

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7231794号
(P7231794)

(45)発行日 令和5年3月1日(2023.3.1)

(24)登録日 令和5年2月20日(2023.2.20)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 243/38 (2006.01)	C 0 7 C 243/38 C S P
G 0 2 F 1/1339(2006.01)	G 0 2 F 1/1339 5 0 5
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 K 5/24 (2006.01)	C 0 8 K 5/24
C 0 8 G 59/40 (2006.01)	C 0 8 G 59/40

請求項の数 6 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-541222(P2022-541222)	(73)特許権者 000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(86)(22)出願日 令和4年6月20日(2022.6.20)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2022/024548	(74)代理人 110000914 弁理士法人W i s e P l u s
審査請求日 令和4年9月22日(2022.9.22)	
(31)優先権主張番号 特願2021-103432(P2021-103432)	(72)発明者 山野(高岡) 恵理奈 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(32)優先日 令和3年6月22日(2021.6.22)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 草加 達也 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号 特願2021-181930(P2021-181930)	(72)発明者 竹田 幸平 茨城県つくば市和台3-2 積水化学工業株式会社内
(32)優先日 令和3年11月8日(2021.11.8)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 脇岡 さやか 最終頁に続く
早期審査対象出願	

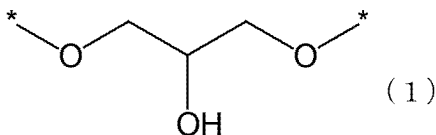
(54)【発明の名称】 ヒドラジド化合物、硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、及び、液晶表示素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

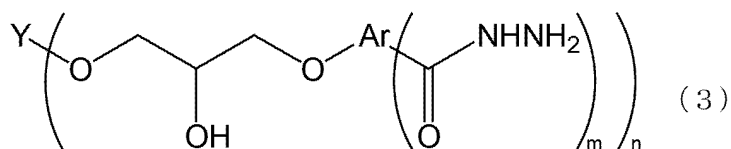
1分子中に1つ以上の下記式(1)で表される構造と、2つ以上のヒドラジド基とを有するヒドラジド化合物であり、
前記ヒドラジド化合物は、下記式(3)又は下記式(18)で表されることを特徴とするヒドラジド化合物。

【化1】



式(1)中、*は、結合位置である。

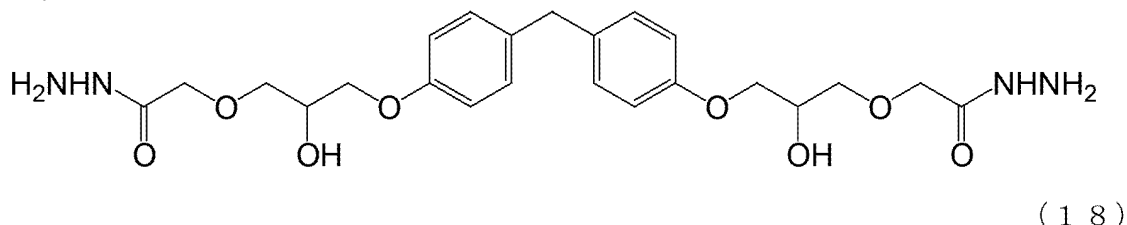
【化 2】



式(3)中、Yは、有機基であり、Arは、置換されていてもよい芳香環であり、mは、1又は2であり、nは、2又は3である。

10

【化 3】

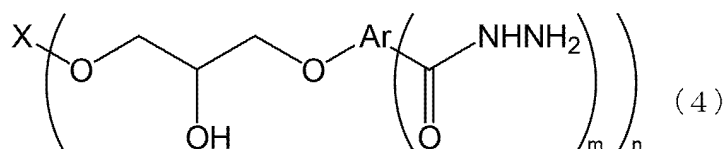


【請求項 2】

下記式(4)で表される請求項1記載のヒドラジド化合物。

20

【化 4】



式(4)中、Xは、多官能グリシジルオキシ化合物残基であり、Arは、置換されていてもよい芳香環であり、mは、1又は2であり、nは、2又は3である。

30

【請求項 3】

硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記熱硬化剤は、請求項1又は2記載のヒドラジド化合物を含む硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

更に、光ラジカル重合開始剤を含有する請求項3記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項3記載の硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤。

【請求項 6】

請求項5記載の液晶表示素子用シール剤の硬化物を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規のヒドラジド化合物に関する。また、本発明は、該ヒドラジド化合物を含有し、保存安定性、及び、接着性に優れる硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いてなり、低液晶汚染性に優れる液晶表示素子用シール剤、並びに、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シール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶滴下方式が用いられている。

50

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枠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は液晶の微小滴をシールパターンの枠内に滴下し、真空下で他方の基板を重ね合わせた後にシール剤を硬化させ、液晶表示素子を作製する。現在この滴下工法が液晶表示素子の製造方法の主流となっている。

【0003】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2001-133794号公報
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】

狭額縁設計ではシール剤がブラックマトリックスの直下に配置されるため、滴下工法を行うと、シール剤を光硬化させる際に照射した光が遮られ、シール剤の内部に光が到達し難く、従来のシール剤では硬化が不十分となることがあった。このようにシール剤の硬化が不十分となると、未硬化のシール剤成分が液晶中に溶出して析出することにより、液晶表示素子に表示不良を発生させやすくなるという問題があった。特に、近年、液晶の高極性化に伴って、従来は問題のなかったシール剤を用いた場合でも表示不良が発生しやすくなっているという問題があった。

【0006】

シール剤を光硬化させることが困難となる場合や光硬化だけでは硬化が充分でない場合は、加熱によって硬化させることが考えられ、シール剤を加熱によって硬化させるための方法として、シール剤に熱硬化剤を配合することが行われている。しかしながら、シール剤の硬化性や接着性を向上させるために反応性の高い熱硬化剤を用いた場合、得られるシール剤が保存安定性に劣るものとなったり、液晶汚染を生じさせたりすることがあった。

【0007】

本発明は、新規のヒドラジド化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、該ヒドラジド化合物を含有し、保存安定性、及び、接着性に優れる硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いてなり、低液晶汚染性に優れる液晶表示素子用シール剤、並びに、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】

【0008】

本開示1は、1分子中に1つ以上の下記式(1)で表される構造と、2つ以上のヒドラジド基とを有することを特徴とするヒドラジド化合物である。

本開示2は、1分子中に上記式(1)で表される構造を2つ以上有する本開示1のヒドラジド化合物である。

本開示3は、上記ヒドラジド基を含む構造として、下記式(2)で表される構造を有する本開示1又は2のヒドラジド化合物である。

本開示4は、下記式(3)で表される本開示1、2又は3のヒドラジド化合物である。

本開示5は、下記式(4)で表される本開示1、2、3又は4のヒドラジド化合物である。

本開示6は、硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、上記熱硬化剤は、本開示1、2、3、4又は5のヒドラジド化合物を含む硬化性樹脂組成物である。

