

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7649420号  
(P7649420)

(45)発行日 令和7年3月19日(2025.3.19)

(24)登録日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(51)国際特許分類

G 0 2 F 1/1339(2006.01)  
C 0 9 K 3/10 (2006.01)

F I

G 0 2 F 1/1339 5 0 5  
C 0 9 K 3/10 B  
C 0 9 K 3/10 E  
C 0 9 K 3/10 L

請求項の数 6 (全22頁)

(21)出願番号 特願2024-504240(P2024-504240)  
 (86)(22)出願日 令和6年1月12日(2024.1.12)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2024/000588  
 (87)国際公開番号 WO2024/154662  
 (87)国際公開日 令和6年7月25日(2024.7.25)  
 審査請求日 令和6年5月20日(2024.5.20)  
 (31)優先権主張番号 特願2023-4448(P2023-4448)  
 (32)優先日 令和5年1月16日(2023.1.16)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(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  
 (74)代理人 110000914  
 弁理士法人W i s e P l u s  
 (72)発明者 柴田 大輔  
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
 審査官 岩村 貴

最終頁に続く

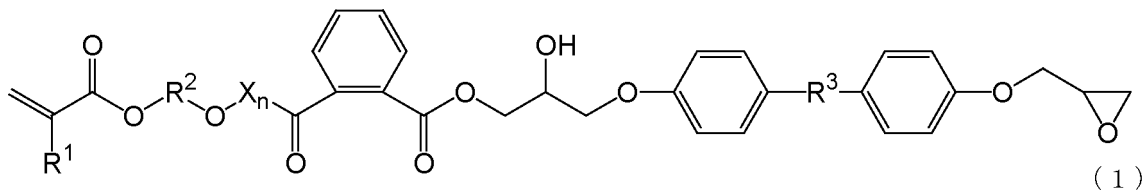
(54)【発明の名称】 液晶表示素子用シール剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硬化性樹脂と光重合開始剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、  
 前記硬化性樹脂は、下記式(1)で表される化合物を含み、  
 波長365nmの紫外線を3000mJ/cm<sup>2</sup>照射することにより得られる前記液晶表示素子用シール剤の厚さ5.0μmの硬化物について、JIS K 6852に準拠して、25℃、せん断速度1mm/secの条件で測定されるポリイミドに対する圧縮せん断接着強さが15kgf/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

【化1】

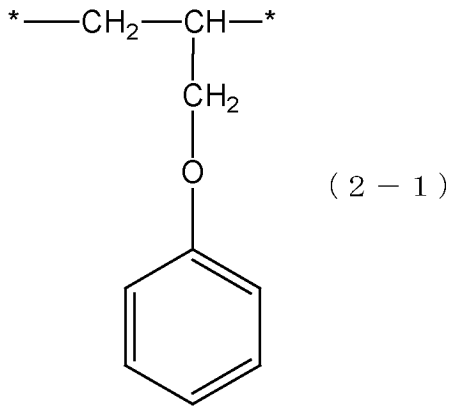


式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>は、下記式(2-1)、(2-2)、又は、(2-3)で表される基を表し、R<sup>3</sup>は、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、又は、スルホニル基を表し、Xは、ラク톤の開環構造を表し、nは、1以上5以下である。

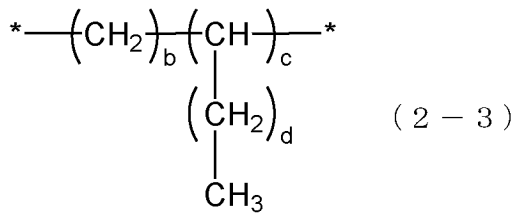
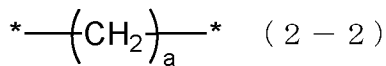
10

20

【化 2】



10



20

式(2 - 1) ~ (2 - 3)中、\*は、結合位置を表し、式(2 - 2)中、aは、1以上8以下の整数であり、式(2 - 3)中、bは、1以上8以下の整数であり、cは、1以上3以下の整数であり、dは、1以上8以下の整数である。

【請求項 2】

更に、有機充填剤を含有し、

前記硬化性樹脂100質量部に対する前記有機充填剤の含有量が5質量部以上である請求項1記載の液晶表示素子用シール剤。

30

【請求項 3】

前記硬化性樹脂に含まれる化合物1分子中のエポキシ基の数と(メタ)アクリロイル基の数との合計に対する該化合物1分子中のエポキシ基の数の割合を $P_E$ としたとき、前記硬化性樹脂全体における $P_E$ の質量平均値として表されるエポキシ官能基比率が30%以上である請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 4】

更に、無機充填剤を含有し、

前記硬化性樹脂100質量部に対する前記無機充填剤の含有量が5質量部以上30質量部以下である請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤。

40

【請求項 5】

波長365nmの紫外線を3000mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、120℃で1時間加熱することにより得られる厚さ300μmの硬化物について、JIS Z 0208に準拠して測定される、80%、90%RHの環境下における透湿度が75g/m<sup>2</sup>・24hr以下である請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤。

