(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11月16日(16.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/195624 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C08K 5/23* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/016743

(22) 国際出願日： 2017年4月27日(27.04.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-097138 2016年5月13日(13.05.2016) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 林 秀幸 (**HAYASHI, Hideyuki**); 〒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). 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３６号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** SEALANT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, VERTICAL CONDUCTION MATERIAL, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称： 液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子

(57) **Abstract:** One purpose of the present invention is to provide a sealant for a liquid crystal display element, the sealant having excellent storage stability and being capable of suppressing penetration of liquid crystal into the sealant and suppressing contamination of the liquid crystal with the sealant. Another purpose of the present invention is to provide a vertical conduction material and a liquid crystal display element manufactured using the sealant for a liquid crystal display element. The invention provides a sealant for a liquid crystal display element, the sealant comprising a curable resin, a heat radical polymerization initiator, and a polymerization inhibitor, the heat radical polymerization initiator being an azo compound having a 10 hour half-life temperature of 65 ° C or less, and the polymerization inhibitor being a compound that has a naphthalene skeleton or an anthracene skeleton.

(57) 要約：本発明は、保存安定性に優れ、かつ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いて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。 本発明は、硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、重合禁止剤を含有する液晶表示素子用シール剤であって、前記熱ラジカル重合開始剤は、１０時間半減期温度が６５℃以下のアゾ化合物であり、前記重合禁止剤は、ナフタレン骨格又はアントラセン骨格を有する化合物である液晶表示素子用シール剤である。

WO 2017/195624 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、保存安定性に優れ、かつ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤に関する。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いて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素子の製造方法としては、タクトタイム短縮、使用液晶量の最適化といった観点から、特許文献１、特許文献２に開示されているような、硬化性樹脂と光重合開始剤と熱硬化剤とを含有する光熱併用硬化型のシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶滴下方式が用いられている。

滴下工法では、まず、２枚の電極付き基板の一方に、ディスペンスにより長方形状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤が未硬化の状態で液晶の微小滴を基板のシール枠内に滴下し、真空下で他方の基板を重ね合わせ、シール部に紫外線等の光を照射して仮硬化を行う。その後、加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。現在この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）。

[0004] しかしながら、狭額縁設計ではシール剤がブラックマトリックスの直下に配置されるため、滴下工法を行うと、シール剤を光硬化させる際に照射した光

が遮られ、シール剤の内部に光が到達し難く、従来のシール剤では硬化が不充分となる。このようにシール剤の硬化が不充分となると、未硬化のシール剤成分が液晶中に溶出して液晶汚染を発生させやすくなるという問題があった。

[0005] そこで、シール剤を熱のみによって硬化させることが検討されてきたが、光重合による仮硬化なしでは、加熱した際に液晶が流動し、硬化途中のシール剤部に差し込んでシールパターンの破れ等が発生したり、加熱により粘度の低下したシール剤により液晶が汚染されたりするという問題があった。

特に近年、パネルの狭額縁化につれ、ディスペンスするシール剤の幅も細くなり、貼り合わせた後のシール断面積が小さくなっている。そのため、シールパターンの破れ等が発生しやすくなっている。

[0006] また、近年では、省エネルギー化や液晶の安定性の観点から、シール剤を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は、低温での反応性に優れる重合開始剤や熱硬化剤を用いることが考えられるが、このような重合開始剤や熱硬化剤を用いると、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

[0007] 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

[0008] 本発明は、保存安定性に優れ、かつ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いて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

[0009] 本発明は、硬化性樹脂と、熱ラジカル重合開始剤と、重合禁止剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、上記熱ラジカル重合開始剤は、１０時間半減期温度が６５℃以下のアゾ化合物であり、上記重合禁止剤は、ナフタレン骨格又はアントラセン骨格を有する化合物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。

[0010] 本発明者らは、熱ラジカル重合開始剤として１０時間半減期温度が特定温度以下のアゾ化合物を、特定の構造を有する重合禁止剤と組み合わせて用いることにより、低温での硬化性と保存安定性との両方に優れる液晶表示素子用シール剤を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。また、反応性に優れる重合開始剤を用いた場合、液晶表示素子の製造工程において基板を減圧下にて貼り合わせる際に、シール剤の硬化が速く進みすぎることによって接着性が低下することがあるという問題があったが、本発明の液晶表示素子用シール剤は、このような基板の貼り合わせを行う際の接着性の低下を防止することもできる。

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

上記熱ラジカル重合開始剤は、１０時間半減期温度が６５℃以下のアゾ化合物（以下、「本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤」ともいう）である。本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤を含有することにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、低温での反応性に優れるものとなって液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制することができる。

[0012] 本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤であるアゾ化合物は、１０時間半減期温度が６５℃以下であることにより、低温での反応性に優れるものとなる。上記アゾ化合物の１０時間半減期温度の好ましい上限は６０℃、より好ましい上限は５５℃である。

また、得られる液晶表示素子用シール剤を保存安定性により優れるものとする観点から、上記アゾ化合物の１０時間半減期温度の好ましい下限は４０℃

、より好ましい下限は４５℃である。

なお、本明細書において上記「アゾ化合物の１０時間半減期温度」は、不活性ガスの存在下において、一定の温度で１０時間アゾ化合物の熱分解反応を行った際に、該アゾ化合物の濃度が反応前の濃度の半分になるときの温度である。

[0013] 上記アゾ化合物の融点の好ましい下限は４０℃、好ましい上限は１２５℃である。上記アゾ化合物の融点がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の低温での硬化性と保存安定性とを両立させる効果により優れるものとなる。上記アゾ化合物の融点のより好ましい下限は４５℃、より好ましい上限は１２０℃である。

なお、上記アゾ化合物の融点は、示差走査熱量測定により求めることができる。

[0014] 上記アゾ化合物の分子量の好ましい下限は１００、好ましい上限は４００である。上記アゾ化合物の分子量がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の低温での硬化性と保存安定性とを両立させる効果により優れるものとなる。上記アゾ化合物の分子量のより好ましい下限は１５０、より好ましい上限は３００である。