本開示7は、更に、光ラジカル重合開始剤を含有する本開示6の硬化性樹脂組成物である。

本開示8は、本開示6又は7の硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤である。

10

20

30

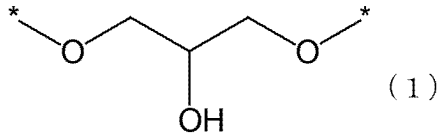
40

50

本開示 9 は、本開示 8 の液晶表示素子用シール剤の硬化物を有する液晶表示素子である。

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】

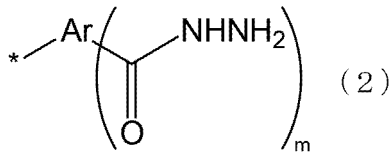


【 0 0 1 0 】

式 (1) 中、* は、結合位置である。

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】

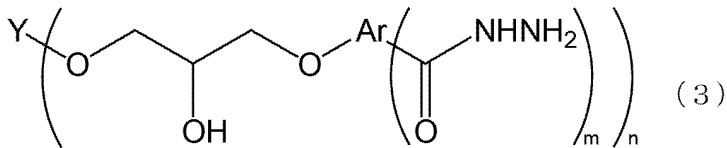


【 0 0 1 2 】

式 (2) 中、A r は、置換されていてもよい芳香環であり、m は、1 又は 2 であり、* は、結合位置である。

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】

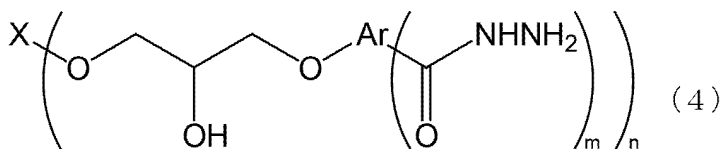


【 0 0 1 4 】

式 (3) 中、Y は、有機基であり、A r は、置換されていてもよい芳香環であり、m は、1 又は 2 であり、n は、2 又は 3 である。

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】



【 0 0 1 6 】

式 (4) 中、X は、多官能グリシジルオキシ化合物残基であり、A r は、置換されていてもよい芳香環であり、m は、1 又は 2 であり、n は、2 又は 3 である。

【 0 0 1 7 】

以下に本発明を詳述する。

本発明者らは、特定の構造を有するヒドラジド化合物を熱硬化剤として用いることにより、保存安定性、及び、接着性に優れた硬化性樹脂組成物を得ることができ、更に、該硬化

10

20

30

40

50

性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤は、低液晶汚染性に優れるものとなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0018】

本発明のヒドラジド化合物は、1分子中に1つ以上の上記式(1)で表される構造を有する。このような構造を有する本発明のヒドラジド化合物を熱硬化剤として用いることにより、保存安定性、及び、接着性に優れる硬化性樹脂組成物を得ることができる。また、本発明のヒドラジド化合物は、液晶に溶出しにくいいため、該硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤は、表示性能に優れる液晶表示素子を得ることができるものとなる。また、本発明のヒドラジド化合物を熱硬化剤として含有する硬化性樹脂組成物は、硬化性にも優れるものとなる。

10

本発明のヒドラジド化合物は、1分子中に上記式(1)で表される構造を2つ以上有することが好ましい。

【0019】

本発明のヒドラジド化合物は、1分子中に2つ以上のヒドラジド基を有する。本発明のヒドラジド化合物は、1分子中に上記ヒドラジド基を3つ以上有することがより好ましく、4つ以上有することが更に好ましい。

本発明のヒドラジド化合物は、上記ヒドラジド基を含む構造として、上記式(2)で表される構造を有することが好ましい。

【0020】

上記式(2)、上記式(3)、上記式(4)、及び、後述する式(11)中におけるArで表される置換されていてもよい芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ナフタレン環等が挙げられる。なかでも、ベンゼン環が好ましい。

20

また、上記式(2)、上記式(3)、上記式(4)、及び、後述する式(11)中におけるArで表される芳香環が置換されている場合の置換基としては、例えば、メチレン基、アリール基、アルキニル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシ基等が挙げられる。

【0021】

本発明のヒドラジド化合物は、上記式(3)で表されることが好ましく、上記式(4)で表されることがより好ましい。

【0022】

上記式(4)中における多官能グリシジルオキシ化合物残基の由来となる多官能グリシジルオキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールEジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ビス(4-グリシジルオキシフェニル)エーテル、メチレンビス(1,2-ナフタレンジイル)ビス(グリシジルエーテル)、4'-ビフェニルジイルビス(グリシジルエーテル)、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビス(グリシジルオキシ)-1,1'-ビフェニル、1,6-ビス(2,3-エポキシプロパン-1-イルオキシ)ナフタレン、1,3,5-グリシジルエーテル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、ビス(4-グリシジルオキシフェニル)エーテルが好ましい。

30

なお、本明細書において上記「多官能グリシジルオキシ化合物」は、1分子中にジグリシジルオキシ基を2つ以上有する化合物を意味し、上記「多官能グリシジルオキシ化合物残基」は、該多官能グリシジルオキシ化合物におけるグリシジルオキシ基以外の部分の構造を意味する。

