(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
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/192880 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/04 (2006.01)　*H01L 23/29* (2006.01)
C08G 75/04 (2006.01)　*H01L 23/31* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)　*H01L 27/32* (2006.01)
G02F 1/1339 (2006.01)　*H01L 51/50* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064292

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 29 日(29.05.2014)

(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 2013-115380 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP
特願 2013-115381 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP
特願 2013-115382 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP
特願 2014-024517 2014 年 2 月 12 日(12.02.2014) 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: 鈴木　卓夫(SUZUKI Tatsuo); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉１２５９　積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 伊藤　和志(ITO Kazushi); 〒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). 山本　拓也(YAMAMOTO Takuya); 〒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　由季(KOBAYASHI Yuki); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: SEALING AGENT FOR DISPLAY ELEMENTS

(54) 発明の名称 : 表示素子用封止剤

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a sealing agent for display elements, which is capable of suppressing generation of an outgas, has excellent adhesion and provides a cured product that has excellent transparency. The present invention is a sealing agent for display elements, which contains a polymerization initiator and a polymerizable compound that contains a polythiol monomer having two or more thiol groups in each molecule, a polyene monomer having two or more carbon-carbon double bonds in each molecule, and a thioether oligomer that is formed by a reaction between the polythiol monomer and the polyene monomer.

(57) 要約: 本発明は、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性、及び、硬化物の透明性に優れる表示素子用封止剤を提供することを目的とする。 本発明は、１分子中に２個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、１分子中に２個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエンモノマー、及び、該ポリチオールモノマーと該ポリエンモノマーとの反応により形成されるチオエーテルオリゴマーを含有する重合性化合物、並びに、重合開始剤を含有する表示素子用封止剤である。

WO 2014/192880 A1

明　細　書

発明の名称 ： 表示素子用封止剤

技術分野

[0001] 本発明は、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性、及び、硬化物の透明性に優れる表示素子用封止剤に関する。

背景技術

[0002] 近年、薄型、軽量、低消費電力等の特徴を有する表示素子として、液晶表示素子や有機ＥＬ表示素子等が広く利用されている。これらの表示素子では、通常、液晶や発光層の封止等に光硬化性樹脂組成物が用いられる。

[0003] 液晶表示素子は、通常、２枚の電極付き透明基板を所定の間隔をおいて対向させ、その周囲を封止剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、この液晶注入口を、液晶注入口用封止剤を用いて封止することにより製造される。従来、液晶注入口用封止剤としては、１液型又は２液型の硬化性エポキシ樹脂組成物や、特許文献１に記載されているような光硬化型のアクリル系樹脂組成物等が広く用いられてきた。しかしながら、１液型の硬化性エポキシ樹脂組成物は、一般的に高温で長時間の加熱を要するため生産性に劣り、２液型の硬化性エポキシ樹脂組成物は、主剤と硬化剤とを混合するのに手間がかかり、また、混合後は可使時間（ポットライフ）内に使用しなければならないため、特に作業性に劣るものであった。一方、光硬化型のアクリル系樹脂組成物は、作業性や生産性には優れているものの、液晶との相互作用が強いため液晶を汚染して色むらを生じたり、表示素子の製造過程で残存するアクリル樹脂により多量のアウトガスを発生させたり、接着性や硬化物の透明性に劣るものであったりするという問題があった。

[0004] また、有機ＥＬ表示素子では、有機発光材料層や電極が外気に曝されると、その性能が急激に劣化してしまうため、有機ＥＬ表示素子の安定性や耐久性を高めるために、有機発光材料層と電極とを、無機材料膜を介して樹脂膜で

被覆して封止する方法が提案されている。例えば、特許文献２には、無機材料膜の上にアクリル系の樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する方法が開示されている。また、特許文献３には光カチオン重合による方法も開示されている。しかしながら、このような場合もアクリル樹脂によるアウトガス発生等の問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平６－１６０９７２号公報

特許文献2：特開２００１－３０７８７３号公報

特許文献3：特開２００５－３３６３１４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、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性、及び、硬化物の透明性に優れる表示素子用封止剤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、１分子中に２個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、１分子中に２個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエンモノマー、及び、該ポリチオールモノマーと該ポリエンモノマーとの反応により形成されるチオエーテルオリゴマーを含有する重合性化合物、並びに、重合開始剤を含有する表示素子用封止剤である。

以下に本発明を詳述する。

[0008] 本発明者は、表示素子用封止剤に用いる重合性化合物として、１分子中に２個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、１分子中に２個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエンモノマー、及び、該ポリチオールモノマーと該ポリエンモノマーとの反応により形成されるチオエーテルオリゴマーを用いることにより、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性、及び、硬化物の透明性に優れる表示素子用封止剤を得ることができることを

見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明の表示素子用封止剤は、更に、液晶汚染の発生や有機発光材料層へのダメージを防止することができる。

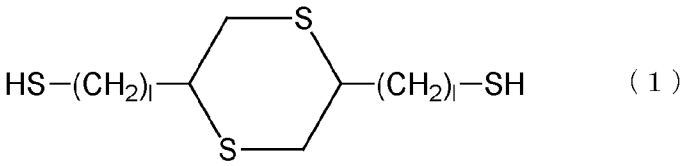
なお、本明細書において上記「表示素子」とは、液晶表示素子と有機ＥＬ表示素子とを表す。

[0009] 本発明の表示素子用封止剤は、重合性化合物として、１分子中に２個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー（以下、単に「ポリチオールモノマー」ともいう）、１分子中に２個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエンモノマー（以下、単に「ポリエンモノマー」ともいう）、及び、該ポリチオールモノマーと該ポリエンモノマーとの反応により形成されるチオエーテルオリゴマー（以下、単に「チオエーテルオリゴマー」ともいう）を含有する。これらの成分を含有する本発明の表示素子用封止剤は、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性、及び、硬化物の透明性に優れるものとなる。

