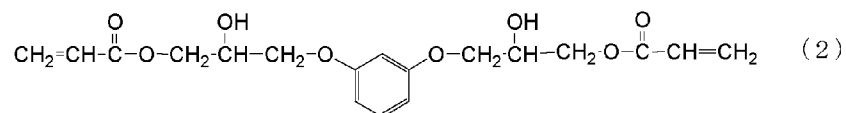
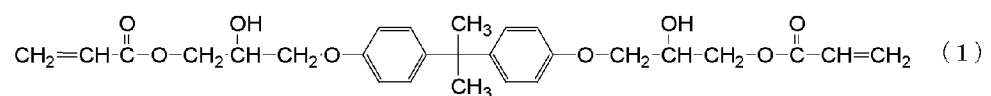


一般式（A）中、Xは、 CH_2 、 $\text{CH}(\text{OH})$ 、 $\text{C}(\text{OH})_2$ 、 C_2H_4 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})$ 、 CH_2CO 、 COCO 、 NH のいずれかで表される構造を表す。

[請求項2] 一般式（A）で表される化合物は、マロン酸ジヒドラジドであることを特徴とする請求項1記載の液晶滴下工法用シール剤。

[請求項3] 硬化性樹脂は、下記式（1）で表される樹脂及び／又は下記式（2）で表される樹脂を40重量%以上含有することを特徴とする請求項1又は2記載の液晶滴下工法用シール剤。

[化2]



[請求項4] 熱ラジカル重合開始剤は、数平均分子量が5000～10万である高分子アゾ化合物であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の液晶滴下工法用シール剤。

[請求項5] 高分子アゾ化合物は、ポリジメチルシロキサンユニット又はポリアルキレンオキサイドユニットを有することを特徴とする請求項4記載の液晶滴下工法用シール剤。

[請求項6] 請求項1、2、3、4又は5記載の液晶滴下工法用シール剤と、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 記載の液晶滴下工法用シール剤及び
／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/JP2011/077823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01) i, C08G59/46(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, C08G59/46, 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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/114184 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraphs [0068] to [0073] & US 2010/0230638 A1 & CN 101416104 A & KR 10-2008-0105173 A	1-7
Y	WO 2009/128470 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0014] to [0017], [0054], [0084] to [0094] & JP 2011-59700 A & CN 102007447 A & KR 10-2011-0007091 A	1-7
A	WO 2008/139736 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 20 November 2008 (20.11.2008), entire text & CN 101681067 A & KR 10-2009-0127190 A	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

10 January, 2012 (10.01.12)

Date of mailing of the international search report

17 January, 2012 (17.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077823

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 2007-334174 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), entire text & WO 2007/148518 A1 & KR 10-2009-0018632 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C08G59/46(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（I P C））

Int.Cl. G02F1/1339, C08G59/46, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/114184 A1（積水化学工業株式会社）2007.10.11, 【0068】 - 【0073】 & US 2010/0230638 A1 & CN 101416104 A & KR 10-2008-0105173 A	1-7
Y	WO 2009/128470 A1（積水化学工業株式会社）2009.10.22, 【0014】 - 【0017】 , 【0054】 , 【0084】 - 【0094】 & JP 2011-59700 A & CN 102007447 A & KR 10-2011-0007091 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
「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

1 0 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

高松 大

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

2 L

3 3 1 0

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	WO 2008/139736 A1 (三井化学株式会社) 2008.11.20, 全文 & CN 101681067 A & KR 10-2009-0127190 A	1-7
A	JP 2007-334174 A (日本化薬株式会社) 2007.12.27, 全文 & WO 2007/148518 A1 & KR 10-2009-0018632 A	1-7