[0015] 本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤は、具体的には、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（１０時間半減期温度５１℃、融点４５℃～７０℃）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）（１０時間半減期温度３０℃、融点５０℃～９６℃）、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（１０時間半減期温度６５℃、融点１００℃～１０３℃）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（１０時間半減期温度６５℃、融点４８℃～５２℃）、及び、ジメチル－２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）（１０時間半減期温度６６℃、融点２２℃～２８℃）からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましく、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）であることがより好ましい。

[0016] 本発明にかかる熱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、Ｖ－５９、Ｖ－６０、Ｖ－６５、Ｖ－７０、Ｖ－６０１（いずれも和光純薬工業社製）等が挙げられる。

[0017] 本発明にかかる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５重量部である。本発明にかかる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、得られる液晶表示素子用シール剤の低温での硬化性と保存安定性とを両立させる効果により優れるものとなる。本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤のより好ましい下限は０．２重量部、より好ましい上限は１重量部である。

[0018] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、重合禁止剤を含有する。

上記重合禁止剤は、ナフタレン骨格又はアントラセン骨格を有する化合物（以下、「本発明にかかる重合禁止剤」ともいう）である。上記重合禁止剤として本発明にかかる重合禁止剤を用いることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、上述した本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤を用いることによる優れた硬化性を維持したまま、保存安定性に優れるものとなる。

[0019] 上記ナフタレン骨格を有する化合物としては、例えば、１－ヒドロキシ－４－メトキシナフタレン、１，４－ジヒドロキシ－２－ナフタレンスルホン酸アンモニウム、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，４－ジヒドロキシ－２－ナフトエ酸等が挙げられる。

上記アントラセン骨格を有する化合物としては、例えば、９，１０－ジブトキシアントラセン、９－ブトキシアントラセン等が挙げられる。

なかでも、上記重合禁止剤は、ナフタレン骨格を有する化合物であることが好ましく、１－ヒドロキシ－４－メトキシナフタレンであることがより好ましい。

[0020] 本発明にかかる重合禁止剤の含有量は、硬化性樹脂１００重量部に対して、好ましい下限が０．０１重量部、好ましい上限が１重量部である。本発明にかかる重合禁止剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる液晶表示

素子用シール剤の低温での硬化性と保存安定性とを両立させる効果により優れるものとなる。本発明にかかる重合禁止剤の含有量のより好ましい下限は０．０２重量部、より好ましい上限は０．５重量部である。

[0021] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂は、（メタ）アクリル化合物を含有することが好ましい。

なお、本明細書において、上記「（メタ）アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味し、上記「（メタ）アクリル化合物」とは、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を意味し、上記「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

[0022] 上記（メタ）アクリル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られる（メタ）アクリル酸エステル化合物、（メタ）アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ（メタ）アクリレート、イソシアネート化合物に水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、エポキシ（メタ）アクリレートが好ましい。また、上記（メタ）アクリル化合物は、反応性の観点から、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。

[0023] 上記（メタ）アクリル酸エステル化合物のうち単官能のものとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メ

タ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ビシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチル２－ヒドロキシプロピルフタレート、２－（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0024] また、上記（メタ）アクリル酸エステル化合物のうち２官能のものとしては、例えば、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ

）アクリレート、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（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。

[0025] また、上記（メタ）アクリル酸エステル化合物のうち３官能以上のものとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、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。

[0026] 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。

[0027] 上記エポキシ（メタ）アクリレートを合成するための原料となるエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノール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。

[0028] 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、ｊＥＲ８２８ＥＬ、ｊＥＲ１００４（いずれも三菱化学社製）、エピクロン８５０ＣＲＰ（ＤＩＣ社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ｊＥＲ８０６、ｊＥＲ４００４（いずれも三菱化学社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンＥＸＡ１５１４（ＤＩＣ社製）等が挙げられる。

上記２，２’－ジアリルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ＲＥ－８１０ＮＭ（日本化薬社製）等が挙げられる。

上記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンＥＸＡ７０１５（ＤＩＣ社製）等が挙げられる。

上記プロピレンオキシド付加ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂のうち市販さ

れているものとしては、例えば、ＥＰ－４０００Ｓ（ＡＤＥＫＡ社製）等が挙げられる。

上記レゾルシノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ＥＸ－２０１（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記ビフェニル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ｊＥＲ　ＹＸ－４０００Ｈ（三菱化学社製）等が挙げられる。

上記スルフィド型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ＹＳＬＶ－５０ＴＥ（新日鉄住金化学社製）等が挙げられる。

上記ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ＹＳＬＶ－８０ＤＥ（新日鉄住金化学社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ＥＰ－４０８８Ｓ（ＡＤＥＫＡ社製）等が挙げられる。

上記ナフタレン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンＨＰ４０３２、エピクロンＥＸＡ－４７００（いずれもＤＩＣ社製）等が挙げられる。

上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンＮ－７７０（ＤＩＣ社製）等が挙げられる。

上記オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンＮ－６７０－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、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。

[0029] 上記エポキシ（メタ）アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、ＥＢＥＣＲＹＬ８６０、ＥＢＥＣＲＹＬ３２００、ＥＢＥＣＲＹＬ３２０１、ＥＢＥＣＲＹＬ３４１２、ＥＢＥＣＲＹＬ３６００、ＥＢＥＣＲＹＬ３７００、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０１、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０２、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０３、ＥＢＥＣＲＹＬ３８００、ＥＢＥＣＲＹＬ６０４０、ＥＢＥＣＲＹＬ　ＲＤＸ６３１８２（いずれもダイセル・オルネクス社製）、ＥＡ－１０１０、ＥＡ－１０２０、ＥＡ－５３２３、ＥＡ－５５２０、ＥＡ－ＣＨＤ、ＥＭＡ－１０２０（いずれも新中村化学工業社製）、エポキシエステルＭ－６００Ａ、エポキシエステル４０ＥＭ、エポキシエステル７０ＰＡ、エポキシエステル２００ＰＡ、エポキシエステル８０ＭＦＡ、エポキシエステル３００２Ｍ、エポキシエステル３００２Ａ、エポキシエステル１６０