[0010] 上記ポリチオールモノマーとしては、例えば、エタンジチオール、プロパンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール等の脂肪族ポリチオールや、トリレン－２，４－ジチオール、キシレンジチオール等の芳香族ポリチオールや、下記式（１）で表される１，４－ジチアン環含有ポリチオール化合物等の環状スルフィド化合物や、エステル結合含有ポリチオール化合物や、ジグリコールジメルカプタン、トリグリコールジメルカプタン、テトラグリコールジメルカプタン、チオジグリコールジメルカプタン、チオトリグリコールジメルカプタン、チオテトラグリコールジメルカプタン、トリス－（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチルイソシアヌレート、テトラエチレングリコール－ビス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトール－テトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトール－ヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、４－（メルカプトメチル）－３，６－ジチアオクタン－１，８－ジチオール、４，

８－ビス（メルカプトメチル）－３，６，９－トリチアウンデカン－１，１１－ジチオール、１，３，４，６－テトラメルカプトプロピオニルグリコールウリル等のその他のポリチオールモノマー等が挙げられる。これらのポリチオールモノマーは、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0011] [化1]



（１）

[0012] 式（１）中、ｌは、１～５の整数を表す。

[0013] 上記式（１）で表される１，４－ジチアン環含有ポリチオール化合物としては、具体的には例えば、２，５－ジメルカプトメチル－１，４－ジチアン、２，５－ジメルカプトエチル－１，４－ジチアン、２，５－ジメルカプトプロピル－１，４－ジチアン、２，５－ジメルカプトブチル－１，４－ジチアン等が挙げられる。

[0014] 上記ポリチオールモノマーのなかでも、得られる表示素子用封止剤が透明性に優れるものとなるため、エステル結合含有ポリチオールモノマーが好ましい。

[0015] 上記エステル結合含有ポリチオールモノマーとしては、具体的には例えば、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリス－［（３－メルカプトプロピオニルオキシ）－エチル］－イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）等が挙げられる。

なかでも、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトール－テトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトール－ヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、１，４－ジチアン環含有ポリチオール化合物が好ましく、トリメチロール

プロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトール－ヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、２，５－ジメルカプトメチル－１，４－ジチアンがより好ましい。

[0016] また、上記ポリチオールモノマーは、１分子中に３個以上のチオール基を有するモノマー（３官能以上のポリチオールモノマー）を含有することが好ましい。

上記３官能以上のポリチオールモノマーとしては、１分子中に３～２０個のチオール基を有するモノマーが好ましく、１分子中に３～８個のチオール基を有するモノマーを含有がより好ましい。

[0017] 上記重合性化合物全体１００重量部中における上記ポリチオールモノマーの含有量の好ましい下限は５重量部、好ましい上限は４０重量部である。上記ポリチオールモノマーの含有量が５重量部未満であると、塗工性が悪化することがある。上記ポリチオールモノマーの含有量が４０重量部を超えると、アウトガスの発生を充分に抑制できなくなることがある。上記ポリチオールモノマー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３５重量部である。

[0018] 上記ポリエンモノマーとしては、例えば、（メタ）アリル化合物、（メタ）アクリル化合物、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらのポリエンモノマーは、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、本明細書において、上記「（メタ）アリル」とはアリル又はメタリルを意味し、上記「（メタ）アクリル」とは、アクリル又はメタクリル意味する。

[0019] 上記（メタ）アリル化合物としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、ジアリルマレエート、ジアリルアジペート、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトール、ジアリルエーテル、１，３－ジアリル－５－グリシジルイソシアヌレート、１，３，４，

６－テトラアリルグリコールウリル、１，３，４，６－テトラアリル－３ａ－メチルグリコールウリル、１，３，４，６－テトラアリル－３ａ，６ａ－ジメチルグリコールウリル等が挙げられる。なかでも、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、１，３，４，６－テトラアリルグリコールウリルが好ましい。

[0020] 上記（メタ）アクリル化合物としては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を１分子中に２個以上有する化合物であれば特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸とエポキシ化合物との反応により得られるエポキシ（メタ）アクリレート、（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、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。

[0021] 上記エポキシ（メタ）アクリレートは特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸とエポキシ化合物とを、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が挙げられる。

上記エポキシ（メタ）アクリレートの原料となるエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物、２，２’－ジアリルビスフェノールＡ型エポキシ化合物、水添ビスフェノール型エポキシ化合物、プロピレンオキシド付加ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、レゾルシノール型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、スルフィド型エポキシ化合物、ジフェニルエーテル型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、オルトクレゾールノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエ

ンノボラック型エポキシ化合物、ビフェニルノボラック型エポキシ化合物、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、アルキルポリオール型エポキシ化合物、ゴム変性型エポキシ化合物、グリシジルエステル化合物、ビスフェノールＡ型エピスルフィド化合物等が挙げられる。

[0022] 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のうち、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ンルジ（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。

[0023] また、上記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、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。

[0024] また、上記ポリエンモノマーは、１分子中に３個以上の炭素－炭素二重結合を有するモノマー（３官能以上のポリエンモノマー）を含有することが好ましい。

上記３官能以上のポリエンモノマーとしては、１分子中に３～２０個の炭素－炭素二重結合を有するモノマーが好ましく、１分子中に３～８個の炭素－炭素二重結合を有するモノマーがより好ましい。

[0025] 上記重合性化合物全体１００重量部中における上記ポリエンモノマーの含有量の好ましい下限は５重量部、好ましい上限は４０重量部である。上記ポリエンモノマーの含有量が５重量部未満であると、塗工性が悪化することがある。上記ポリエンモノマーの含有量が４０重量部を超えると、ポリエンモノマーの未反応物が残りアウトガスが発生することがある。上記ポリエンモノマー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３５重量部である。

[0026] 上記ポリチオールモノマーと上記ポリエンモノマーとの配合割合としては、上記ポリチオールモノマーのチオール基と、上記ポリエンモノマーの炭素－炭素二重結合とのモル比がチオール基：炭素－炭素二重結合＝３：１～１：３となる範囲で配合することが好ましく、チオール基：炭素－炭素二重結合

＝２：１～１：２となる範囲で配合することがより好ましい。

[0027] 本発明の表示素子用封止剤は、上記重合性化合物として、上記ポリエンモノマーに加えて、ポリエンオリゴマーを含有することが好ましい。上記ポリエンオリゴマーを含有することにより、アウトガスの発生を抑制する効果や塗布性を向上させることができる。