40

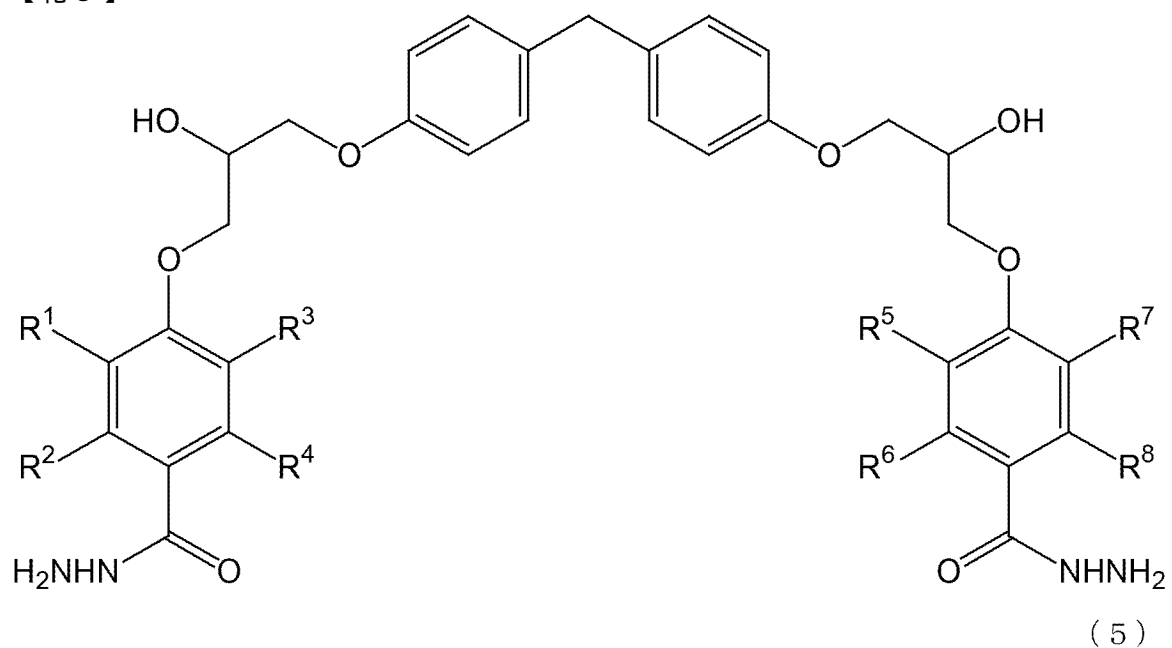
【0023】

本発明のヒドラジド化合物としては、具体的には例えば、下記式(5)~(10)で表される化合物等が挙げられる。

【0024】

50

【化5】



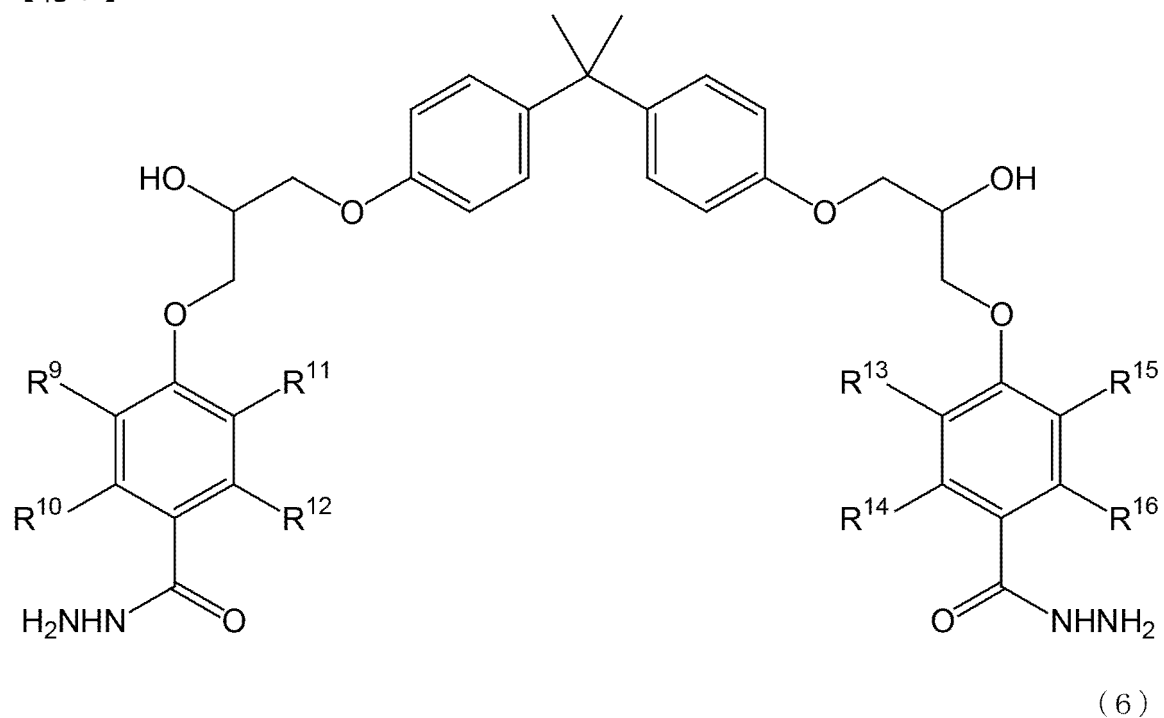
【0025】

式(5)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、メチレン基、アリール基、アルキニル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、又は、カルボキシ基である。

20

【0026】

【化6】

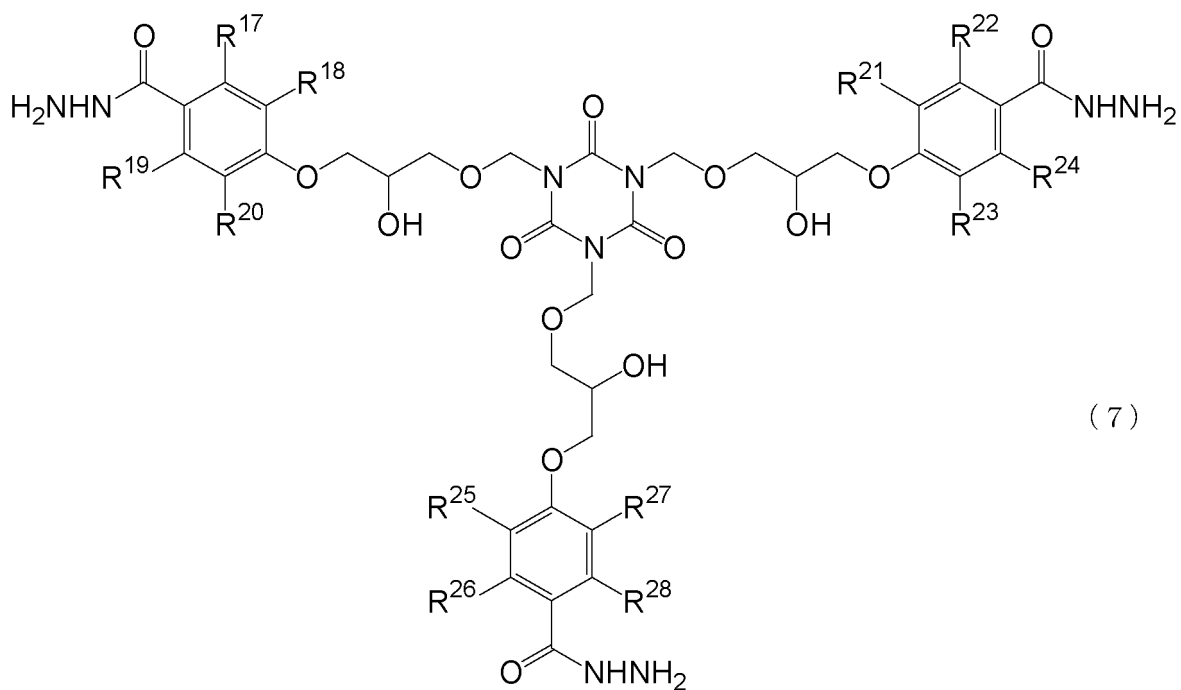


【0027】

式(6)中、 $R^9 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、メチレン基、アリール基、アルキニル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、又は、カルボキシ基である。

【0028】

【化7】



10

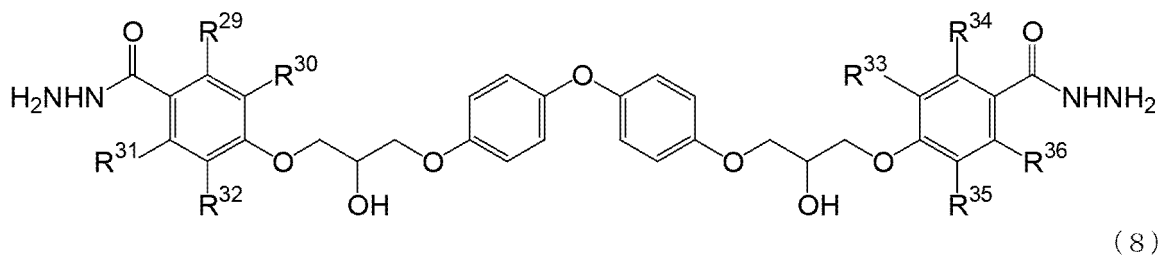
20

【0029】

式(7)中、 $R^{17} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立して、メチレン基、アリール基、アルキニル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、又は、カルボキシ基である。

【0030】

【化8】



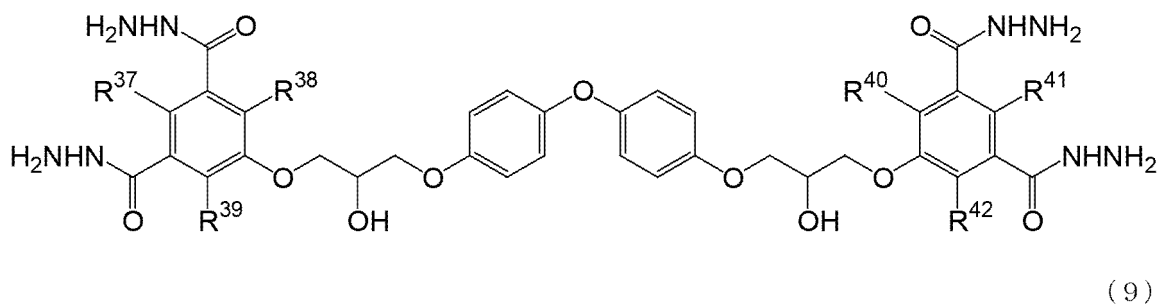
30

【0031】

式(8)中、 $R^{29} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立して、メチレン基、アリール基、アルキニル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、又は、カルボキシ基である。