０Ａ、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。

[0030] 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）アクリレートとしては、例えば、２つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物１当量に対して水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体２当量を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 上記ウレタン（メタ）アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、Ｍ－１１００、Ｍ－１２００、Ｍ－１２１０、Ｍ－１６００（いずれも東亞合成社製）、ＥＢＥＣＲＹＬ２１０、ＥＢＥＣＲＹＬ２２０、ＥＢＥＣＲＹＬ２３０、ＥＢＥＣＲＹＬ２７０、ＥＢＥＣＲＹＬ１２９０、ＥＢＥＣＲＹＬ２２２０、ＥＢＥＣＲＹＬ４８２７、ＥＢＥＣＲＹＬ４８４２、ＥＢＥＣＲＹＬ４８５８、ＥＢＥＣＲＹＬ５１２９、ＥＢＥＣＲＹＬ６７００、ＥＢＥＣＲＹＬ８４０２、ＥＢＥＣＲＹＬ８８０３、ＥＢＥＣＲＹＬ８８０４、ＥＢＥＣＲＹＬ８８０７、ＥＢＥＣＲＹＬ９２６０（いずれもダイセル・オルネクス社製）、アートレジンＵＮ－３３０、アートレジンＳＨ－５００Ｂ、アートレジンＵＮ－１２００ＴＰＫ、アートレジンＵＮ－１２５５、アートレジンＵＮ－３３２０ＨＢ、アートレジンＵＮ－７１００、アートレジンＵＮ－９０００Ａ、アートレジンＵＮ－９０００Ｈ（いずれも根上工業社製）、Ｕ－２ＨＡ、Ｕ－２ＰＨＡ、Ｕ－３ＨＡ、Ｕ－４ＨＡ、Ｕ－６Ｈ、Ｕ－６ＨＡ、Ｕ－６ＬＰＡ、Ｕ－１０Ｈ、Ｕ－１５ＨＡ、Ｕ－１０８、Ｕ－１０８Ａ、Ｕ－１２２Ａ、Ｕ－１２２Ｐ、Ｕ－３２４Ａ、Ｕ－３４０Ａ、Ｕ－３４０Ｐ、Ｕ－１０８４Ａ、Ｕ－２０６１ＢＡ、ＵＡ－３４０Ｐ、ＵＡ－４０００、ＵＡ－４１００、ＵＡ－４２００、ＵＡ－４４００、ＵＡ－５２０１Ｐ、ＵＡ－７１００、ＵＡ－７２００、ＵＡ－Ｗ２Ａ（いずれも新中

村化学工業社製）、ＡＨ－６００、ＡＩ－６００、ＡＴ－６００、ＵＡ－１０１Ｉ、ＵＡ－１０１Ｔ、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＵＡ－３０６Ｔ（いずれも共栄社化学社製）等が挙げられる。

[0035] 上記硬化性樹脂は、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性を向上させることを目的として、エポキシ化合物を含有してもよい。上記エポキシ化合物としては、例えば、上記エポキシ（メタ）アクリレートを合成するための原料となるエポキシ化合物や、部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

なお、本明細書において上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂とは、１分子中にエポキシ基と（メタ）アクリロイル基とをそれぞれ１つ以上有する化合物を意味し、例えば、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。

[0036] 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。

[0037] 本発明の液晶表示素子用シール剤が上記（メタ）アクリル化合物と上記エポキシ化合物とを含有する場合、（メタ）アクリロイル基とエポキシ基との比が３０：７０～９５：５になるように上記（メタ）アクリル化合物と上記エポキシ化合物とを配合することが好ましい。上記（メタ）アクリロイル基とエポキシ基との比がこの範囲であることにより、液晶汚染の発生を抑制しつつ、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。

[0038] 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、－NH_2基等の水素結合性のユニットを有するものが好ましい。

[0039] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、上記熱ラジカル重合開始剤に加えて光ラジカル重合開始剤を含有してもよい。

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。

[0040] 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、ＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４、ＩＲＧＡＣＵＲＥ３６９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ３７９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ６５１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ８１９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０１、ルシリンＴＰＯ（いずれもＢＡＳＦ社製）、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル（いずれも東京化成工業社製）等が挙げられる。

[0041] 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この範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の耐候性等を損なうことなく、光硬化性を向上させる効果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。

[0042] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、熱硬化剤を含有してもよい。

上記熱硬化剤としては、例えば、有機酸ヒドラジド、イミダゾール誘導体、アミン化合物、多価フェノール系化合物、酸無水物等が挙げられる。なかでも、固形の有機酸ヒドラジドが好適に用いられる。

[0043] 上記固形の有機酸ヒドラジドとしては、例えば、１，３－ビス（ヒドラジノカルボエチル－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。

[0044] 上記熱硬化剤の含有量は、上記硬化性樹脂１００重量部に対して、好ましい下限が１重量部、好ましい上限が５０重量部である。上記熱硬化剤の含有量

がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の塗布性等を悪化させることなく、熱硬化性をより向上させることができる。上記熱硬化剤の含有量のより好ましい上限は３０重量部である。

[0045] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、粘度の向上、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善、硬化物の透湿防止性の向上等を目的として無機充填剤を含有することが好ましい。

[0046] 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。

[0047] 本発明の液晶表示素子用シール剤中における上記無機充填剤の含有量の好ましい下限は１０重量％、好ましい上限は７０重量％である。上記充填剤の含有量がこの範囲であることにより、塗布性等を悪化させることなく、接着性の改善等の効果により優れるものとなる。上記無機充填剤の含有量のより好ましい下限は２０重量％、より好ましい上限は６０重量％である。