なお、本明細書において、上記「ポリエンオリゴマー」は、上記「ポリエンモノマー」には含まれない。

[0028] 上記ポリエンオリゴマーに由来するポリエンモノマーとしては、上述した、（メタ）アリル化合物（メタ）アクリル化合物、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0029] 上記ポリエンオリゴマーを製造する方法としては、例えば、上記ポリエンモノマーを、後述する重合開始剤等の存在下で反応させる方法等が挙げられる。上記重合開始剤としては、光重合開始剤、熱重合開始剤が挙げられ、熱重合開始剤が好ましく用いられる。

[0030] 上記ポリエンオリゴマーの重量平均分子量の好ましい下限は３００、好ましい上限は２万である。上記ポリエンオリゴマーの重量平均分子量が３００未満であると、アウトガスの発生を抑制する効果を充分に向上させることができないことがある。上記ポリエンオリゴマーの重量平均分子量が２万を超えると、得られる表示素子用封止剤の粘度が高くなりすぎて塗工性が悪化することがある。上記ポリエンオリゴマーの重量平均分子量のより好ましい下限は４００、より好ましい上限は４０００である。

なお、本明細書において、上記「重量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。ＧＰＣによってポリスチレン換算による重量平均分子量を測定する際に用いるカラムとしては、例えば、Ｓｈｏｄｅｘ　ＬＦ－８０４（昭和電工社製）等が挙げられる。

[0031] 上記重合性化合物全体１００重量部中における上記ポリエンオリゴマーの含有量の好ましい下限は３０重量部、好ましい上限は９０重量部である。上記

ポリエンオリゴマーの含有量が３０重量部未満であると、アウトガスの発生を更に抑制する効果が充分に発揮されなかったりする。上記ポリエンオリゴマーの含有量が９０重量部を超えると、得られる表示素子用封止剤の粘度が高くなりすぎて塗工性が悪化することがある。上記チオエーテルオリゴマーの含有量のより好ましい下限は３５重量部、より好ましい上限は８０重量部である。

[0032] 本発明の表示素子用封止剤は、上記チオエーテルオリゴマーを含有することにより、表示素子用封止剤の粘度が適度に高くなり、塗工時にムラが生じにくいものとなる。

[0033] 上記チオエーテルオリゴマーは、上記ポリチオールモノマーと、上記ポリチオールモノマーに対して３：１～１：３となる範囲で上記ポリエンモノマーとを、重合開始剤の存在下で光照射や加熱により付加重合反応させることにより重合体として反応混合物中に得られる。上記重合開始剤としては、光重合開始剤、熱重合開始剤が挙げられ、熱重合開始剤が好ましく用いられる。なお、上記チオエーテルオリゴマーは、未反応チオール基や未反応炭素－炭素二重結合を含んでいてもよいし、未反応チオール基や未反応炭素－炭素二重結合を含んでいなくてもよい。即ち、上記ポリチオールモノマーと上記ポリエンモノマーとの付加重合反応を充分に進めて得られるチオール基や未反応炭素－炭素二重結合を含まないチオエーテルオリゴマーであってもよいし、該付加重合反応の途中で反応を停止させることにより得られる未反応チオール基や未反応炭素－炭素二重結合を含むチオエーテルオリゴマーであってもよい。

[0034] 上記熱重合開始剤としては特に限定されないが、熱ラジカル重合開始剤が好適に用いられる。

上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等からなるものが挙げられる。

上記アゾ化合物としては、例えば、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

上記有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

また、上記光重合開始剤としては、後述する本発明の表示素子用封止剤に含有される重合開始剤として挙げる光重合開始剤と同様のものを用いることができる。

[0035] 上述したポリチオールモノマーとポリエンモノマーとの付加重合反応において、ポリエンモノマーの炭素－炭素二重結合のモル数に対するポリチオールモノマーのチオール基のモル数（チオール基のモル数／炭素－炭素二重結合のモル数）が０．１５以下である場合は、通常、得られる反応混合物中にポリエンモノマーが未反応成分として残る。

[0036] なお、本発明の表示素子用封止剤は、上述したポリチオールモノマーとポリエンモノマーとの付加重合反応において、付加重合反応の途中で反応を停止させることにより得られるポリチオールモノマーとポリエンモノマーとチオエーテルオリゴマーの混合物に重合開始剤を含有させたものであってもよい。

また、上記チオエーテルオリゴマーは、予め作製したものをポリチオールモノマー及びポリエンモノマーと混合してもよい。

上記チオエーテルオリゴマーを予め作製する場合、上記チオエーテルオリゴマーの原料となるポリチオールモノマー及びポリエンモノマーは、上述した、本発明の表示素子用封止剤に含有されるポリチオールモノマー及びポリエンモノマーと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

[0037] 上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量の好ましい下限は５００である。上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量が５００未満であると、得られる表示素子用封止剤の塗工時のムラを防止する効果が充分に発揮されないことがある。上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量は１５００を超えることがより好ましく、２０００以上であることが更に好ましい。

また、上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量の好ましい上限は４万である。上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量が４万を超えると、得られる表示素子用封止剤が、粘度が高くなりすぎて塗工性に劣るものとなる。上記チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量のより好ましい上限は１万、更に好ましい上限は８０００である。

[0038] 上記重合性化合物全体１００重量部中における上記チオエーテルオリゴマーの含有量の好ましい下限は３０重量部である。上記チオエーテルオリゴマーの含有量が３０重量部未満であると、アウトガスの発生を充分に抑制することができなかったり、得られる表示素子用封止剤の塗工時のムラを防止する効果が充分に発揮されなかったりする。上記チオエーテルオリゴマーの含有量のより好ましい下限は３５重量部、更に好ましい下限は４０重量部である。

また、上記重合性化合物全体１００重量部中における上記チオエーテルオリゴマーの含有量の好ましい上限は９０重量部である。上記チオエーテルオリゴマーの含有量が９０重量部を超えると、得られる表示素子用封止剤の粘度が高くなりすぎて塗工性が悪化することがある。上記チオエーテルオリゴマーの含有量のより好ましい上限は８０重量部である。