【請求項 6】

波長365nmの紫外線を3000mJ/cm<sup>2</sup>照射することにより得られる硬化物の25℃における貯蔵弾性率が3.5GPa以下である請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、配向膜に対する接着性及び透湿防止性に優れ、かつ、大型基板に塗布される場合でも光硬化後の剥離を抑制することができる液晶表示素子用シール剤に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

近年、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。

## 【 0 0 0 3 】

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、硬化性樹脂組成物をシール剤として用いた滴下工法と呼ばれる方式が用いられている。

滴下工法では、まず、2 枚の電極付き基板の一方にシール剤を塗布し、棒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、照射や加熱により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。このような狭額縁設計に伴い、シール剤の塗布位置がポリイミド等の配向膜上となる場合が多くなっている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

【 文献 】 特開 2 0 0 1 - 1 3 3 7 9 4 号 公 報

【 文献 】 国際公開第 0 2 / 0 9 2 7 1 8 号

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

通常、液晶表示素子は、マザーガラス上で複数のセルを一括に形成した後、それぞれを分断することにより製造されている。近年、マザーガラスやディスプレイの大型化が進んでおり、液晶表示素子の製造工程中に基板に剥がれが生じやすくなっている。従来、接着性や透湿防止性の観点から、シール剤に配合する硬化性樹脂として（メタ）アクリル化合物等が用いられ、これを光硬化しているが、特に、光硬化工程後の輸送による振動等により、基板に剥がれが生じることがあった。

本発明は、配向膜に対する接着性及び透湿防止性に優れ、かつ、大型基板に塗布される場合でも光硬化後の剥離を抑制することが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。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本開示 1 は、硬化性樹脂と光重合開始剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、上記硬化性樹脂は、下記式（1）で表される化合物を含み、波長 3 6 5 n m の紫外線を 3 0 0 0 m J / c m<sup>2</sup> 照射することにより得られる上記液晶表示素子用シール剤の厚さ 5 . 0 μ m の硬化物について、J I S K 6 8 5 2 に準拠して、2 5 、せん断速度 1 m m / s e c の条件で測定されるポリイミドに対する圧縮せん断接着強さが 1 5 k g f / c m<sup>2</sup> 以上である液晶表示素子用シール剤である。

本開示 2 は、更に、有機充填剤を含有し、上記硬化性樹脂 1 0 0 質量部に対する上記有機充填剤の含有量が 5 質量部以上である本開示 1 の液晶表示素子用シール剤である。

本開示 3 は、上記硬化性樹脂に含まれる化合物 1 分子中のエポキシ基の数と（メタ）アクリロイル基の数との合計に対する該化合物 1 分子中のエポキシ基の数の割合を P<sub>E</sub> としたとき、上記硬化性樹脂全体における P<sub>E</sub> の質量平均値として表されるエポキシ官能基比率が 3 0 % 以上である本開示 1 又は 2 の液晶表示素子用シール剤である。

10

20

30

40

50

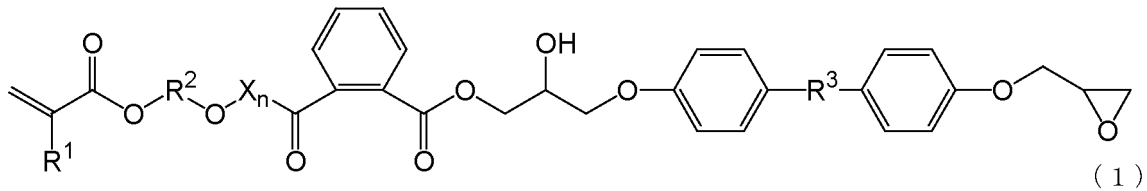
本開示 4 は、更に、無機充填剤を含有し、上記硬化性樹脂 100 質量部に対する上記無機充填剤の含有量が 5 質量部以上 30 質量部以下である本開示 1、2 又は 3 の液晶表示素子用シール剤である。

本開示 5 は、波長 365 nm の紫外線を 3000 mJ/cm<sup>2</sup> 照射した後、120 で 1 時間加熱することにより得られる厚さ 300 μm の硬化物について、JIS Z 0208 に準拠して測定される、80、90% RH の環境下における透湿度が 75 g/m<sup>2</sup>・24 hr 以下である本開示 1、2、3 又は 4 の液晶表示素子用シール剤である。

本開示 6 は、波長 365 nm の紫外線を 3000 mJ/cm<sup>2</sup> 照射することにより得られる硬化物の 25 における貯蔵弾性率が 3.5 GPa 以下である本開示 1、2、3、4 又は 5 の液晶表示素子用シール剤である。