[0048] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、シランカップリング剤を含有することが好ましい。上記シランカップリング剤は、主にシール剤と基板等とを良好に接着するための接着助剤としての役割を有する。

[0049] 上記シランカップリング剤としては、基板等との接着性を向上させる効果に優れ、硬化性樹脂と化学結合することにより液晶中への硬化性樹脂の流出を抑制することができることから、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。

[0050] 本発明の液晶表示素子用シール剤中における上記シランカップリング剤の含有量の好ましい下限は０．１重量％、好ましい上限は１０重量％である。上

記シランカップリング剤の含有量がこの範囲であることにより、液晶汚染の発生を抑制しつつ、接着性を向上させる効果により優れるものとなる。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい下限は０．３重量％、より好ましい上限は５重量％である。

[0051] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、柔軟粒子を含有することが好ましい。上記柔軟粒子は、液晶表示素子を製造する際に他のシール剤成分と液晶との間の障壁となるため、上記柔軟粒子を含有することにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制する効果により優れるものとなる。

[0052] 上記柔軟粒子は、最大粒子径が、液晶表示素子のセルギャップの１００％以上であり、かつ、５～２０μｍであることが好ましい。上記柔軟粒子は、最大粒子径がセルギャップの１００％以上のものを用いることでスプリングバックを起こし得るが、上記柔軟粒子の最大粒子径を２０μｍ以下とすることにより、スプリングバックによるギャップ不良を引き起こすことなく液晶表示素子を作製できる。

なお、液晶表示素子のセルギャップは、表示素子により異なるため限定されないが、一般的な液晶表示素子のセルギャップは、２μｍ～１０μｍである。

[0053] 上記柔軟粒子の最大粒子径の好ましい下限は、液晶表示素子のセルギャップの１００％、かつ、５μｍである。即ち、液晶表示素子のセルギャップが５μｍ以下である場合、上記柔軟粒子の最大粒子径の好ましい下限は５μｍであり、液晶表示素子のセルギャップが５μｍを超える場合、上記柔軟粒子の最大粒子径の好ましい下限は液晶表示素子のセルギャップの１００％となる。上記柔軟粒子の最大粒子径が、５μｍ及び液晶表示素子のセルギャップの１００％のうちの上述した好ましい下限となる方の値以上であることにより、シールブレイクや液晶汚染を抑制する効果により優れるものとなる。

また、スプリングバックによる接着性の低下や液晶表示素子のギャップ不良を抑制する観点から、上記柔軟粒子の最大粒子径の好ましい上限は２０μｍ

である。上記柔軟粒子の最大粒子径のより好ましい上限は１５μｍである。更に、スプリングバックによる接着性の低下や液晶表示素子のギャップ不良を抑制する観点から、上記柔軟粒子の最大粒子径は、セルギャップの２．６倍以下であることが好ましい。上記柔軟粒子の最大粒子径のより好ましい上限はセルギャップの２．２倍、更に好ましい上限はセルギャップの１．７倍である。

なお、本明細書において、上記柔軟粒子の最大粒子径及び後述する平均粒子径は、シール剤に配合する前の粒子について、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。

[0054] 上記柔軟粒子は、上記レーザー回折式分布測定装置により測定された柔軟粒子の粒度分布のうち、５μｍ以上の粒子径の粒子の含有割合が、体積頻度で６０％以上であることが好ましい。５μｍ以上の粒子径の粒子の含有割合が、体積頻度で６０％以上であることにより、シールブレイクや液晶汚染を抑制する効果により優れるものとなる。５μｍ以上の粒子径の粒子の含有割合は、８０％以上であることがより好ましい。

[0055] 上記柔軟粒子は、シールブレイクや液晶汚染の発生を抑制する効果をより発揮する観点から、液晶表示素子のセルギャップの１００％以上の粒子を、柔軟粒子全体中における粒度分布の７０％以上含有することが好ましく、液晶表示素子のセルギャップの１００％以上の粒子のみで構成されることがより好ましい。

[0056] 上記柔軟粒子の平均粒子径の好ましい下限は２μｍである。上記柔軟粒子の平均粒子径が２μｍ以上であることにより、シールブレイクや液晶汚染を抑制する効果により優れるものとなる。上記柔軟粒子の平均粒子径のより好ましい下限は４μｍである。

また、スプリングバックによる接着性の低下や液晶表示素子のギャップ不良を抑制する観点から、上記柔軟粒子の平均粒子径の好ましい上限は１５μｍ

である。上記柔軟粒子の平均粒子径のより好ましい上限は１２μｍである。

[0057] 上記柔軟粒子としては、最大粒子径の異なる２種以上の柔軟粒子を混合して用いてもよい。即ち、最大粒子径が液晶表示素子のセルギャップの１００％未満の柔軟粒子と、最大粒子径が液晶表示素子のセルギャップの１００％以上の柔軟粒子とを混合して用いてもよい。

[0058] 上記柔軟粒子の粒子径の変動係数（以下、ＣＶ値ともいう）は、セルギャップ不良を抑制する観点から、３０％以下であることが好ましい。上記柔軟粒子の粒子径のＣＶ値は、２８％以下であることがより好ましい。

なお、本明細書において粒子径のＣＶ値とは、下記式により求められる数値のことである。

粒子径のＣＶ値（％）＝（粒子径の標準偏差／平均粒子径）×１００

[0059] 上記柔軟粒子は、最大粒子径や平均粒子径やＣＶ値を上述した範囲外のものであっても、分級することにより、最大粒子径や平均粒子径やＣＶ値を上述した範囲内とすることができる。また、粒子径が液晶表示素子のセルギャップの１００％未満である柔軟粒子は、シールブレイクや液晶汚染の発生の抑制に寄与せず、シール剤に配合するとチクソ値を上昇させることがあるため、分級により除去しておくことが好ましい。