[0039] 本発明の表示素子用封止剤全体中における、ポリチオールモノマーの含有量は５～４０重量％であり、ポリエンモノマーの含有量は５～４０重量％であり、チオエーテルオリゴマーの含有量は３０～９０重量％であることが好ましい。上記ポリチオールモノマー、上記ポリエンモノマー、及び、上記チオエーテルオリゴマーの含有量がこの範囲であることにより、アウトガスの発生を抑制する効果、塗工性、接着性、及び、硬化物の透明性の全てにおいて、充分な効果を発揮できるものとなる。

[0040] 本発明の表示素子用封止剤は、本発明の目的を阻害しない範囲において、上記ポリチオールモノマー、上記ポリエンモノマー、上記ポリエンオリゴマー、及び、上記チオエーテルオリゴマー以外のその他の重合性化合物を含有してもよい。

上記その他の重合性化合物としては、光又は熱で硬化反応するものであれば特に限定されず、例えば、上述したエポキシ（メタ）アクリレートの原料となるエポキシ化合物や、部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物等が挙げられる。

なお、本明細書において上記「部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物」とは、１分子中に１個以上のエポキシ基と１個の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物を意味する。また、本明細書において上記「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味する。

上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物は、例えば、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物の１個のエポキシ基を（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。

[0041] 本発明の表示素子用封止剤は、重合開始剤を含有する。

上記重合開始剤としては、光重合開始剤や上述した熱重合開始剤が挙げられ、光重合開始剤が好適に用いられる。

上記重合開始剤は、分子量の好ましい下限が２５０、好ましい上限が１５００である。分子量が２５０～１５００の重合開始剤を用いることにより、本発明の表示素子用封止剤は、アウトガスの発生を抑制する効果に更に優れるものとなる。上記重合開始剤の分子量が２５０未満であると、アウトガス発生の原因となることがある。上記重合開始剤の分子量が１５００を超えると、硬化が不充分となることがある。なかでも、アウトガスの発生を低減する等の観点から、上記重合開始剤の分子量のより好ましい下限は３００、より好ましい上限は１０５０、更に好ましい下限は３４８、更に好ましい上限は７９０である。

[0042] 上記光重合開始剤としては、例えば、アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物、α－アミノアセトフェノン骨格を有する重化合物、ベンジルケタール骨格を有する化合物、α－ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンゾイン骨格を有する化合物、オキシムエステル骨格を有する化合物、チタノセン骨格を有する化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、オリゴマ

ー化合物等が挙げられる。これらの光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。なかでも、光硬化性の観点から、アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物、α－アミノアセトフェノン骨格を有する重化合物、ベンジルケタール骨格を有する化合物、α－ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物、ベンゾイン骨格を有する化合物、オキシムエステル骨格を有する化合物、チタノセン骨格を有する化合物、及び、オリゴマー化合物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、アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物、及び／又は、オリゴマー化合物であることがより好ましい。

ここで、上記アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物とは、アシルホスフィンオキサイドの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記α－アミノアセトフェノン骨格を有する化合物とは、α－アミノアセトフェノンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記ベンジルケタール骨格を有する化合物とは、α－ジヒドロキシアセトフェノンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記α－ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物とは、α－モノヒドロキシアセトフェノンの水酸基以外の一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記ベンゾイン骨格を有する化合物とは、ベンゾインの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記オキシムエステル骨格を有する化合物とは、Ｎ－アセチルジメチルオキシムの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記チタノセン骨格を有する化合物とは、チタノセンの一部が別の基に置換した化合物を意味する。上記有機過酸化物とは、ペルオキシ基を有する化合物を意味する。上記アゾ化合物とは、アゾ基を有する化合物を意味する。

[0043] 上記アシルホスフィンオキサイド骨格を有する化合物としては、例えば、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サイド（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＬＵＣＩＬＩＮ　ＴＰＯ」）、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サイド（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　８１９」）等が挙げられる。

[0044] 上記α－アミノアセトフェノン骨格を有する化合物としては、例えば、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（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　９０７」）、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）ブタノン（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９」）、１，２－（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（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３７９」）等が挙げられる。

[0045] 上記ベンジルケタール骨格を有する化合物としては、例えば、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　６５１」）等が挙げられる。

[0046] 上記α－ヒドロキシアセトフェノン骨格を有する化合物としては、例えば、２－ヒドロキシ－１－（４－（４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル）フェニル）－２－メチル－プロパン－１－オン（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１２７」）等が挙げられる。

[0047] 上記オキシムエステル骨格を有する化合物としては、例えば、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　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０１」）、Ｏ－アセチル－１－（６－（２－メチルベンゾイル）－９－エチル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）エタノンオキシム（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ　０２」）等が挙げられる。

[0048] 上記チタノセン骨格を有する化合物としては、例えば、ビス（η５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）－フェニル）チタニウム（ＢＡＳＦ　Ｊａｐａｎ社製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　７８４」）等が挙げられる。

[0049] 上記光重合開始剤として挙げたオリゴマー化合物は、アウトガスの発生を低減する観点から、重合度が２～１０のものが好ましく、更に、アウトガスが発生しにくいことから、水酸基やアミノ基等の水酸結合性官能基を有するこ

とが好ましい。

具体的には例えば、オリゴ（２－ヒドロキシ－２－メチル－１－（４－（１－メチルビニル）フェニル）プロパン）（Ｌａｍｂｅｒｔｉ社製、「ＥＳＡＣＵＲＥ　ＫＩＰ　１５０」、「ＥＳＡＣＵＲＥ１」）、ポリエチレングリコール２００－ジ（β－４（４－（２－ジメチルアミノ－２－ベンジル）ブタノニルフェニル）ピペラジン）（ＩＧＭ社製、「Ｏｍｎｉｐｏｌ　９１０」）、（２－カルボキシメトキシチオキサントン）－（ポリテトラメチレングリコール２５０）ジエステル（ＩＧＭ社製、「Ｏｍｎｉｐｏｌ　ＴＸ」）、（カルボキシメトキシメトキシベンゾフェノン）－（ポリエチレングリコール２５０）ジエステル（ＩＧＭ社製、「Ｏｍｎｉｐｏｌ　ＢＰ」）等が挙げられる。