【0007】

【化 1】

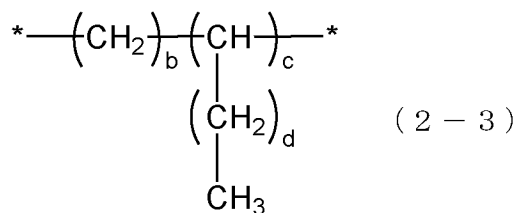
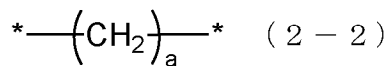
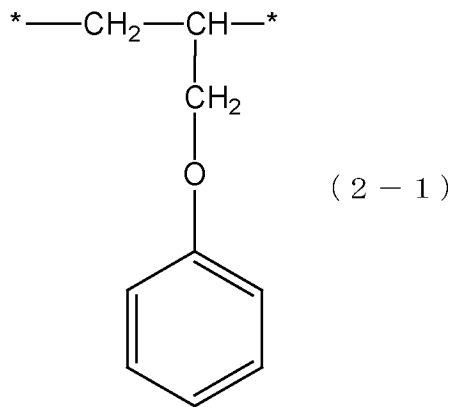


【0008】

式 (1) 中、R<sup>1</sup> は、水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup> は、下記式 (2-1)、(2-2)、又は、(2-3) で表される基を表し、R<sup>3</sup> は、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、又は、スルホニル基を表し、X は、ラクトンの開環構造を表し、n は、1 以上 5 以下である。

【0009】

【化 2】



【0010】

式 (2-1) ~ (2-3) 中、\* は、結合位置を表し、式 (2-2) 中、a は、1 以上 8 以下の整数であり、式 (2-3) 中、b は、1 以上 8 以下の整数であり、c は、1 以上 3

10

20

30

40

50

以下の整数であり、 $d$  は、1 以上 8 以下の整数である。

以下に本発明を詳述する。

【0011】

本発明者は、配向膜に対する接着性及び透湿防止性に優れたものとしつつ、光硬化後の剥離を抑制するため、特定の柔軟骨格を有する部分（メタ）アクリル化合物を用いた上で、光硬化後のシール剤の剥離接着力を調整することを検討した。しかしながら、剥離接着力を調整しても光硬化後の剥離を抑制する効果に再現性が得られなかった。そこで本発明者は、光硬化後のシール剤について、せん断速度を  $1\text{ mm/sec}$  とした低速圧縮せん断接着強さを特定値以上となるように調整することを検討した。その結果、配向膜に対する接着性及び透湿防止性に優れ、かつ、大型基板に塗布される場合でも光硬化後の剥離を抑制

10

【0012】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、波長  $365\text{ nm}$  の紫外線を  $3000\text{ mJ/cm}^2$  照射することにより得られる上記液晶表示素子用シール剤の厚さ  $5.0\text{ }\mu\text{m}$  の硬化物について、 $\text{JIS K 6852}$  に準拠して、 $25^\circ\text{C}$ 、せん断速度  $1\text{ mm/sec}$  の条件で測定されるガラス基板に対する圧縮せん断接着強さ（以下、「光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ」ともいう）の下限が  $15\text{ kgf/cm}^2$  である。上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さが  $15\text{ kgf/cm}^2$  以上であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、光硬化後の剥離を抑制することができるものとなる。上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さの好ましい下限は  $20\text{ kgf/cm}^2$ 、より好ましい下限は  $25\text{ kgf/cm}^2$  である。

20

上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さの好ましい上限は特にないが、実質的な上限は  $100\text{ kgf/cm}^2$  である。

なお、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さは、以下の方法により測定することができる。

即ち、まず、長さ  $45\text{ mm}$ 、幅  $25\text{ mm}$ 、厚さ  $0.7\text{ mm}$  厚のITO基板に  $100\text{ nm}$  程度の膜厚でポリイミド溶液を塗布、処理して得られた基板（ポリイミド基板）を2枚用意し、そのうち一方にシール剤を接着時の直径が  $3\text{ mm}$  となるように点打ちする。シール剤を点打ちしたポリイミド基板にもう一方のポリイミド基板を長手方向に  $10\text{ mm}$  ずらすようにして、シール剤を介して重ね合わせる。その後、メタルハライドランプ等を用いて波長  $365\text{ nm}$  の紫外線を  $3000\text{ mJ/cm}^2$  照射してシール剤を硬化させ、厚さ  $5.0\text{ }\mu\text{m}$  のシール剤の硬化物を有する試験片を得る。得られた試験片について、 $\text{JIS K 6852}$  に準拠して、 $25^\circ\text{C}$ 、せん断速度  $1\text{ mm/sec}$  の条件で光硬化後の低速圧縮せん断接着強さを測定することができる。

30

【0013】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、波長  $365\text{ nm}$  の紫外線を  $3000\text{ mJ/cm}^2$  照射した後、 $120^\circ\text{C}$  で1時間加熱することにより得られる厚さ  $300\text{ }\mu\text{m}$  の硬化物について、 $\text{JIS Z 0208}$  に準拠して測定される、 $80\%$ 、 $90\%\text{ RH}$  の環境下における透湿度の好ましい上限が  $75\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$  である。上記透湿度が  $75\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$  以下であることにより、得られる液晶表示素子が信頼性により優れるものとなる。上記透湿度のより好ましい上限は  $65\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$  である。