上記柔軟粒子を分級する方法としては、例えば、湿式分級、乾式分級等の方法が挙げられる。なかでも、湿式分級が好ましく、湿式篩分級がより好ましい。

[0060] 上記柔軟粒子としては、例えば、シリコーン系粒子、ビニル系粒子、ウレタン系粒子、フッ素系粒子、ニトリル系粒子等が挙げられる。なかでも、シリコーン系粒子、ビニル系粒子が好ましい。

[0061] 上記シリコーン系粒子は、樹脂への分散性の観点からシリコーンゴム粒子が好ましい。

上記シリコーン系粒子のうち市販されているものとしては、例えば、ＫＭＰ－５９４、ＫＭＰ－５９７、ＫＭＰ－５９８、ＫＭＰ－６００、ＫＭＰ－６０１、ＫＭＰ－６０２（信越シリコーン社製）、トレフィルＥ－５０６Ｓ、

ＥＰ－９２１５（東レ・ダウコーニング社製）等が挙げられ、これらを分級して用いることができる。上記シリコーン系粒子は、単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。

[0062] 上記ビニル系粒子としては、（メタ）アクリル粒子が好適に用いられる。上記（メタ）アクリル粒子は、原料となる単量体を公知の方法により重合させることで得ることができる。具体的には例えば、ラジカル重合開始剤の存在下で単量体を懸濁重合する方法、ラジカル重合開始剤の存在下で非架橋の種粒子に単量体を吸収させることにより種粒子を膨潤させてシード重合する方法等が挙げられる。

[0063] 上記（メタ）アクリル粒子を形成するための原料となる単量体としては、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、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（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）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類や、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の酸素原子含有（メタ）アクリレート類や、（メタ）アクリロニトリル等のニトリル含有単量体や、トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロエチル（メタ）アクリレート等のフッ素含有（メタ）アクリレート類等の単官能単量体が挙げられる。なかでも、単独重合体のＴｇが低く、１ｇ荷重を加えたときの変形量を大きくすることができることから、アルキル（メタ）アクリレート類が好ましい。

[0064] また、架橋構造を持たせるため、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（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、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（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、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）テトラメチレンジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸骨格トリ（メタ）アクリレート等の多官能単量体を用いてもよい。なかでも、架橋点間分子量が大きく、１ｇ荷重を加えたときの変形量を大きくすることができることから、（ポリ）エチレングリコールジ（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、（ポリ）テトラメチレンジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0065] 上記架橋性単量体の使用量は、上記（メタ）アクリル粒子を形成するための原料となる単量体全体において、好ましい下限は１重量％、好ましい上限は９０重量％である。上記架橋性単量体の使用量が１重量％以上であることにより、耐溶剤性が上がり、種々のシール剤原料と混練したときに膨潤等の問題を引き起こさず、均一に分散しやすくなる。上記架橋性単量体の使用量が９０重量％以下であることにより、回復率を低くすることができ、スプリングバック等の問題が起こりにくくなる。上記架橋性単量体の使用量のより好ましい下限は３重量％、より好ましい上限は８０重量％である。

[0066] 更に、これらのアクリル系の単量体に加えて、スチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系単量体や、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類や、酢酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の酸ビニルエステル類や、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素や、塩化ビニル、フッ化ビニル、クロルスチレン等のハロゲン含有単量体や、トリアリル（イソ）シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、ジアリルエーテル、γ－

（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルスチレン、ビニルトリメトキシシラン等の単量体を用いてもよい。

[0067] また、上記ビニル系粒子としては、例えば、ポリジビニルベンゼン粒子、ポリクロロプレン粒子、ブタジエンゴム粒子等を用いてもよい。

[0068] 上記ウレタン系粒子のうち市販されているものとしては、例えば、アートパール（根上工業社製）、ダイミックビーズ（大日精化工業社製）等が挙げられ、これらを分級して用いることができる。

[0069] 得られる液晶表示素子用シール剤の接着性の低下や得られる液晶表示素子のギャップ不良を抑制する観点から、上記柔軟粒子の硬度の好ましい下限は１０、好ましい上限は５０である。上記柔軟粒子の硬度のより好ましい下限は２０、より好ましい上限は４０である。

なお、本明細書において上記柔軟粒子の硬度は、ＪＩＳ　Ｋ　６２５３に準拠した方法により測定されるデュロメータＡ硬さを意味する。

[0070] 上記柔軟粒子の含有量は、液晶表示素子用シール剤全体に対して、好ましい下限が１５重量％である。上記柔軟粒子の含有量が１５重量％以上であることにより、シールブレイクや液晶汚染の発生を抑制する効果により優れるものとなる。上記柔軟粒子の含有量のより好ましい下限は２０重量％である。また、スプリングバックによる接着性の低下や液晶表示素子のギャップ不良を抑制する観点から、上記柔軟粒子の含有量は、液晶表示素子用シール剤全体に対して、好ましい上限が５０重量％である。上記柔軟粒子の含有量のより好ましい上限は４０重量％である。

[0071] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、遮光剤を含有してもよい。上記遮光剤を含有することにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、遮光シール剤として好適に用いることができる。

[0072] 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。

[0073] 上記チタンブラックは、波長３００～８００ｎｍの光に対する平均透過率と

比較して、紫外線領域付近、特に波長３７０～４５０ｎｍの光に対する透過率が高くなる物質である。即ち、上記チタンブラックは、可視光領域の波長の光を充分に遮蔽することで本発明の液晶表示素子用シール剤に遮光性を付与する一方、紫外線領域付近の波長の光は透過させる性質を有する遮光剤である。本発明の液晶表示素子用シール剤に含有される遮光剤としては、絶縁性の高い物質が好ましく、絶縁性の高い遮光剤としてもチタンブラックが好適である。

[0074] 上記チタンブラックは、表面処理されていないものでも充分な効果を発揮するが、表面がカップリング剤等の有機成分で処理されているものや、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の無機成分で被覆されているもの等、表面処理されたチタンブラックを用いることもできる。なかでも、有機成分で処理されているものは、より絶縁性を向上できる点で好ましい。