【0032】

【化9】



40

【0033】

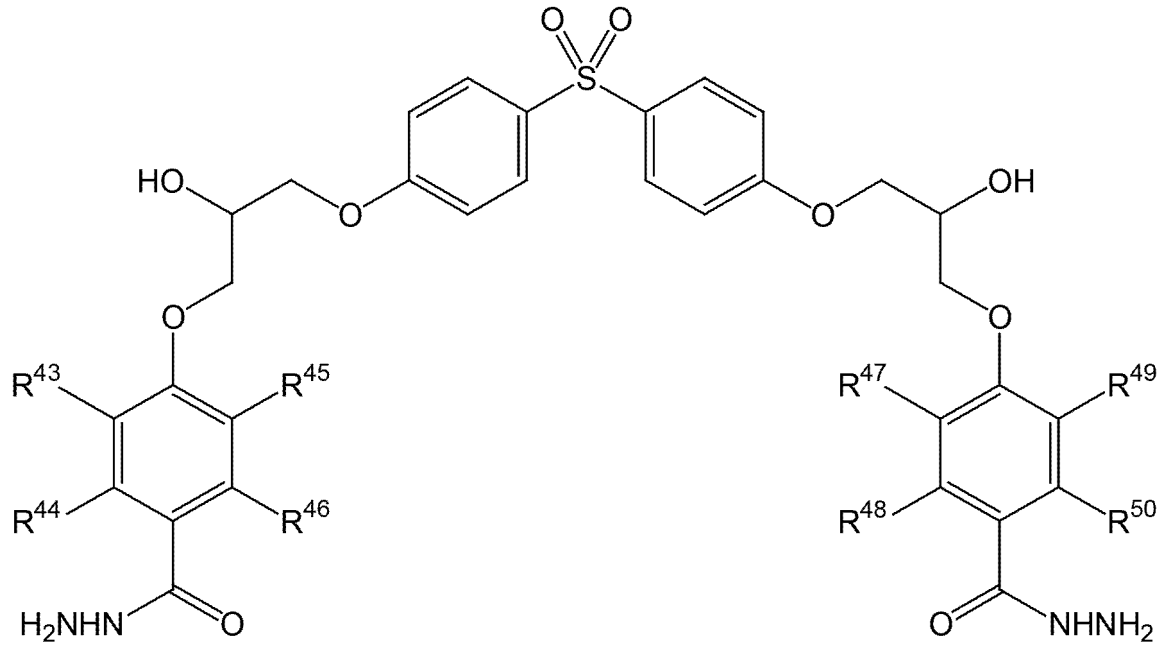
式(9)中、 $R^{37} \sim R^{42}$ は、それぞれ独立して、メチレン基、アリール基、アルキニル

50

基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、又は、カルボキシ基である。

【 0 0 3 4 】

【 化 1 0 】



10

20

(1 0)

【 0 0 3 5 】

式 (1 0) 中、 $R^{43} \sim R^{50}$ は、それぞれ独立して、メチレン基、アリール基、アルキル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、又は、カルボキシ基である。

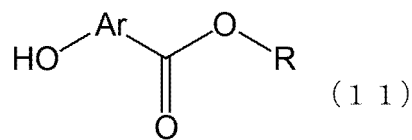
【 0 0 3 6 】

本発明のヒドラジド化合物を製造する方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。即ち、まず、上記多官能グリシジルオキシ化合物と、下記式 (1 1) で表される化合物とを、トルエン中で触媒の存在下にて加熱して反応させる。次いで、得られた反応物にメタノール中でヒドラジンを加えて反応させることにより、本発明のヒドラジド化合物を得ることができる。

30

【 0 0 3 7 】

【 化 1 1 】



(1 1)

【 0 0 3 8 】

式 (1 1) 中、 R は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 Ar は、置換されていてもよい芳香環である。

40

【 0 0 3 9 】

上記式 (1 1) で表される化合物としては、例えば、*p*-ヒドロキシ安息香酸メチル、3-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-(ヒドロキシメチル)安息香酸メチル、4-ヒドロキシフェニル酢酸メチル、(R)-(+)-2-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸メチル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸メチル、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル、5-ヒドロキシニコチン酸メチル、サリチル酸メチル、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル等が挙げられる。なかでも、*p*-ヒドロキシ安息香酸メチル、5-ヒドロキシイソフ

50

タル酸ジメチルが好ましい。

【 0 0 4 0 】

本発明のヒドラジド化合物は、硬化性樹脂組成物に配合される熱硬化剤として好適に用いられる。

硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、上記熱硬化剤は、本発明のヒドラジド化合物を含む硬化性樹脂組成物もまた、本発明の1つである。

【 0 0 4 1 】

硬化性樹脂 1 0 0 重量部に対する本発明のヒドラジド化合物の含有量の好ましい下限は 3 重量部、好ましい上限は 2 0 重量部である。本発明のヒドラジド化合物の含有量が 3 重量部以上であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化性や接着性により優れるものとなる。本発明のヒドラジド化合物の含有量が 2 0 重量部以下であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が保存安定性により優れるものとなり、かつ、液晶表示素子用シール剤に用いた場合は低液晶汚染性により優れるものとなる。本発明のヒドラジド化合物の含有量のより好ましい下限は 5 重量部、より好ましい上限は 1 5 重量部である。

10

【 0 0 4 2 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲において、本発明のヒドラジド化合物に加えて、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、本発明のヒドラジド化合物以外のヒドラジド化合物、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。

20

【 0 0 4 3 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂は、エポキシ化合物を含むことが好ましい。

上記エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール E 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、2, 2' - ジアリルビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ピ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、ピ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。

30

【 0 0 4 4 】

上記ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、j E R 8 2 8 E L、j E R 1 0 0 4 (いずれも三菱ケミカル社製)、E P I C L O N 8 5 0 (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 (いずれも三菱ケミカル社製)、E P I C L O N E X A - 8 3 0 C R P (D I C 社製) 等が挙げられる。

40

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、エポミック R 7 1 0 (三井化学社製) 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、E P I C L O N 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、E P I C L O N 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

50

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、JERYX-4000H (三菱ケミカル社製) 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 (日鉄ケミカル&マテリアル社製) 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 (日鉄ケミカル&マテリアル社製) 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。

10

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、EPICLON HP-4032、EPICLON 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、EPICLON 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、EPICLON 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、EPICLON HP-7200 (DIC社製) 等が挙げられる。

20

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 (日鉄ケミカル&マテリアル社製) 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 (三菱ケミカル社製)、EPICLON 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 (日鉄ケミカル&マテリアル社製)、EPICLON 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。

30

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 (いずれも日鉄ケミカル&マテリアル社製)、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 (いずれも日鉄ケミカル&マテリアル社製)、XAC4151 (旭化成社製)、JER1031、JER1032 (いずれも三菱ケミカル社製)、EXA-7120 (DIC社製)、TEPIC (日産化学社製) 等が挙げられる。

40

【0045】

上記エポキシ化合物としては、部分(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂も好適に用いられる。

なお、本明細書において上記部分(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂とは、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、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する。

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」とは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

50

【 0 0 4 6 】

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、U V A C U R E 1 5 6 1、K R M 8 2 8 7 (いずれもダイセル・オルネクス社製)等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

また、上記硬化性樹脂は、(メタ)アクリル化合物を含んでいてもよい。

上記(メタ)アクリル化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル化合物、エポキシ(メタ)アクリレート、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、反応性の観点から1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)アクリル化合物」とは、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を意味する。また、上記「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記「エポキシ(メタ)アクリレート」とは、エポキシ化合物中の全てのエポキシ基を(メタ)アクリル酸と反応させた化合物のことを表す。

【 0 0 4 8 】

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こはく酸、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。

【 0 0 4 9 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0050】

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。

【0051】

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させることにより得られるもの等が挙げられる。

【0052】

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、本発明の硬化性樹脂組成物の含有する硬化性樹脂として上述したエポキシ化合物と同様のものを用いることができる。

【0053】

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、ダイセル・オルネクス社製のエポキシ(メタ)アクリレート、新中村化学工業社製のエポキシ(メタ)アクリレート、共栄社化学社製のエポキシ(メタ)アクリレート、ナガセケムテックス社製のエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

上記ダイセル・オルネクス社製のエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、EBECRYL 860、EBECRYL 3200、EBECRYL 3201、EBECRYL 3412、EBECRYL 3600、EBECRYL 3700、EBECRYL 3701、EBECRYL 3702、EBECRYL 3703、EBECRYL 3708、EBECRYL 3800、EBECRYL 6040、EBECRYL RDX 63182等が挙げられる。