40

また、上記透湿度の好ましい下限は特にないが、実質的な下限は  $35\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$  である。

【0014】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、波長  $365\text{ nm}$  の紫外線を  $3000\text{ mJ/cm}^2$  照射することにより得られる硬化物の  $25^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率（以下、「光硬化後の貯蔵弾性率」ともいう）の好ましい上限が  $3.5\text{ GPa}$  である。上記光硬化後の貯蔵弾性率が  $3.5\text{ GPa}$  以下であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、光硬化後の剥離を抑制する効果により優れるものとなる。上記光硬化後の貯蔵弾性率のより好ましい上

50

限は3.0 GPaである。

また、被着体を貼り合わせた際の接着性の観点から、上記光硬化後の貯蔵弾性率の好ましい下限は0.1 GPa、より好ましい下限は1.0 GPaである。

なお、上記貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置（例えば、IT計測制御社製、「DVA-200」等）を用いて、引張りモード、試験片幅5 mm、厚み0.35 mm、掴み幅25 mm、昇温速度10 /分、周波数5 Hzの条件で測定することができる。

#### 【0015】

上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ、上記透湿度、及び、上記光硬化後の貯蔵弾性率は、後述する、硬化性樹脂、光重合開始剤、及び、有機充填剤や無機充填剤等のその他の成分について、これらの種類の選択及び含有割合の調整により、上述した範囲とすることができる。

10

#### 【0016】

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、上記式(1)で表される化合物を含む。上記式(1)で表される化合物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、配向膜に対する接着性及び透湿防止性に優れたものとしつつ、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ及び上記光硬化後の貯蔵弾性率を上記した範囲とすることが容易となる。

#### 【0017】

上記式(1)中、 $R^2$ は、上記式(2-1)、(2-2)、又は、(2-3)で表される基を表す。なかでも、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性や硬化物の柔軟性の観点から、上記 $R^2$ は、上記式(2-2)で表される基であることが好ましく、上記式(2-2)におけるaが2である基(エチレン基)であることがより好ましい。

20

なお、上記式(2-1)及び式(2-3)において、\*で示した結合位置のうち、メチレン基側の結合位置が上記式(1)における(メタ)アクリロイルオキシ基との結合位置となる。

なお、本明細書において、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。

#### 【0018】

上記式(1)中、 $R^3$ は、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、又は、スルホニル基を表す。なかでも、上記 $R^3$ は、メチレン基、メチルメチレン基、又は、ジメチルメチレン基であることが好ましい。

30

#### 【0019】

上記式(1)中、Xは、ラクトンの開環構造を表す。

上記ラクトンとしては、例えば、 $\epsilon$ -ウンデカラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -デカラクトン、 $\epsilon$ -ドデカラクトン、 $\epsilon$ -ノナノラクトン、 $\epsilon$ -ヘプタノラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -ヘキサノラクトン、7-ブチル-2-オキセパノン等が挙げられる。なかでも、開環したときに主骨格の直鎖部分の炭素数が5以上7以下となるものが好ましい。

#### 【0020】

40

上記式(1)で表される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、水酸基及び上記 $R^2$ に相当する基を有する(メタ)アクリル化合物と、ラクトンとを、重合禁止剤の存在下で加熱攪拌すること等により反応させた後、上記フタル酸又は無水フタル酸を加えて加熱攪拌すること等により反応させる。次いで、得られた反応物にビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物を加えて加熱攪拌すること等により、該ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物の一部のエポキシ基を反応させる方法等が挙げられる。

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する。

50

## 【 0 0 2 1 】

上記硬化性樹脂は、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ、上記透湿度、及び、上記光硬化後の貯蔵弾性率を調整したり、低液晶汚染性を向上させたりする等の目的で、上記式(1)で表される化合物以外の他の硬化性樹脂を含有することが好ましい。

上記他の硬化性樹脂を含有する場合、上記硬化性樹脂100質量部中における上記式(1)で表される化合物の含有量の好ましい下限は10質量部であり、好ましい上限は70質量部である。上記式(1)で表される化合物の含有量がこの範囲であることにより、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ、上記透湿度、及び、上記光硬化後の貯蔵弾性率を上述した範囲とすることがより容易となる。上記式(1)で表される化合物の含有量のより好ましい下限は15質量部であり、より好ましい上限は50質量部である。

10

## 【 0 0 2 2 】

上記他の硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ化合物や(メタ)アクリル化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

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等が挙げられる。

20

## 【 0 0 2 4 】

上記ビスフェノールA型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、jER828EL、jER1004(いずれも三菱ケミカル社製)、EPICLON EXA-850CRP(DIC社製)等が挙げられる。

上記ビスフェノールF型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、jER806、jER4004(いずれも三菱ケミカル社製)等が挙げられる。

30

上記ビスフェノールS型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、EPICLON 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型エポキシ化合物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化合物のうち市販されているものとしては、例えば、EPICLON 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型エポキシ化合物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化合物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。