また、遮光剤として上記チタンブラックを含有する本発明の液晶表示素子用シール剤を用いて製造した液晶表示素子は、充分な遮光性を有するため、光の漏れ出しがなく高いコントラストを有し、優れた画像表示品質を有する液晶表示素子を実現することができる。

[0075] 上記チタンブラックのうち市販されているものとしては、例えば、１２Ｓ、１３Ｍ、１３Ｍ－Ｃ、１３Ｒ－Ｎ、１４Ｍ－Ｃ（いずれも三菱マテリアル社製）、ティラックＤ（赤穂化成社製）等が挙げられる。

[0076] 上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は１３ｍ^2／ｇ、好ましい上限は３０ｍ^2／ｇであり、より好ましい下限は１５ｍ^2／ｇ、より好ましい上限は２５ｍ^2／ｇである。

また、上記チタンブラックの体積抵抗の好ましい下限は０．５Ω・ｃｍ、好ましい上限は３Ω・ｃｍであり、より好ましい下限は１Ω・ｃｍ、より好ましい上限は２．５Ω・ｃｍである。

[0077] 上記遮光剤の一次粒子径は、液晶表示素子の基板間の距離以下であれば特に限定されないが、好ましい下限は１ｎｍ、好ましい上限は５０００ｎｍであ

る。上記遮光剤の一次粒子径がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の塗布性等を悪化させることなく遮光性により優れるものとすることができる。上記遮光剤の一次粒子径のより好ましい下限は５ｎｍ、より好ましい上限は２００ｎｍ、更に好ましい下限は１０ｎｍ、更に好ましい上限は１００ｎｍである。

なお、上記遮光剤の一次粒子径は、ＮＩＣＯＭＰ　３８０ＺＬＳ（ＰＡＲＴＩＣＬＥ　ＳＩＺＩＮＧ　ＳＹＳＴＥＭＳ社製）を用いて、上記遮光剤を溶媒（水、有機溶媒等）に分散させて測定することができる。

[0078] 本発明の液晶表示素子用シール剤中における上記遮光剤の含有量の好ましい下限は５重量％、好ましい上限は８０重量％である。上記遮光剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の基板に対する密着性や硬化後の強度や描画性を低下させることなくより優れた遮光性を発揮することができる。上記遮光剤の含有量のより好ましい下限は１０重量％、より好ましい上限は７０重量％であり、更に好ましい下限は３０重量％、更に好ましい上限は６０重量％である。

[0079] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、更に、必要に応じて、応力緩和剤、反応性希釈剤、揺変剤、スペーサー、硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤等の添加剤を含有してもよい。

[0080] 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、熱ラジカル重合開始剤と、重合禁止剤と、必要に応じて添加するシランカップリング剤等の添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

[0081] 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。

[0082] 上記導電性微粒子としては、金属ボール、樹脂微粒子の表面に導電金属層を

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

[0083] 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。

[0084] 本発明の液晶表示素子を製造する方法としては、液晶滴下工法が好適に用いられる。具体的には例えば、ＩＴＯ薄膜等の電極付きのガラス基板やポリエチレンテレフタレート基板等の２枚の基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤を、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により塗布して枠状のシールパターンを形成する工程、本発明の液晶表示素子用シール剤が未硬化の状態で液晶の微小滴を基板のシールパターンの枠内に滴下塗布し、真空下で別の基板を重ね合わせる工程、及び、本発明の液晶滴下工法用シール剤を加熱して硬化させる工程を有する方法等が挙げられる。また、本発明の液晶滴下工法用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なってもよい。

発明の効果

[0085] 本発明によれば、保存安定性に優れ、かつ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶表示素子用シール剤を用いて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

[0086] 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。

[0087] （実施例１～１２、比較例１～３）

表１～３に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式撹拌装置（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて撹拌した後、セラミック３本ロールにて均一に混合して実施例１～１２、比較例１～３の液晶表示素子用シール剤を得

た。

[0088] ＜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１～３に示した。

[0089] （１）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、２５℃で１６８時間保管した後の状態を確認した。保管後のシール剤にゲル化が確認されなかった場合を「〇」、保管後のシール剤にゲル化が確認された場合を「×」としてシール剤の保存安定性を評価した。

なお、シール剤をスパーテルで撹拌した後、滴下した際に流動性が保管前に比べて大きく低下した場合をゲル化したものとして判断した。

[0090] （２）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、ディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、「ＳＨＯＴＭＡＳＴＥＲ３００」）を用いてガラス基板上に少量塗布し、ＰＥＴフィルムを重ねた後、１２０℃で６０分加熱することによってシール剤を硬化させた。但し、実施例１０で得られた液晶表示素子用シール剤については、メタルハライドランプにて３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射した後、１２０℃で６０分加熱することによってシール剤を硬化させた。顕微ＩＲ法によって、得られたシール剤の硬化物のスペクトルを測定し、８１５～８００ｃｍ$^{-1}$のピーク面積を（メタ）アクリロイル基のピーク面積とし、８４５～８２０ｃｍ$^{-1}$のピーク面積をリファレンスピーク面積として、下記式により（メタ）アクリロイル基の転化率を算出した。転化率が９５％以上であったものを「〇」、９０％以上９５％未満であったものを「△」、９０％未満であったものを「×」として硬化性を評価した。

（メタ）アクリロイル基の転化率（％）＝１００×（１－（紫外線照射後の（メタ）アクリロイル基のピーク面積／紫外線照射後のリファレンスピーク面積）／（紫外線照射前の（メタ）アクリロイル基のピーク面積／紫外線照