[0050] 上記重合開始剤の含有量は、上記重合性化合物全体１００重量部に対して、好ましい下限が０．１重量部、好ましい上限が５重量部である。上記重合開始剤の含有量が０．１重量部未満であると、得られる表示素子用封止剤の硬化反応が充分に進行しないことがある。上記重合開始剤の含有量が５重量部を超えると、硬化反応が速くなりすぎて、作業性が低下したり、得られる表示素子用封止剤の硬化物が不均一となったりすることがある。上記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４重量部である。

[0051] 本発明の表示素子用封止剤は、熱硬化剤を含有してもよい。

上記熱硬化剤は、硬化後の硬化物が透明となるものが好ましく、例えば、チオール化合物、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。上記熱硬化剤のうち市販されているものとしては、例えば、ＨＮ－２２００、ＨＮ－２０００、ＨＮ－５５００、ＭＨＡＣ－Ｐ（いずれも日立化成社製）、フジキュアー７０００、フジキュアー７００１、フジキュアー７００２、トーマイド４１０－Ｎ、トーマイド２１５－７０Ｘ、トーマイド４２３、トーマイド４３７、トーマイドＴＸＣ－６３６－Ａ（いずれもＴ＆Ｋ　ＴＯＫＡ社製）、ＭＥＨ－８０００Ｈ、ＭＥＨ－

８００５（いずれも明和化成社製）等が挙げられる。

[0052] 本発明の表示素子用封止剤は、接着性付与剤を含有してもよい。

上記接着性付与剤としては、例えば、３－メタクリロキシ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－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ－（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤や、チタンカップリング剤や、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。これらの接着性付与剤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。

[0053] 本発明の表示素子用封止剤は、酸化防止等を目的として安定剤を含有してもよい。

上記安定剤としては、例えば、２，２’－メチレンビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス－（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、２，２’－メチレンビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）等が挙げられる。これらの安定剤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。

[0054] 本発明の表示素子用封止剤は、更に、本発明の目的を阻害しない範囲において、充填剤、硬化促進剤、可塑剤、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収材、有機溶剤等の添加剤を含有してもよい。

[0055] 本発明の表示素子用封止剤を製造する方法としては、例えば、ポリチオールモノマー、ポリエンモノマー、チオエーテルオリゴマー、重合開始剤、及び、ポリエンオリゴマーや必要に応じて添加される接着性付与剤等を、撹拌機を用いて均一に混合する方法等が挙げられる。

[0056] 本発明の表示素子用封止剤は、コーンローター式粘度計を用いて、２０℃、２０ｒｐｍの条件で測定した粘度の好ましい下限が０．４Ｐａ・ｓ、好ましい上限が４０Ｐａ・ｓである。上記粘度が０．４Ｐａ・ｓ未満であると、得られる表示素子用封止剤に組成ムラが発生したり、塗工が困難になったり、得られる表示素子の表示特性が悪くなったりすることがある。上記粘度が４

０Ｐａ・ｓを超えると、塗工が困難となることがある。上記粘度のより好ましい下限は０．５Ｐａ・ｓ、より好ましい上限は３５Ｐａ・ｓ、更に好ましい下限は１Ｐａ・ｓ、更に好ましい上限は２５Ｐａ・ｓである。

[0057] 本発明の表示素子用封止剤は、硬化物の波長３８０～７８０ｎｍの領域での可視光の平均透過率が８０％以上であることが好ましい。上記可視光の平均透過率が８０％以上であることにより、透明性が求められる用途に好適に用いることができる。上記可視光の平均透過率は、９５％以上であることがより好ましい。

なお、上記可視光の平均透過率を測定する硬化物は、本発明の表示素子用封止剤に対して、２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射する方法により得ることができる。

[0058] 本発明の表示素子用封止剤は、厚さ１００μｍの硬化物を、昇温速度１０℃／ｍｉｎで１３０℃まで加熱したときの重量減少率が０．１５％以下であることが好ましい。上記重量減少率は、アウトガス発生量とみなすことができるため、０．１５％以下であることにより、表示素子への悪影響を抑制できるものとなる。上記重量減少率は、０．１％以下であることがより好ましい。

なお、上記重量減少率を測定する硬化物は、厚さ１００μｍとなるように塗布した本発明の表示素子用封止剤に対して、２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射する方法により得ることができる。

[0059] 本発明の表示素子用封止剤を光照射により硬化させる場合の硬化方法としては、例えば、３００～４００ｎｍの波長及び３００～３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の積算光量の光を照射する方法等が挙げられる。

[0060] 本発明の表示素子用封止剤に光を照射するための光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマレーザ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、ＬＥＤランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光

源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。

[0061] 本発明の表示素子用封止剤への光の照射手段としては、例えば、各種光源の同時照射、時間差をおいての逐次照射、同時照射と逐次照射との組み合わせ照射等が挙げられ、いずれの照射手段を用いてもよい。

[0062] 本発明の表示素子用封止剤は、表示素子の面、全面、前面、後面、若しくは、周囲を封止するための封止剤、シール剤、又は、表示素子に設けられた開口部を封止するための封口剤として用いることができ、なかでも、表示素子の全面を封止するために好適に用いられる。

なお、本明細書において上記「全面」とは、表示素子を有する面の必ずしも１００％を意味するものではなく、表示素子に求められる必要な封止面を意味する。また、上記「前面」とは、光線を取り出す側、即ち、視認側の面を意味する。

[0063] 本発明の表示素子用封止剤は、例えば、有機ＥＬ表示素子用シール剤、有機ＥＬ表示素子用封止剤、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封止剤、エレクトロクロミック基板用シール剤、エレクトロクロミック基板用封止剤、電子ペーパー用シール剤、電子ペーパー用封止剤等に用いることができる。

発明の効果

[0064] 本発明によれば、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性、及び、硬化物の透明性に優れる表示素子用封止剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

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

[0066] （チオエーテルオリゴマーの作製）

表１に示したように、ポリチオール化合物としてトリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）と、ポリエン化合物としてトリアリルイソシアヌレートと、熱重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）とを、表１に示した配合比にて撹拌機（新東科学