40

上記ビフェニル型エポキシ化合物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化合物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化合物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化合物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化合物のうち市販されているものとしては、例えば、EPIC

50

L O N H P 4 0 3 2、E P I C L O N E X A - 4 7 0 0 (いづれもD I C社製)等が挙げられる。

上記フェノールノボラック型エポキシ化合物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 N - 7 7 0 (D I C社製)等が挙げられる。

上記オルトクレゾールノボラック型エポキシ化合物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 N - 6 7 0 - E X P - S (D I C社製)等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物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 H P 7 2 0 0 (D I C社製)等が挙げられる。

上記ビフェニルノボラック型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、N C - 3 0 0 0 P (日本化薬社製)等が挙げられる。

10

上記ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、E S N - 1 6 5 S (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化合物のうち市販されているものとしては、例えば、j E R 6 3 0 (三菱ケミカル社製)、E P I C L O N 4 3 0 (D I C社製)、T E T R A D - X (三菱ガス化学社製)等が挙げられる。

上記アルキルポリオール型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、Z X - 1 5 4 2 (日鉄ケミカル&マテリアル社製)、E P I C L O N 7 2 6 (D I C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化合物のうち市販されているものとしては、例えば、Y R - 4 5 0、Y R - 2 0 7 (いづれも日鉄ケミカル&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。

20

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、Y D C - 1 3 1 2、Y S L V - 8 0 X Y、Y S L V - 9 0 C R (いづれも日鉄ケミカル&マテリアル社製)、X A C 4 1 5 1 (旭化成社製)、j E R 1 0 3 1、j E R 1 0 3 2 (いづれも三菱ケミカル社製)、E X A - 7 1 2 0 (D I C社製)、T E P I C (日産化学社製)等が挙げられる。

#### 【0025】

30

また、上記硬化性樹脂は、上記他の硬化性樹脂として、上記式(1)で表される化合物以外の、1分子中にエポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物を含有してもよい。このような化合物としては、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られる部分(メタ)アクリル変性エポキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0026】

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つ以上有するものが好ましい。

40

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を意味する。

#### 【0027】

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

50

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。

10

## 【0028】

また、上記(メタ)アクリル酸エステル化合物のうち2官能のものとしては、例えば、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カーボネートジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

30

## 【0029】

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)アクリロイロキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパントリ(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。

40

## 【0030】

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

50

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、上記他の硬化性樹脂として挙げたエポキシ化合物等が挙げられる。

【0031】

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。

10

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。

20

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。

【0032】

上記ウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、多官能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。

【0033】

上記多官能イソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、リ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。

30

【0034】

また、上記多官能イソシアネート化合物としては、ポリオールと過剰の多官能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多官能イソシアネート化合物も使用することができる。

40

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。

【0035】

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

50

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。

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。

#### 【0036】

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。

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、EBECRYL 210、EBECRYL 220、EBECRYL 230、EBECRYL 270、EBECRYL 1290、EBECRYL 2220、EBECRYL 4827、EBECRYL 4842、EBECRYL 4858、EBECRYL 5129、EBECRYL 6700、EBECRYL 8402、EBECRYL 8803、EBECRYL 8804、EBECRYL 8807、EBECRYL 9260 等が挙げられる。

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 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。

#### 【0037】

上記硬化性樹脂に含まれる化合物 1 分子中のエポキシ基の数と（メタ）アクリロイル基の数との合計に対する該化合物 1 分子中のエポキシ基の数の割合を  $P_E$  としたとき、上記硬化性樹脂全体における  $P_E$  の質量平均値として表されるエポキシ官能基比率の好ましい下限は 30% である。上記エポキシ官能基比率が 30% 以上であることにより、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ及び上記光硬化後の貯蔵弾性率を上述した範囲とすることがより容易となる。上記エポキシ官能基比率のより好ましい下限は 35% である。

また、低液晶汚染性等の観点から、上記エポキシ官能基比率の好ましい上限は 50%、より好ましい上限は 45% である。

#### 【0038】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、光重合開始剤を含有する。

10

20

30

40

50

上記光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サイド化合物、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サイド、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 - ( アセトキシイミノ ) - 1 - ( 4 - ( 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) フェニルチオ ) フェニル ) プロパン - 1 - オン、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、2, 4 - ジメチルチオキサントン - 9 - オン等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 9 】

上記光重合開始剤の含有量は、上記硬化性樹脂 1 0 0 質量部に対して、好ましい下限が 0 . 0 1 質量部、好ましい上限が 1 0 質量部である。上記光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が保存安定性及び光硬化性により優れるものとなる。上記光重合開始剤の含有量のより好ましい下限は 0 . 1 質量部、より好ましい上限は 5 質量部である。

#### 【 0 0 4 0 】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、熱重合開始剤を含有してもよい。

上記熱重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、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、高分子アゾ化合物で構成される高分子アゾ開始剤が好ましい。

上記熱重合開始剤は、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、熱によってラジカルを生成する、数平均分子量が 3 0 0 以上の化合物を意味する。