射前のリファレンスピーク面積））

[0091]（３）差し込み防止性

実施例及び比較例で得られた各液晶表示素子用シール剤を、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ＩＴＯ薄膜付きの透明電極基板に長方形の枠を描く様にシール剤を塗布した。続いて、ＴＮ液晶（チッソ社製、「ＪＣ－５００１ＬＡ」）の微小滴を液晶滴下装置にて滴下塗布し、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１２０℃で６０分加熱することによってシール剤を硬化させた。但し、実施例１０で得られた液晶表示素子用シール剤については、メタルハライドランプにて３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射した後、１２０℃で６０分加熱することによってシール剤を硬化させた。得られた液晶表示素子について、シール部周辺の液晶（特にコーナー部）に生じる差し込みを目視にて観察した。液晶の差し込みが線幅の１／４まであったものを「○」、液晶の差し込みが線幅の半分までであったものを「△」、液晶の差し込みによりシール部が破断した（シールブレイクが生じた）ものを「×」として差し込み防止性を評価した。

[0092]（４）液晶表示素子の表示性能（低液晶汚染性）

実施例及び比較例で得られた各液晶表示素子用シール剤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ＩＴＯ薄膜付きの透明電極基板に長方形の枠を描く様にシール剤を塗布した。続いて、ＴＮ液晶（チッソ社製、「ＪＣ－５００１ＬＡ」）の微小滴を液晶滴下装置にて滴下塗布し、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１２０℃で６０分加熱することによってシール剤を硬化させた。但し、実施例１０で得られた液晶表示素子用シール剤について

は、メタルハライドランプにて３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射した後、１２０℃で６０分加熱することによってシール剤を硬化させた。

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

[0093] [表1]

				実施例				
				1	2	3	4	5
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」）	65	65	65	65	65
			カプロラクトン変性ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3708」）	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（ダイセル・オルネクス社製、「KRM8287」）	15	15	15	15	15
	熱ラジカル重合開始剤	本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤	2，2’－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－65」、10時間半減期温度51℃、融点45℃～70℃）	0．5	0．2	1	—	—
			2，2’－アゾビス（イソブチロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－60」、10時間半減期温度65℃、融点100℃～103℃）	—	—	—	0．5	—
			2，2’－アゾビス（2－メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－59」、10時間半減期温度65℃、融点48℃～52℃）	—	—	—	—	0．5
		その他	ジメチル2，2’－アゾビス（イソブチレート）（和光純薬工業社製、「V－501」、10時間半減期温度69℃、融点120℃～123℃）	—	—	—	—	—
	光ラジカル重合開始剤		1－（4－（フェニルチオ）フェニル）－1，2－オクタンジオン2－（O－ベンゾイルオキシム）（BASF社製、「IRGACURE OXE01」）	—	—	—	—	—
	重合禁止剤	本発明にかかる重合禁止剤	1－ヒドロキシ－4－メトキシナフタレン（川崎化成工業社製、「キノハワーQS30」）	0．1	0．1	0．1	0．1	0．1
			9，10－ジブトキシアントラセン（和光純薬工業社製）	—	—	—	—	—
			1，4－ジヒドロキシ－2－ナフトエ酸（和光純薬工業社製）	—	—	—	—	—
		その他	1，4－ジヒドロキシベンゼン（和光純薬工業社製、「ヒドロキノン」）	—	—	—	—	—
	熱硬化剤		マロン酸ジヒドラジド（日本ファインケム社製、「MDH」）	1	1	1	1	1
	無機充填剤		シリカ（アドマテックス社製、「SO－C2」）	50	50	50	50	50
	シラン カップリング剤		3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、「KBM－403」）	1	1	1	1	1
	応力緩和剤		コアシェルアクリレート共重合体微粒子（ゼオン化成社製、「F351」）	10	10	10	10	10
	柔軟粒子		シリコーンゴム粒子（信越化学工業社製、「KMP－601」）	30	30	30	30	30
	遮光剤		チタンブラック（三菱マテリアル社製、「14M－C」）	—	—	—	—	—
評価			保存安定性	○	○	○	○	○
			硬化性	○	△	○	○	○
			差し込み防止性	○	△	○	○	○
			液晶表示素子の表示性能（低液晶汚染性）	○	○	○	○	○

[0094] [表2]

				実施例						
				6	7	8	9	10	11	12
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」）	65	65	65	65	65	65	65
			カプロラクトン変性ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3708」）	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（ダイセル・オルネクス社製、「KRM8287」）	15	15	15	15	15	15	15
	熱ラジカル重合開始剤	本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤	2，2’－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－65」、10時間半減期温度51℃、融点45℃～70℃）	0．5	0．5	0．5	0．5	0．5	0．5	0．5
			2，2’－アゾビス（イソブチロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－60」、10時間半減期温度65℃、融点100℃～103℃）	－	－	－	－	－	－	－
			2，2’－アゾビス（2－メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－59」、10時間半減期温度65℃、融点48℃～52℃）	－	－	－	－	－	－	－
		その他	ジメチル2，2’－アゾビス（インブチレート）（和光純薬工業社製、「V－501」、10時間半減期温度69℃、融点120℃～123℃）	－	－	－	－	－	－	－
	光ラジカル重合開始剤		1－（4－（フェニルチオ）フェニル）－1，2－オクタンジオン2－（O－ベンゾイルオキシム）（BASF社製、「IRGACURE OXE01」）	－	－	－	－	1	－	－
	重合禁止剤	本発明にかかる重合禁止剤	1－ヒドロキシ－4－メトキシナフタレン（川崎化成工業社製、「キノバワーQS30」）	0．02	0．5	－	－	0．1	0．1	0．1
			9，10－ジブトキシアントラセン（和光純薬工業社製）	－	－	0．1	－	－	－	－
			1，4－ジヒドロキシ－2－ナフトエ酸（和光純薬工業社製）	－	－	－	0．1	－	－	－
		その他	1，4－ジヒドロキシベンゼン（和光純薬工業社製、「ヒドロキノン」）	－	－	－	－	－	－	－
	熱硬化剤		マロン酸ジヒドラジド（日本ファインケム社製、「MDH」）	1	1	1	1	1	1	1
	無機充填剤		シリカ（アドマテックス社製、「SO－C2」）	50	50	50	50	50	50	－
	シラン カップリング剤		3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、「KBM－403」）	1	1	1	1	1	1	1
	応力緩和剤		コアシェルアクリレート共重合体微粒子（ゼオン化成社製、「F351」）	10	10	10	10	10	10	10
	柔軟粒子		シリコーンゴム粒子（信越化学工業社製、「KMP－601」）	30	30	30	30	30	－	30
	遮光剤		チタンブラック（三菱マテリアル社製、「14M－C」）	－	－	－	－	－	－	50
評価			保存安定性	○	○	○	○	○	○	○
			硬化性	○	△	○	○	○	○	○
			差し込み防止性	○	△	○	○	○	△	○
			液晶表示素子の表示性能（低液晶汚染性）	○	○	○	○	○	○	○