社製、「スリーワンモーター　ＨＥＩＤＯＮ　ＢＬＨ３００」）を用いて混合し、反応混合物を得た。得られた反応混合物を貧溶媒に流し、沈殿したオリゴマーを集め、溶媒を真空下で除去することにより、チオエーテルオリゴマーＡ～Ｃを得た。

得られたチオエーテルオリゴマーＡ～Ｃについて、カラムとしてＳｈｏｄｅｘ　ＬＦ－８０４（昭和電工社製）を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）にてポリスチレン換算による重量平均分子量を測定した。結果を表１に示した。

[0067]

[表1]

			チオエーテル オリゴマーA	チオエーテル オリゴマーB	チオエーテル オリゴマーC
組成 (重量部)	ポリチオール モノマー	トリメチロールプロパントリス(3－メルカプトプロピオネート) (淀化学社製、「TMTP」)	64	67	50
	ポリエン モノマー	トリアリルイソシアヌレート (日本化成社製、「TAIC」)	36	33	50
	熱重合開始剤	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」)	0. 3	0. 2	0. 1
重量平均分子量			8000	4000	2000

[0068] （実施例１～１１、比較例１～５）

表２、３に記載された配合比に従い、各材料を、撹拌機（新東科学社製、「スリーワンモーター　ＨＥＩＤＯＮ　ＢＬＨ３００」）を用いて混合することにより、実施例１～１１及び比較例１～５の表示素子用封止剤を調製した。

[0069] （評価）

実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤について、以下の方法により評価を行った。結果を表２、３に示した。

[0070] （１）粘度

コーンローター式粘度計（東機産業社製、「ＴＶ－２２型」）を用いて、２０℃、２０ｒｐｍの条件で実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤の粘度を測定した。

[0071] （２）塗工性

ディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、「ＳＨＯＴＭＡＳＴＥＲ３００」）を用いて、ガラス基板上に実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤を塗工した際の塗工性を評価した。ディスペンスノズルを４００μｍ、ノズルギャップを３０μｍ、塗出圧を３００ｋＰａに固定して塗工したとき、かすれやダレがなく塗工できた場合「○」、かすれやダレが生じた場合「△」、大きな塗工切れや塗工ムラが生じたり、全く塗工できなかったりした場合「×」として評価した。

[0072] （３）アウトガス発生量

実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤を、バーコーターを用いて塗工後の厚さが１００μｍとなるように塗工し、超高圧水銀灯を用いて２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射してフィルムを形成した。

得られたフィルムを熱分析装置（Ｓｅｉｋｏ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製、「ＴＧ／ＤＴＡ６２００」）を用いて、昇温速度１０℃／ｍｉｎで１３０℃まで加熱したときの重量減少率を測定し、これをアウトガス発生量とした。

[0073] （４）接着性

実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤をマイクロピペットを用いてガラス基板上に０．０５ｇ塗工した。この基板を、スペーサーを配置した別のガラス基板と５０μｍの厚みとなるように貼り合わせ、高圧水銀灯を用いて２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して、接着力試験用試料を作製した。得られた接着力試験用試料について、ＥＺ　ＧＲＡＰＨ（島津製作所社製）を用いて、剥離速度５ｍｍ／ｍｉｎの条件で剥離試験を行い、接着力を測定した。接着力が１．０Ｎ／ｃｍ以上であったものを「○」、接着力が１．０Ｎ／ｃｍ未満であったものを「×」として接着性を評価した。

[0074] （５）硬化物の透明性（可視光の平均透過率）

実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤を、ＰＥＴ樹脂フィルムに挟み、２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して、厚さ１００μｍの透過率測定用サンプルを作製した。得られた透過率測定用サンプルについて、分光光度計（日立製作所社製、「Ｕ－３０００」、条件３００～８００ｎｍ）を用いて、波長３８０～７８０ｎｍにおける可視光の平均透過率を測定した。

[0075] （６）表示素子の表示性能

（６－１）液晶表示素子の表示性能

（液晶表示素子の作製）

厚さ１０００ÅのＩＴＯ電極を表面に成膜した後、更にスピンコートにて厚さ８００Åの配向膜を表面に塗布したガラス基板（長さ２５ｍｍ、幅２５ｍｍ、厚さ０．７ｍｍ）を２枚用意し、一方の基板に熱硬化性エポキシ樹脂（周辺シール剤）を用いて、液晶注入口部を設けるようにしたパターンの印刷をスクリーン印刷にて行った。次に、パターンの印刷を行った基板を８０℃で３分間保持することにより予備乾燥と基板への周辺シール剤の融着とを行った後、室温に戻した。次いで、もう一方の基板に５μｍのスペーサーを散布した後、それぞれの基板を貼り合わせ、１３０℃に加熱した熱プレスで２時間の圧着を行って周辺シール剤を硬化させ、空のセルを得た。得られた空のセルを真空吸引した後、注入口より液晶（メルク社製、「ＺＬＩ－４７９

２」）を注入し、注入口を実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤を用いて封止し、高圧水銀灯を用いて３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して封止剤を硬化させた。その後、１２０℃で１時間液晶のアニールを行い、液晶表示素子を作製した。

[0076] （液晶表示素子の配向乱れ）

得られた液晶表示素子を、ＡＣ３．５Ｖの電圧にて中間調の表示状態で駆動させ、注入口近傍の液晶の配向乱れを偏光顕微鏡で観察した。配向乱れが確認されなかった場合を「○」、１ｍｍ未満の配向乱れが確認された場合を「△」、１ｍｍ以上のはっきりとした配向乱れ（濃い色むら）があった場合を「×」として液晶表示素子の表示性能を評価した。

[0077] （６－２）有機ＥＬ表示素子の表示性能

（有機発光材料層を含む積層体が配置された基板の作製）

ガラス基板（長さ２５ｍｍ、幅２５ｍｍ、厚さ０．７ｍｍ）にＩＴＯ電極を１０００Åの厚さで成膜したものを基板とした。上記基板をアセトン、アルカリ水溶液、イオン交換水、イソプロピルアルコールにてそれぞれ１５分間超音波洗浄した後、煮沸させたイソプロピルアルコールにて１０分間洗浄し、更に、ＵＶ－オゾンクリーナ（日本レーザー電子社製、「ＮＬ－ＵＶ２５３」）にて直前処理を行った。