#### 【 0 0 4 1 】

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 1 0 0 0、好ましい上限は 3 0 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、液晶汚染を抑制しつつ、硬化性樹脂と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 5 0 0 0、より好ましい上限は 1 0 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。

#### 【 0 0 4 2 】

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。

上記高分子アゾ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、V P E - 0 2 0 1、V P E - 0 4 0 1、V P E - 0 6 0 1、V P S - 0 5 0 1、V P S - 1 0 0 1 ( 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化合物としては、例えば、V - 6 5、V - 5 0 1 ( いずれも富士フイルム和光純薬社製 ) 等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 3 】

上記有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイ

ドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。

【0044】

上記熱重合開始剤の含有量は、上記硬化性樹脂100質量部に対して、好ましい下限が0.05質量部、好ましい上限が10質量部である。上記熱重合開始剤の含有量が0.05質量部以上であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤が熱硬化性により優れるものとなる。上記熱重合開始剤の含有量が10質量部以下であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤が低液晶汚染性や保存安定性により優れるものとなる。上記熱重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.1質量部、より好ましい上限は5質量部である。

【0045】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、熱硬化剤を含有することが好ましい。

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、有機酸ヒドラジドが好適に用いられる。

【0046】

上記有機酸ヒドラジドとしては、例えば、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る。

上記有機酸ヒドラジドのうち市販されているものとしては、例えば、大塚化学社製の有機酸ヒドラジド、味の素ファインテクノ社製の有機酸ヒドラジド、日本ファインケム社製の有機酸ヒドラジド等が挙げられる。

上記大塚化学社製の有機酸ヒドラジドとしては、例えば、SDH、ADH等が挙げられる。

上記味の素ファインテクノ社製の有機酸ヒドラジドとしては、例えば、アミキュアVDH、アミキュアVDH-J、アミキュアUDH、アミキュアUDH-J等が挙げられる。

上記日本ファインケム社製の有機酸ヒドラジドとしては、例えば、MDH等が挙げられる。

【0047】

上記熱硬化剤の含有量は、上記硬化性樹脂100質量部に対して、好ましい下限が1質量部、好ましい上限が50質量部である。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が保存安定性や塗布性を維持しつつ、熱硬化性により優れるものとなる。上記熱硬化剤の含有量のより好ましい上限は30質量部である。

【0048】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、有機充填剤を含有することが好ましい。上記有機充填剤を含有することにより、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ及び上記光硬化後の貯蔵弾性率を上述した範囲とすることがより容易となる。

【0049】

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、(メタ)アクリル重合体微粒子等が挙げられる。また、上記有機充填剤は、コアシェル構造を有していてもよい。なかでも、コアシェル構造を有する(メタ)アクリル重合体微粒子が好ましい。

【0050】

上記有機充填剤の平均粒子径の好ましい下限は0.1 $\mu$ m、好ましい上限は0.8 $\mu$ mである。上記有機充填剤の平均粒子径がこの範囲であることにより、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ及び上記光硬化後の貯蔵弾性率を上述した範囲とすることがより容易となる。上記有機充填剤の平均粒子径のより好ましい上限は0.5 $\mu$ mである。

なお、上記有機充填剤の平均粒子径は、例えば、粒度分布測定装置を用いて、上記有機充填剤を溶媒(水、有機溶媒等)に分散させて測定することができる。上記粒度分布測定装置としては、例えば、NICOMP 380ZLS(PARTICLE SIZING SYSTEMS社製)等が挙げられる。

【0051】

上記有機充填剤の含有量は、上記硬化性樹脂100質量部に対して、好ましい下限が5質量部である。上記有機充填剤の含有量が5質量部以上であることにより、上記光硬化後の

10

20

30

40

50

低速圧縮せん断接着強さ及び上記光硬化後の貯蔵弾性率を上記した範囲とすることがより容易となる。上記有機充填剤の含有量のより好ましい下限は10質量部である。

また、塗布性等の観点から、上記有機充填剤の含有量の好ましい上限は40質量部、より好ましい上限は30質量部である。

【0052】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、透湿防止性の改善、粘度の向上、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善等を目的として、上記無機充填剤を含有することが好ましい。ただし、上記無機充填剤を多量に含有する場合、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ及び上記光硬化後の貯蔵弾性率を上記した範囲とすることが困難となる。

【0053】

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。

【0054】

上記無機充填剤の含有量は、上記硬化性樹脂100質量部に対して、好ましい下限が5質量部、好ましい上限が30質量部である。上記無機充填剤の含有量が5質量部以上であることにより、透湿防止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が30質量部以下であることにより、上記光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ及び上記光硬化後の貯蔵弾性率を上記した範囲とすることがより容易となる。上記無機充填剤の含有量のより好ましい下限は10質量部であり、より好ましい上限は25質量部である。

【0055】

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、主に液晶表示素子用シール剤と基板等とを良好に接着するための接着助剤としての役割を有する。

上記シランカップリング剤としては、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等が好適に用いられる。