上記新中村化学工業社製のエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020等が挙げられる。

上記共栄社化学社製のエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、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等が挙げられる。

上記ナガセケムテックス社製のエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、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等が挙げられる。

【0054】

10

20

30

40

50

上記ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、イソシアネート化合物に対して水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を、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。

【0055】

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

10

【0056】

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、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。

上記ポリオールとしては、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が挙げられる。

20

【0057】

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、ヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレート、二価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート、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、エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

上記ヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレートとしては、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）アクリレート等が挙げられる。

上記二価のアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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が挙げられる。

30

上記三価のアルコールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。

上記エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシアクリレート等が挙げられる。

【0058】

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、東亜合成社製のウレタン（メタ）アクリレート、ダイセル・オルネクス社製のウレタン（メタ）アクリレート、根上工業社製のウレタン（メタ）アクリレート、新中村化学工業社製のウレタン（メタ）アクリレート、共栄社化学社製のウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

40

上記東亜合成社製のウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、M-1100、M-1200、M-1210、M-1600等が挙げられる。

上記ダイセル・オルネクス社製のウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、EBECRYL210、EBECRYL220、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL1290、EBECRYL2220、EBECRYL4827、EBECRYL4842、EBECRYL4858、EBECRYL5129、EBECRYL6700、EBECRYL8402、EBECRYL8803、EBECRYL8804、EBECRYL8807、EBECRYL9260等が挙げられる。

50

上記根上工業社製のウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、アートレジジンUN-330、アートレジジンSH-500B、アートレジジンUN-1200TPK、アートレジジンUN-1255、アートレジジンUN-3320HB、アートレジジンUN-7100、アートレジジンUN-9000A、アートレジジンUN-9000H等が挙げられる。

上記新中村化学工業社製のウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、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等が挙げられる。

上記共栄社化学社製のウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、AH-600、AI-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T等が挙げられる。

【0059】

上記硬化性樹脂として上記エポキシ化合物に加えて上記(メタ)アクリル化合物を含有する場合、又は、上記部分(メタ)アクリル変性エポキシ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合計中における(メタ)アクリロイル基の比率を30モル%以上95モル%以下にすることが好ましい。上記(メタ)アクリロイル基の比率がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が接着性により優れるものとなり、かつ、液晶表示素子用シール剤に用いた場合は低液晶汚染性により優れるものとなる。

【0060】

上記硬化性樹脂は、液晶汚染をより抑制する観点から、-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。

【0061】

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、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としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキシド化合物、チタノセン化合物、オキシムエステル化合物、ベンゾインエーテル化合物、チオキサントン化合物等が挙げられる。

上記光ラジカル重合開始剤としては、具体的には例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、2-(ジメチルアミノ)-2-((4-メチルフェニル)メチル)-1-(4-(4-モルホリニル)フェニル)-1-ブタノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、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)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。

上記光ラジカル重合開始剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

【0062】

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0.5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この範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が保存安定性や光硬化性により優れるものとなり、かつ、液晶表示素子用シール剤に用いた場合の低液晶汚染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1重量部、より好ましい上限は7重量部である。

【0063】

本発明の硬化性樹脂組成物は、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、アゾ化合物や有機過酸化物等で構成されるものが挙げられる。なかでも、得られる硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤に用いた場合の液晶汚染を抑制する観点から、アゾ化合物で構成される開始剤（以下、「アゾ開始剤」ともいう）が好ましく、高分子アゾ化合物で構成される開始剤（以下、「高分子アゾ開始剤」ともいう）がより好ましい。

上記熱ラジカル重合開始剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

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。

【0064】

上記高分子アゾ化合物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。上記高分子アゾ化合物の数平均分子量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤に用いた場合の液晶への悪影響を防止しつつ、硬化性樹脂へ容易に混合することができる。上記高分子アゾ化合物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）で溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定を行い、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。

【0065】

上記高分子アゾ化合物としては、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化合物としては、ポリエチレンオキサイド構造を有するものが好ましい。

上記高分子アゾ化合物としては、具体的には例えば、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る。

上記高分子アゾ開始剤のうち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（いずれも富士フイルム和光純薬社製）等が挙げられる。

また、高分子ではないアゾ開始剤としては、例えば、V-65、V-501（いずれも富士フイルム和光純薬社製）等が挙げられる。

【0066】

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、ヒ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。

【0067】

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0.1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、得られる硬化性樹脂組成物が保存安定性や熱硬化性により優れるものとなり、かつ、液晶表示素子用シール剤に用いた場合の低液晶汚染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0.3重量部、より好ましい上限は5重量部である。

【0068】

本発明の硬化性樹脂組成物は、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、硬化物の耐湿性の向上等を目的として充填剤を含有してもよい。

【0069】

10

20

30

40

50

上記充填剤としては、無機充填剤や有機充填剤を用いることができる。

上記無機充填剤としては、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、珪酸カルシウム等が挙げられる。

上記有機充填剤としては、例えば、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が挙げられる。

上記充填剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

【0070】

本発明の硬化性樹脂組成物100重量部中における上記充填剤の含有量の好ましい下限は10重量部、好ましい上限は70重量部である。上記充填剤の含有量がこの範囲であることにより、塗布性等を悪化させることなく、接着性の改善等の効果により優れるものとなる。上記充填剤の含有量のより好ましい下限は20重量部、より好ましい上限は60重量部である。

【0071】

本発明の硬化性樹脂組成物は、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、主に硬化性樹脂組成物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。

【0072】

上記シランカップリング剤としては、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。これらは、基板等との接着性を向上させる効果に優れ、得られる硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤として用いる場合には、液晶中への硬化性樹脂の流出を抑制することができる。上記シランカップリング剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせて用いられてもよい。

【0073】

本発明の硬化性樹脂組成物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、接着性を向上させる効果により優れるものとなり、かつ、得られる硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤に用いる場合には低液晶汚染性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。

【0074】

本発明の硬化性樹脂組成物は、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、本発明の硬化性樹脂組成物は、遮光シール剤として好適に用いることができる。

【0075】

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。

【0076】

上記チタンブラックは、波長300nm以上800nm以下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370nm以上450nm以下の光に対する透過率が高くなる物質である。即ち、上記チタンブラックは、可視光領域の波長の光を十分に遮蔽することで本発明の硬化性樹脂組成物に遮光性を付与する一方、紫外線領域付近の波長の光は透過させる性質を有する遮光剤である。従って、上記光ラジカル重合開始剤として、上記チタンブラックの透過率の高くなる波長の光によって反応を開始可能なものを用いることで、本発明の硬化性樹脂組成物の光硬化性をより増大させることができる。また一方で、本発明の硬化性樹脂組成物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

10

20

30

40

50

く、絶縁性の高い遮光剤としてもチタンブラックが好適である。

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

【0077】

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

10

また、遮光剤として上記チタンブラックを配合した本発明の硬化性樹脂組成物を用いて製造した表示素子は、十分な遮光性を有するため、光の漏れ出しがなく高いコントラストを有し、優れた画像表示品質を有する表示素子を実現することができる。

【0078】

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、三菱マテリアル社製のチタンブラック、赤穂化成社製のチタンブラック等が挙げられる。

上記三菱マテリアル社製のチタンブラックとしては、例えば、12S、13M、13M-C、13R-N、14M-C等が挙げられる。

上記赤穂化成社製のチタンブラックとしては、例えば、ティラックD等が挙げられる。

【0079】

上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は $13\ \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましい上限は $30\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、より好ましい下限は $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましい上限は $25\ \text{m}^2/\text{g}$ である。また、上記チタンブラックの体積抵抗の好ましい下限は $0.5\ \text{cm}$ 、好ましい上限は $3\ \text{cm}$ であり、より好ましい下限は $1\ \text{cm}$ 、より好ましい上限は $2.5\ \text{cm}$ である。