次に、この基板を真空蒸着装置の基板フォルダに固定し、素焼きの坩堝にＮ，Ｎ’－ジ（１－ナフチル）－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン（α－ＮＰＤ）を２００ｍｇ、他の異なる素焼き坩堝にトリス（８－ヒドロキシキノリラ）アルミニウム（Ａｌｑ$_3$）を２００ｍｇ入れ、真空チャンバー内を、１×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧した。その後、α－ＮＰＤの入った坩堝を加熱し、α－ＮＰＤを蒸着速度１５Å／ｓで基板に堆積させ、膜厚６００Åの正孔輸送層を成膜した。次いで、Ａｌｑ$_3$の入った坩堝を加熱し、１５Å／ｓの蒸着速度で膜厚６００Åの有機発光材料層を成膜した。その後、正孔輸送層及び有機発光材料層が形成された基板を別の真空蒸着装置に移し、この真空蒸着装置内のタングステン製抵抗加熱ボートにフッ化リチウム２００ｍｇを、別のタ

ングステン製ボートにアルミニウム線１．０ｇを入れた。その後、真空蒸着装置の蒸着器内を２×１０$^{-4}$Ｐａまで減圧してフッ化リチウムを０．２Å／ｓの蒸着速度で５Å成膜した後、アルミニウムを２０Å／ｓの速度で１００Å成膜した。窒素により蒸着器内を常圧に戻し、１０ｍｍ×１０ｍｍの有機発光材料層を含む積層体が配置された基板を取り出した。

[0078] （無機材料膜Ａによる被覆）

得られた有機発光材料層を含む積層体が配置された基板の、該積層体の全体を覆うように、１３ｍｍ×１３ｍｍの開口部を有するマスクを設置し、プラズマＣＶＤ法にて無機材料膜Ａを形成した。

プラズマＣＶＤ法は、原料ガスとしてＳｉＨ$_4$ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量を１０ｓｃｃｍ及び２００ｓｃｃｍとし、ＲＦパワーを１０Ｗ（周波数２．４５ＧＨｚ）、チャンバー内温度を１００℃、チャンバー内圧力を０．９Ｔｏｒｒとする条件で行った。

形成されたシリコンナイトライドの無機材料膜Ａの厚さは、約０．２μｍであった。

[0079] （樹脂保護膜の形成）

真空装置内に、無機材料膜Ａで被覆された積層体が配置された基板を設置し、真空装置の中に設置された加熱ボートに実施例及び比較例で得られた各表示素子用封止剤を０．５ｇ入れ、１０Ｐａに減圧して、積層体を含む１１ｍｍ×１１ｍｍの四角形の部分に、表示素子用封止剤を２００℃にて加熱し、厚さが０．５μｍになるように真空蒸着を行った。その後、真空環境下で高圧水銀灯を用いて波長３６５ｎｍの紫外線を照射量が３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように照射して、表示素子用封止剤を硬化させて樹脂保護膜を形成した。

[0080] （無機材料膜Ｂによる被覆）

樹脂保護膜が形成された基板の１１ｍｍ×１１ｍｍの樹脂保護膜の全体を覆うように、１２ｍｍ×１２ｍｍの開口部を有するマスクを設置し、プラズマＣＶＤ法にて無機材料膜Ｂを形成して表示素子（有機ＥＬ表示素子）を得た

。

プラズマＣＶＤ法は、原料ガスとしてSiH_4ガス及び窒素ガスを用い、各々の流量をSiH_4ガス１０ｓｃｃｍ、窒素ガス２００ｓｃｃｍとし、ＲＦパワーを１０Ｗ（周波数２．４５ＧＨｚ）、チャンバー内温度を１００℃、チャンバー内圧力を０．９Ｔｏｒｒとする条件で行った。

形成されたシリコンナイトライドの無機材料膜Ｂの厚さは、約１μｍであった。

[0081] （有機ＥＬ表示素子の発光状態）

作製した有機ＥＬ表示素子をそれぞれ６０℃、９０％ＲＨの条件下に１００時間暴露した後、３Ｖの電圧を印加し、発光状態（発光及びダークスポット、画素周辺消光の有無）を目視で観察し、ダークスポットや周辺消光が無く均一に発光した場合を「○」、ダークスポットや周辺消光が認められた場合を「△」、非発光部が著しく拡大した場合を「×」として有機ＥＬ表示素子の表示性能を評価した。

[0082]

[表2]

				実施例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
組成（重量部）	重合性化合物	ポリチオールモノマー	デカメチレンジチオール（2官能）	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—
			トリメチロールプロパントリス（3－メルカプトプロピオネート）（3官能）	16	16	20	5	—	16	40	20	5	20	16
			ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート（4官能）	—	—	—	—	—	—	—	—	13	—	—
		ポリエンモノマー	ジアリルフタレート（2官能）	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—
			トリアリルイソシアヌレート（3官能）	9	8	9	5	9	—	30	40	22	10	8
			トリアリルシアヌレート（3官能）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
		チオエーテルオリゴマー	チオエーテルオリゴマーA	75	—	—	90	75	75	30	40	60	60	—
			チオエーテルオリゴマーB	—	76	—	—	—	—	—	—	—	—	76
			チオエーテルオリゴマーC	—	—	71	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合開始剤	光重合開始剤	2，2－ジメトキシ－1，2－ジフェニルエタン－1－オン（分子量256）	1	1	0．5	2	1	1	1	1	1	3	—
			（2－カルボキシメトキシチオキサントン）－（ポリテトラメチレングリコール250）ジエステル（分子量790）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
評価			粘度（Pa・s）	7	4	3	20	5	5	1．5	3	4	4	5
			塗工性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
			アウトガス発生量（重量減少率（%））	0．05	0．05	0．05	0．02	0．15	0．15	0．15	0．1	0．07	0．07	0．04
			接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
			硬化物の透明性（可視光の平均透過率（%））	97	98	97	97	96	96	96	96	97	97	98
			液晶表示素子の表示性能	○	○	○	○	△	△	△	△	○	○	○
			有機EL表示素子の表示性能	○	○	○	○	△	△	△	△	○	○	○