【0056】

本発明の液晶表示素子用シール剤100質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質量部、好ましい上限は10質量部である。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、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質量部、より好ましい上限は5質量部である。

【0057】

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。

【0058】

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。

【0059】

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。従って、上記光重合開始剤として、上記チタンブラックの透過率の高くなる波長(370nm以上450nm以下)の光によっ

10

20

30

40

50

て反応を開始することが可能なものを用いることで、本発明の液晶表示素子用シール剤の光硬化性をより増大させることができる。また、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。

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ないが、通常は5以下となる。

#### 【0060】

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。

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、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液晶表示素子を実現することができる。

#### 【0061】

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。

#### 【0062】

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  $\cdot\text{cm}$ 、好ましい上限は3  $\cdot\text{cm}$ であり、より好ましい下限は1  $\cdot\text{cm}$ 、より好ましい上限は2.5  $\cdot\text{cm}$ である。

#### 【0063】

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1 nm、好ましい上限は5000 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5 nm、より好ましい上限は200 nm、更に好ましい下限は10 nm、更に好ましい上限は100 nm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。

#### 【0064】

本発明の液晶表示素子用シール剤100質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質量部、好ましい上限は80質量部である。上記遮光剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性、硬化後の強度、及び、描画性が低下することなく、遮光性を向上させる効果をより発揮できる。上記遮光剤の含有量のより好ましい下限は10質量部、より好ましい上限は70質量部であり、更に好ましい下限は30質量部、更に好ましい上限は60質量部である。

#### 【0065】

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、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。

#### 【0066】

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、混合機を用いて、硬

10

20

30

40

50

化性樹脂と、光重合開始剤と、有機充填剤や無機充填剤等の他の成分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本ロール等が挙げられる。

【0067】

また、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。

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を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

【0068】

本発明の液晶表示素子用シール剤を用いて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、具体的には例えば、以下の各工程を有する方法等が挙げられる。まず、ITO薄膜等の電極及び配向膜を有する2枚の透明基板の一方の該配向膜上に、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を行う。次いで、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、真空下で他方の透明基板を重ね合わせる工程を行う。その後、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（光硬化工程）、及び、仮硬化させたシール剤を加熱して本硬化させる工程（熱硬化工程）を行う方法により、液晶表示素子を得ることができる。

20

【発明の効果】

【0069】

本発明によれば、配向膜に対する接着性及び透湿防止性に優れ、かつ、大型基板に塗布される場合でも光硬化後の剥離を抑制することが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。

【発明を実施するための形態】

【0070】

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。

30

【0071】

（硬化性樹脂Aの作製）

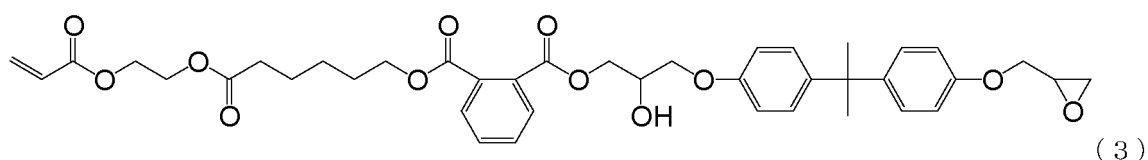
反応フラスコに、2-ヒドロキシエチルアクリレート116質量部と、ε-カプロラク톤114質量部と、重合禁止剤としてヒドロキノン0.5質量部とを加え、マントルヒーターを用いて90℃で5時間攪拌した。その後、無水フタル酸148質量部を加えて更に5時間攪拌した。次いで、得られた反応物にビスフェノールAジグリシジルエーテル340質量部を加え、更にトリフェニルフォスフィン0.5質量部を加え、110℃で5時間攪拌することにより、硬化性樹脂Aを得た。

<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRにより、硬化性樹脂Aは、下記式(3)で表される化合物を50質量%、下記式(4)で表される化合物を25質量%、及び、ビスフェノールAジグリシジルエーテルを25質量%含むことを確認した（硬化性樹脂AのP<sub>E</sub>は0.5とみなすことができる）。

40

【0072】

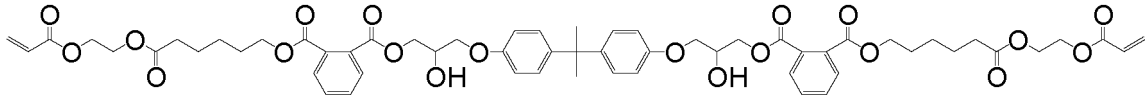
【化3】



【0073】

50

## 【化4】



(4)

## 【0074】

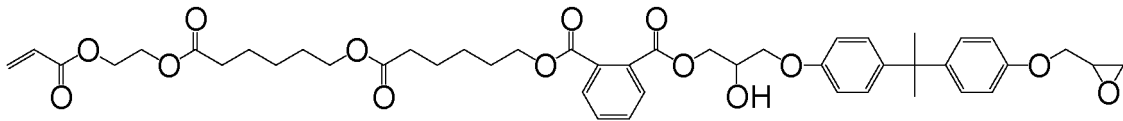
(硬化性樹脂Bの作製)