20

【0080】

上記遮光剤の一次粒子径の好ましい下限は $1\ \text{nm}$ 、好ましい上限は $5000\ \text{nm}$ である。上記遮光剤の一次粒子径がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物の塗布性等を悪化させることなく遮光性により優れるものとすることができる。上記遮光剤の一次粒子径のより好ましい下限は $5\ \text{nm}$ 、より好ましい上限は $200\ \text{nm}$ 、更に好ましい下限は $10\ \text{nm}$ 、更に好ましい上限は $100\ \text{nm}$ である。

30

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。

【0081】

本発明の硬化性樹脂組成物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この範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物の接着性、硬化後の強度、及び、描画性を大きく低下させることなく、より優れた遮光性を発揮することができる。上記遮光剤の含有量のより好ましい下限は10重量部、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。

40

【0082】

本発明の硬化性樹脂組成物は、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。

【0083】

本発明の硬化性樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、混合機を用いて、硬化性樹脂と、熱硬化剤と、必要に応じて添加される光ラジカル重合開始剤等とを混合する方法等が挙げられる。

上記混合機としては、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタ

50

リーミキサー、ニーダー、3本ロール等が挙げられる。

【0084】

本発明の硬化性樹脂組成物は、表示素子用封止剤として好適に用いられ、液晶表示素子用シール剤として特に好適に用いられる。本発明の硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤もまた、本発明の1つである。

【0085】

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。

【0086】

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

10

【0087】

本発明の液晶表示素子用シール剤の硬化物を有する液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

本発明の液晶表示素子用シール剤は、極性基を有する液晶中に本発明のヒドラジド化合物が溶出し難いため、本発明の液晶表示素子が極性基を有する液晶分子を含む液晶を用いてなるものである場合に、従来のシール剤に比べて表示不良を抑制する効果がより顕著となる。即ち、本発明の液晶表示素子は、極性基を有する液晶分子を含む液晶を用いてなることが好ましい。

20

上記液晶分子の極性基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0088】

本発明の液晶表示素子としては、狭額縁設計の液晶表示素子が好ましい。具体的には、液晶表示部の周囲の枠部分の幅が2mm以下であることが好ましい。

また、本発明の液晶表示素子を製造する際の本発明の液晶表示素子用シール剤の塗布幅は1mm以下であることが好ましい。

【0089】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、液晶滴下工法による液晶表示素子の製造に好適に用いることができる。

30

液晶滴下工法によって本発明の液晶表示素子を製造する方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。

まず、基板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を行う。次いで、本発明の液晶表示素子用シール剤が未硬化の状態で液晶の微小滴をシールパターンの枠内全面に滴下塗布し、すぐに別の基板を重ね合わせる工程を行う。その後、シール剤を加熱して硬化させる工程を行う方法により、液晶表示素子を得ることができる。また、シール剤を加熱して硬化させる工程の前に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を行ってもよい。

40

【発明の効果】

【0090】

本発明によれば、新規のヒドラジド化合物を提供することができる。また、本発明は、該ヒドラジド化合物を含有し、保存安定性、及び、接着性に優れる硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いてなり、低液晶汚染性に優れる液晶表示素子用シール剤、並びに、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】

【0091】

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。

50

【 0 0 9 2 】

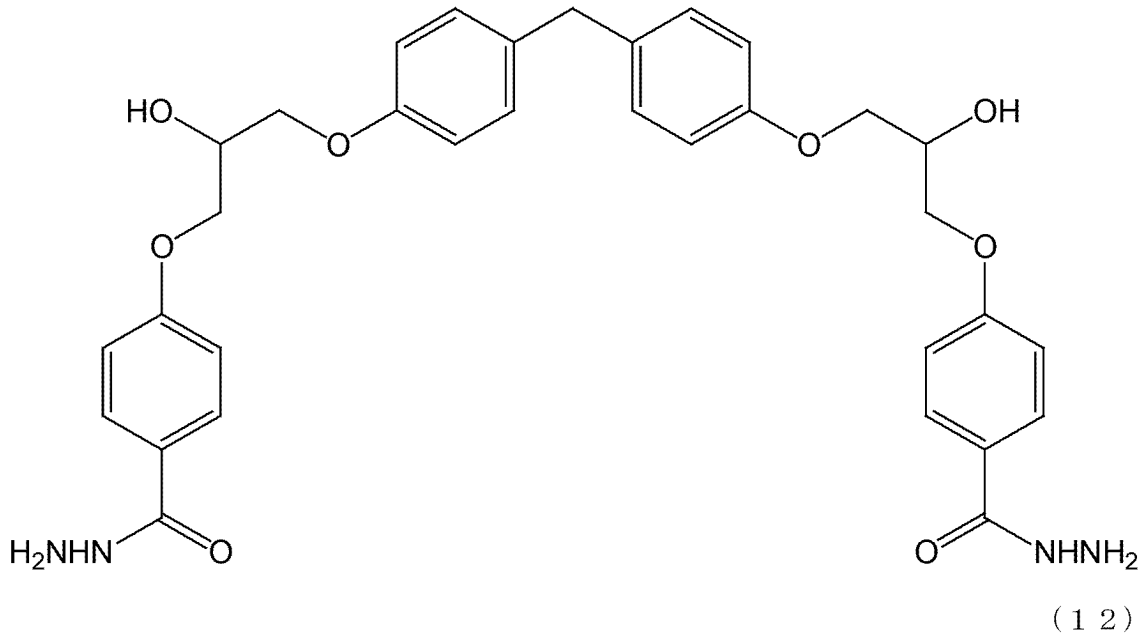
(合成例 1)

300 L 容のナスフラスコ中で、ビスフェノールFジグリシジルエーテル31.6 gをトルエン100 mLに溶解させた後、p-ヒドロキシ安息香酸メチル31.95 g及びトリフェニルホスフィン3 gを加え、90 で12時間加熱して反応させた。得られた反応溶液をエバポレーターを用いて溶媒留去した。そこへイソプロピルアルコール200 mLを加えて溶解させた後、ヒドラジン-水和物20 gを添加し、40 で6時間撈拌して反応させた。得られた反応溶液を冷却し、桐山ロートを用いて、ろ過により析出物を回収し、メタノールで洗浄後、真空乾燥を行うことで下記式(12)で表される化合物を得た。なお、得られた式(12)で表される化合物の構造は、¹H-NMR、及び、FT-IRにより確認した。

10

【 0 0 9 3 】

【化12】



20

30

【 0 0 9 4 】

(合成例 2)

ビスフェノールFジグリシジルエーテル31.6 gをビスフェノールAジグリシジルエーテル34.6 gに変更したこと以外は合成例1と同様にして、下記式(13)で表される化合物を得た。