[0095]

[表3]

				比較例		
				1	2	3
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」）	65	65	65
			カプロラクトン変性ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3708」）	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（ダイセル・オルネクス社製、「KRM8287」）	15	15	15
	熱ラジカル重合開始剤	本発明にかかる熱ラジカル重合開始剤	2，2’－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－65」、10時間半減期温度51℃、融点45℃～70℃）	－	0．5	0．5
			2，2’－アゾビス（イソブチロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－60」、10時間半減期温度65℃、融点100℃～103℃）	－	－	－
			2，2’－アゾビス（2－メチルブチロニトリル）（和光純薬工業社製、「V－59」、10時間半減期温度65℃、融点48℃～52℃）	－	－	－
		その他	ジメチル2，2’－アゾビス（イソブチレート）（和光純薬工業社製、「V－501」、10時間半減期温度69℃、融点120℃～123℃）	0．5	－	－
	光ラジカル重合開始剤		1－（4－（フェニルチオ）フェニル）－1，2－オクタンジオン2－（O－ベンゾイルオキシム）（BASF社製、「IRGACURE OXE01」）	－	－	－
	重合禁止剤	本発明にかかる重合禁止剤	1－ヒドロキシ－4－メトキシナフタレン（川崎化成工業社製、「キノバワーQS30」）	0．1	－	－
			9，10－ジブトキシアントラセン（和光純薬工業社製）	－	－	－
			1，4－ジヒドロキシ－2－ナフトエ酸（和光純薬工業社製）	－	－	－
		その他	1，4－ジヒドロキシベンゼン（和光純薬工業社製、「ヒドロキシン」）	－	－	0．1
	熱硬化剤		マロン酸ジヒドラジド（日本ファインケム社製、「MDH」）	1	1	1
	無機充填剤		シリカ（アドマテックス社製、「SO－C2」）	50	50	50
	シランカップリング剤		3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、「KBM－403」）	1	1	1
	応力緩和剤		コアシェルアクリレート共重合体微粒子（ゼオン化成社製、「F351」）	10	10	10
	柔軟粒子		シリコーンゴム粒子（信越化学工業社製、「KMP－601」）	30	30	30
	遮光剤		チタンブラック（三菱マテリアル社製、「14M－C」）	－	－	－
評価			保存安定性	○	×	×
			硬化性	×	○	○
			差し込み防止性	×	○	○
			液晶表示素子の表示性能（低液晶汚染性）	×	○	○

産業上の利用可能性

[0096] 本発明によれば、保存安定性に優れ、かつ、液晶によるシール剤への差し込みやシール剤による液晶汚染を抑制できる液晶表示素子用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶表示素子用シール剤を用いて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、重合禁止剤を含有する液晶表示素子用シール剤であって、
前記熱ラジカル重合開始剤は、１０時間半減期温度が６５℃以下のアゾ化合物であり、
前記重合禁止剤は、ナフタレン骨格又はアントラセン骨格を有する化合物である
ことを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

[請求項2] アゾ化合物は、融点が４０℃～１２５℃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] アゾ化合物は、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、及び、ジメチル－２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項１又は２記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項4] アゾ化合物は、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）であることを特徴とする請求項３記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項5] 重合禁止剤は、ナフタレン骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項１、２、３又は４記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項6] 重合禁止剤は、１－ヒドロキシ－４－メトキシナフタレンであることを特徴とする請求項５記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項7] 遮光剤を含有することを特徴とする請求項１、２、３、４、５又は６記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項8] 請求項１、２、３、４、５、６又は７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9] 請求項１、２、３、４、５、６若しくは７記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項８記載の上下導通材料を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/016743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02F1/1339(2006.01)i, *C08K5/13*(2006.01)i, *C08K5/23*(2006.01)i, *C08L101/00*(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, C08K5/13, C08K5/23, C08L101/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-127802 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 July 2015 (09.07.2015), paragraphs [0028] to [0071] (Family: none)	1-9
A	JP 2013-130873 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 July 2013 (04.07.2013), paragraphs [0016] to [0290] & KR 10-2009-0067159 A & CN 101512421 A & CN 101914349 A & KR 10-2011-0036112 A & TW 200825113 A & HK 1132335 A & TW 201329128 A & KR 10-1060877 B1 & HK 1148300 A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 July 2017 (06.07.17)	18 July 2017 (18.07.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１６７４３

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, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/23(2006.01)i, C08L101/00(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, C08K5/13, C08K5/23, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

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	JP 2015-127802 A（積水化学工業株式会社）2015.07.09,【００２８】～【００７１】（ファミリーなし）	1-9
Ａ	JP 2013-130873 A（三井化学株式会社）2013.07.04,【００１６】～【０２９０】 & KR 10-2009-0067159 A & CN 101512421 A & CN 101914349 A & KR 10-2011-0036112 A & TW 200825113 A & HK 1132335 A & TW 201329128 A & KR 10-1060877 B1 & HK 1148300 A	1-9

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０７．２０１７	１８．０７．２０１７

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

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｌ　３８１２
廣田　かおり
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２９５