[0083] [表3]

			比較例				
			1	2	3	4	5
組成（重量部）	重合性化合物	ポリチオール モノマー	トリメチロールプロパントリス（3－メルカプトプロピオネート）（3官能）	60	—	70	—	16
		モノチオール モノマー	オクチル－3－メルカプトプロピオネート（単官能）	—	—	—	16	—
		ポリエン モノマー	トリアリルイソシアヌレート（3官能）	40	50	—	9	—
		モノエン モノマー	2－エチルヘキシルビニルエーテル（単官能）	—	—	—	—	9
		チオエーテルオリゴマー	チオエーテルオリゴマーA	—	50	30	75	75
	重合開始剤	光重合開始剤	2，2－ジメトキシ－1，2－ジフェニルエタン－1－オン（分子量256）	1	1	1	1	1
評価			粘度（Pa・s）	0．3	3	1	5	5
			塗工性	×	○	△	○	○
			アウトガス発生量（重量減少率（%））	0．5	0．4	0．4	0．3	0．3
			接着性	×	×	×	×	×
			硬化物の透明性（可視光の平均透過率（%））	94	95	95	93	93
			液晶表示素子の表示性能	×	×	×	×	×
			有機EL表示素子の表示性能	×	×	×	×	×

産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、アウトガスの発生を抑制することができ、接着性、及び、硬化物の透明性に優れる表示素子用封止剤を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] １分子中に２個以上のチオール基を有するポリチオールモノマー、
１分子中に２個以上の炭素－炭素二重結合を有するポリエンモノマー、及び、
該ポリチオールモノマーと該ポリエンモノマーとの反応により形成されるチオエーテルオリゴマーを含有する重合性化合物、並びに、
重合開始剤を含有する
ことを特徴とする表示素子用封止剤。

[請求項2] ポリチオールモノマーは、１分子中に３個以上のチオール基を有するモノマーを含有することを特徴とする請求項１記載の表示素子用封止剤。

[請求項3] ポリエンモノマーは、１分子中に３個以上の炭素－炭素二重結合を有するモノマーを含有することを特徴とする請求項１又は２記載の表示素子用封止剤。

[請求項4] ポリエンオリゴマーを含有することを特徴とする請求項１、２又は３記載の表示素子用封止剤。

[請求項5] チオエーテルオリゴマーの重量平均分子量が５００～４万であることを特徴とする請求項１、２、３又は４記載の表示素子用封止剤。

[請求項6] 重合性化合物全体１００重量部中におけるチオエーテルオリゴマーの含有量が３０重量部以上であることを特徴とする請求項１、２、３、４又は５記載の表示素子用封止剤。

[請求項7] 表示素子用封止剤全体中における、ポリチオールモノマーの含有量が５～４０重量％であり、ポリエンモノマーの含有量が５～４０重量％であり、チオエーテルオリゴマーの含有量が３０～９０重量％であることを特徴とする請求項１、２、３、４、５又は６記載の表示素子用封止剤。

[請求項8] 重合開始剤は、分子量が２５０～１５００であることを特徴とする請求項１、２、３、４、５、６又は７記載の表示素子用封止剤。

[請求項9] コーンローター式粘度計を用いて、２０℃、２０ｒｐｍの条件で測定した粘度が０．４～４０Ｐａ・ｓであることを特徴とする請求項１、２、３、４、５、６、７又は８記載の表示素子用封止剤。

[請求項10] 硬化物の波長３８０～７８０ｎｍの領域での可視光の平均透過率が８０％以上であることを特徴とする請求項１、２、３、４、５、６、７、８又は９記載の表示素子用封止剤。

[請求項11] 厚さ１００μｍの硬化物を、昇温速度１０℃／ｍｉｎで１３０℃まで加熱したときの重量減少率が０．１５％以下であることを特徴とする請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０記載の表示素子用封止剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/064292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H05B33/04(2006.01)i, *C08G75/04*(2006.01)i, *C09K3/10*(2006.01)i, *G02F1/1339*(2006.01)i, *G09F9/30*(2006.01)i, *H01L23/29*(2006.01)i, *H01L23/31*(2006.01)i, *H01L27/32*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H05B33/04, C08G75/04, C09K3/10, G02F1/1339, G09F9/30, H01L23/29, H01L23/31, H01L27/32, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-285156 A (Sharp Corp.), 03 October 2002 (03.10.2002), claims 1, 10 to 12; paragraphs [0001] to [0003], [0021] to [0026], [0029] to [0048]; all drawings (Family: none)	1-7,9-11 8
X Y	JP 2005-336404 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), claim 1; paragraphs [0028] to [0035] (Family: none)	1-5,8-11 6-7
X Y	JP 2004-107450 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), claims 2, 3; paragraphs [0001], [0038] to [0048] (Family: none)	1-5,8-11 6-7

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)	12 August, 2014 (12.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/064292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-65349 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), claim 2; paragraph [0030] (Family: none)	1-5,8,10-11 6-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６４２９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/04(2006.01)i, C08G75/04(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05B33/04, C08G75/04, C09K3/10, G02F1/1339, G09F9/30, H01L23/29, H01L23/31, H01L27/32, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2002-285156 A（シャープ株式会社）2002.10.03, 請求項１，１０－１２，段落【０００１】－【０００３】,【００２１】－【００２６】,【００２９】－【００４８】, 全図（ファミリーなし）	１－７，９－１１ ８
X Y	JP 2005-336404 A（積水化学工業株式会社）2005.12.08, 請求項１，段落【００２８】－【００３５】（ファミリーなし）	１－５，８－１１ ６－７

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．０７．２０１４	１２．０８．２０１４

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）　２Ｏ　３４９１
池田　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

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
Ｘ Ｙ	JP 2004-107450 A（積水化学工業株式会社）2004.04.08，請求項２，３，段落【０００１】，【００３８】－【００４８】（ファミリーなし）	１－５，８－１１ ６－７
Ｘ Ｙ	JP 2007-65349 A（積水化学工業株式会社）2007.03.15，請求項２，段落【００３０】（ファミリーなし）	１－５，８，１０－１１ ６－７