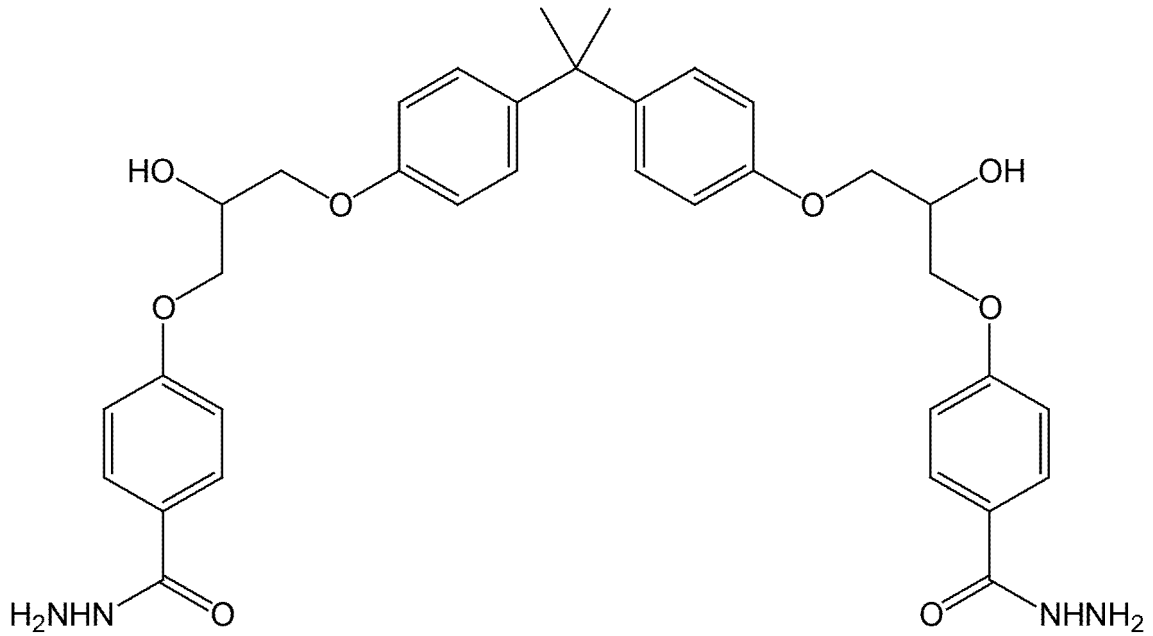
なお、得られた式(13)で表される化合物の構造は、¹H-NMR、及び、FT-IRにより確認した。

【 0 0 9 5 】

40

50

【化 1 3】



(13)

【0096】

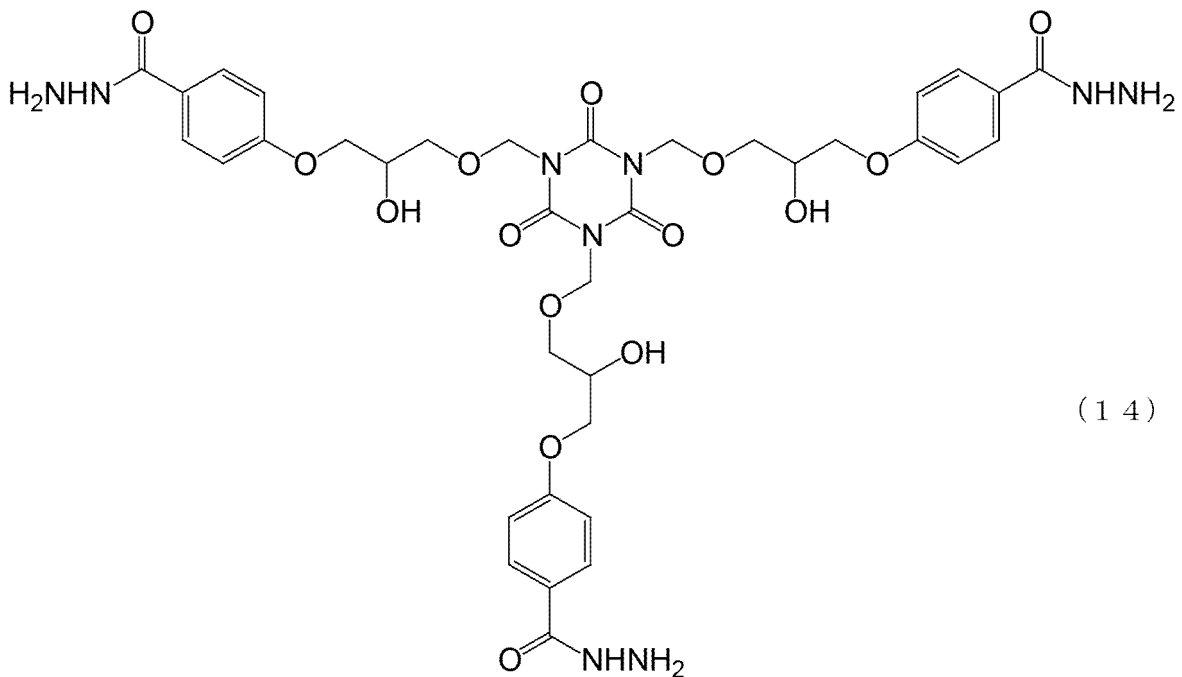
(合成例3)

ビスフェノールFジグリシジルエーテル31.6gを1,3,5-グリシジルエーテル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン29.9g、p-ヒドロキシ安息香酸メチル31.95gをp-ヒドロキシ安息香酸メチル47.9gに変更したこと以外は合成例1と同様にして、下記式(14)で表される化合物を得た。

なお、得られた式(14)で表される化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、及び、FT-IRにより確認した。

【0097】

【化 1 4】



(14)

【0098】

10

20

30

40

50

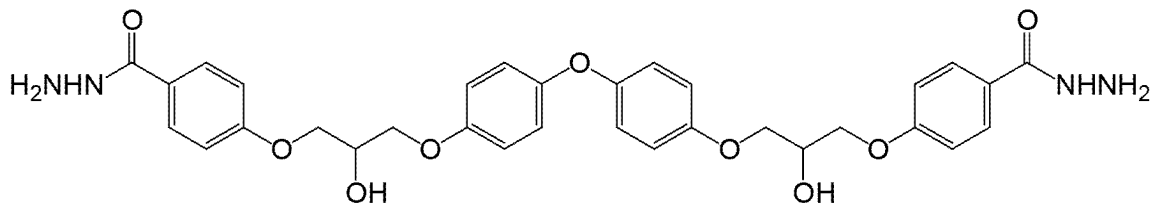
(合成例 4)

ビスフェノールFジグリシジルエーテル 31.6 g をビス(4-グリシジルオキシフェニル)エーテル 31.7 g に変更したこと以外は合成例 1 と同様にして、下記式(15)で表される化合物を得た。

なお、得られた式(15)で表される化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、及び、FT-IR により確認した。

【0099】

【化15】



(15)

10

【0100】

(合成例 5)

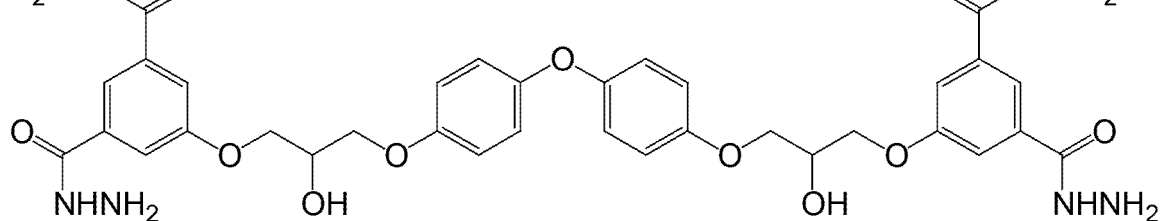
ビスフェノールFジグリシジルエーテル 31.6 g をビス(4-グリシジルオキシフェニル)エーテル 31.7 g に変更し、p-ヒドロキシ安息香酸メチル 31.95 g を5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル 45.7 g に変更したこと以外は合成例 1 と同様にして、

下記式(16)で表される化合物を得た。

なお、得られた式(16)で表される化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、及び、FT-IR により確認した。

【0101】

【化16】



(16)

20

30

【0102】

(合成例 6)

ビスフェノールFジグリシジルエーテル 31.6 g をビスフェノールSジグリシジルエーテル 36.2 g に変更したこと以外は合成例 1 と同様にして、下記式(17)で表される化合物を得た。

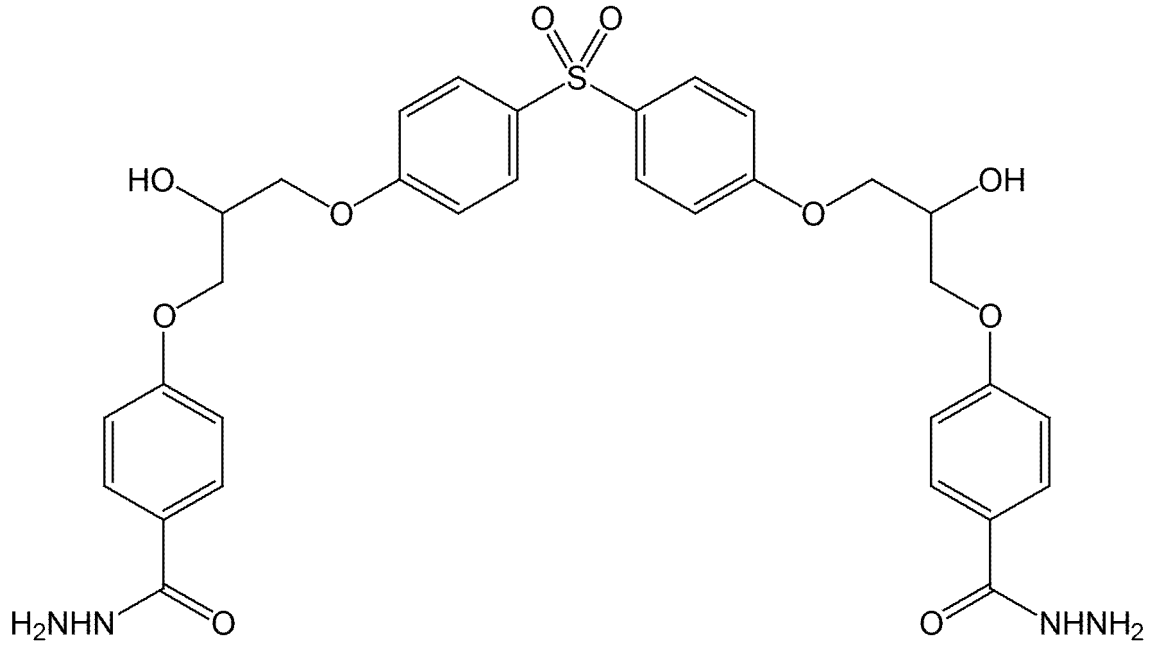
なお、得られた式(17)で表される化合物の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、及び、FT-IR により確認した。

【0103】

40

50

【化 17】



(17)

【0104】

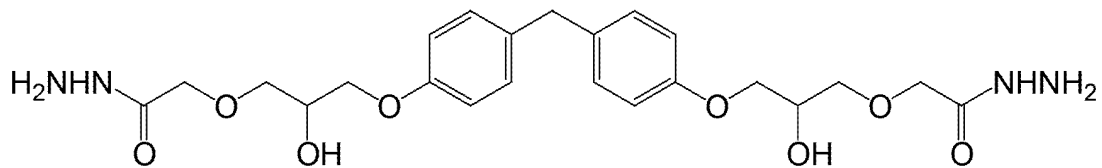
(実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 3)

表 1 に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）を用いて混合した後、更に 3 本ロールを用いて混合することにより実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3 の各硬化性樹脂組成物を調製した。

なお、表 1 中の「式 (18) で表される化合物」は、下記式 (18) で表される化合物である。

【0105】

【化 18】



(18)

【0106】

< 評価 >

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物について以下の評価を行った。結果を表 1 に示した。

【0107】

(保存安定性)

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物について、製造直後の初期粘度と、製造後に 25 で 1 週間保管した後の粘度とを測定した。(保管後の粘度) / (初期粘度) を増粘率とし、増粘率が 1.05 未満であったものを「○」、1.05 以上 1.10 未満であったものを「△」、1.10 以上であったものを「×」として保存安定性を評価した。なお、硬化性樹脂組成物の粘度は、E 型粘度計 (BROOK FIELD 社製、「DV-II I」) を用い、25 において回転速度 1.0 rpm の条件で測定した。

【0108】

(接着性)

10

20

30

40

50

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物をディスペンサー用のシリンジ（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。脱泡処理後の硬化性樹脂組成物をディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、「SHOTMASTER 300」）にてガラス基板（150 mm × 150 mm）の端から30 mm内側四方にディスペンサーし、別のガラス基板（110 mm × 110 mm）を真空下で重ねて貼り合わせた。メタルハライドランプを用いて100 mW/cm²の紫外線を30秒間照射して硬化性樹脂組成物を仮硬化させ、次いで、120℃で1時間加熱して硬化性樹脂組成物を熱硬化させ、接着試験片を得た。得られた接着試験片の基板の端部を半径5 mmの金属棒を使って5 mm/minの速度で押し込んだときに、パネル剥がれが起こる際の強度（kgf）を測定し、接着力（kg/cm）を算出した。

10

接着力が200 kg/cm以上であった場合を「○」、接着力が150 kg/cm以上200 kg/cm未満であった場合を「△」、接着力が100 kg/cm以上150 kg/cm未満であった場合を「□」、接着力が100 kg/cm未満であった場合を「×」として接着性を評価した。

【0109】

（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硬化性樹脂組成物100重量部に平均粒子径5 μmのスーパー微粒子（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、シリンジに充填し、遠心脱泡機（アワトロンAW-1）にて脱泡した。脱泡処理後の硬化性樹脂組成物を、ディスペンサーを用いて、ノズル径0.4 mm、ノズルギャップ42 μm、シリンジの吐出圧100～400 kPa、塗布速度60 mm/secの条件で2枚の配向膜及びITO付き基板の一方に棒状に塗布した。このとき、硬化性樹脂組成物の線幅が約1.5 mmとなるように吐出圧を調整した。続いて液晶（東京化成工業社製、「4-ペンチル-4-ピフェニルカルボニトリル」）の微小滴を、硬化性樹脂組成物を塗布した基板の硬化性樹脂組成物の棒内全面に滴下塗布し、真空下でもう一方の基板を貼り合わせた。貼り合わせ後すぐに硬化性樹脂組成物部分にメタルハライドランプを用いて100 mW/cm²の紫外線を30秒照射して硬化性樹脂組成物を仮硬化させた。次いで、120℃で1時間加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製した。

20

得られた液晶表示素子について、液晶表示素子作製直後におけるシール剤付近の、液晶配向乱れ（表示むら）を目視によって確認した。配向乱れは表示部の色むらより判断し、液晶表示素子に表示むらが全く見られなかった場合を「○」、周辺部（硬化性樹脂組成物から500 μm以内）に表示むらがあった場合を「△」、表示むらが周辺部のみではなく500 μm以上中央部まで広がっていた場合を「×」として低液晶汚染性を評価した。

30

【0110】

40

50

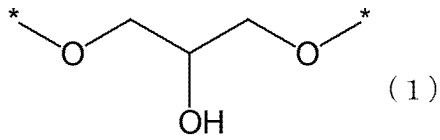
【要約】

本発明は、新規のヒドラジド化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、該ヒドラジド化合物を含有し、保存安定性、及び、接着性に優れた硬化性樹脂組成物、該硬化性樹脂組成物を用いてなり、低液晶汚染性に優れた液晶表示素子用シール剤、並びに、液晶表示素子を提供することを目的とする。

本発明は、1分子中に1つ以上の下記式(1)で表される構造と、2つ以上のヒドラジド基とを有するヒドラジド化合物である。

式(1)中、*は、結合位置である。

[化1]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
 C 0 7 C 243/28 (2006.01) C 0 7 C 243/28
 C 0 9 K 3/10 (2006.01) C 0 9 K 3/10 B

(72)発明者 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 林 秀幸

(72)発明者 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 柴田 大輔

(72)発明者 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 高 田 勇人

(72)発明者 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 田村 友樹

審査官 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 水島 英一郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 3 3 7 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 0 8 7 1 0 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 1 5 6 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 0 6 0 3 8 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 0 4 9 5 7 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 0 6 7 5 6 9 (J P , A)
 国際公開第 0 2 / 0 9 2 7 1 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
 C 0 7 C
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)