- カプロラクトンの配合量を228質量部としたこと以外は上記「(硬化性樹脂Aの作製)」と同様にして、硬化性樹脂Bを得た。

$^1\text{H}$ -NMR及び $^{13}\text{C}$ -NMRにより、硬化性樹脂Bは、下記式(5)で表される化合物を50質量%、下記式(6)で表される化合物を25質量%、及び、ビスフェノールAジグリシジルエーテルを25質量%含むことを確認した(硬化性樹脂Bの $P_E$ は0.5とみなすことができる)。

## 【0075】

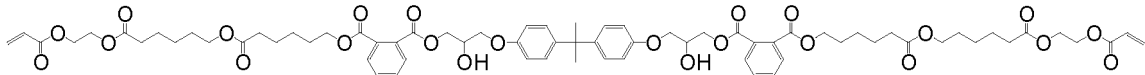
## 【化5】



(5)

## 【0076】

## 【化6】



(6)

## 【0077】

(硬化性樹脂Cの作製)

ビスフェノールAジグリシジルエーテルの配合量を170質量部としたこと以外は上記「(硬化性樹脂Aの作製)」と同様にして、硬化性樹脂Cを得た。

$^1\text{H}$ -NMR及び $^{13}\text{C}$ -NMRにより、硬化性樹脂Cは、上記式(4)で表される化合物であることを確認した。

## 【0078】

(硬化性樹脂Dの作製)

- カプロラクトンの配合量を228質量部とし、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの配合量を170質量部としたこと以外は上記「(硬化性樹脂Aの作製)」と同様にして、硬化性樹脂Dを得た。

$^1\text{H}$ -NMR及び $^{13}\text{C}$ -NMRにより、硬化性樹脂Dは、上記式(6)で表される化合物であることを確認した。

## 【0079】

(実施例1~13、比較例1~9)

表1、2に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式攪拌装置にて攪拌した後、セラミック3本ロールにて均一に混合して実施例1~13、比較例1~9の液晶表示素子用シール剤を得た。遊星式攪拌装置としては、あわとり練太郎(シンキー社製)を用いた。得られた各液晶表示素子用シール剤における硬化性樹脂のエポキシ官能基比率を表1、2に示した。

## 【0080】

(光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ)

10

20

30

40

50

長さ45mm、幅25mm、厚さ0.7mmの2枚のポリイミド基板の一方に、得られた液晶表示素子用シール剤を接着時の直径が3mmとなるように点打ちした。シール剤を点打ちしたポリイミド基板にもう一方のポリイミド基板を長手方向に10mmずらすようにして、シール剤を介して重ね合わせた。その後、メタルハライドランプを用いて波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30秒(積算光量3000mJ/cm<sup>2</sup>)照射し、厚さ5.0μmのシール剤の硬化物を有する試験片を得た。メタルハライドランプとしては、SE-1500M(セン特殊光源社製)を用い、紫外線の照射は340nmカットフィルター(朝日分光社製)を介して行った。得られた試験片について、オートグラフAGX(島津製作所社製)を用いて、JIS K 6852に準拠して、25、せん断速度1mm/secの条件で圧縮せん断接着強さ(低速圧縮せん断接着強さ)を測定した。結果を表1、2に示した。

10

## 【0081】

(光硬化後の貯蔵弾性率)

得られた各液晶表示素子用シール剤について、メタルハライドランプを用いて波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30秒(積算光量3000mJ/cm<sup>2</sup>)照射し、硬化物を得た。メタルハライドランプとしては、SE-1500M(セン特殊光源社製)を用い、紫外線の照射は340nmカットフィルター(朝日分光社製)を介して行った。得られた硬化物について、動的粘弾性測定装置を用いて、引張りモード、試験片幅5mm、厚み0.35mm、掴み幅25mm、昇温速度10/分、周波数5Hzの条件で動的粘弾性測定を行い、25における貯蔵弾性率を測定した。

20

結果を表1、2に示した。

## 【0082】

&lt;評価&gt;

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、2に示した。

## 【0083】

(配向膜に対する接着性)

ITO薄膜付きガラス基板にイミド樹脂をスピコートで塗布し、80でプリバイクした後、230で焼成することにより、配向膜付き基板を作製した。イミド樹脂としてはSE7492(日産化学社製)を用いた。得られた配向膜(イミド配向膜)の厚さは100nmであった。

30

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100質量部に対して、シリカスペーサー1質量部を遊星式攪拌装置によって均一に分散させた。シリカスペーサーとしては、SI-H055(積水化学工業社製)を用いた。次いで、シリカスペーサーを分散させたシール剤を配向膜付き基板の配向膜上に微小滴下した。シール剤を滴下した配向膜付き基板に、シール剤を介して別の配向膜付き基板を十字状に貼り合わせ、メタルハライドランプにて波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30秒(積算光量3000mJ/cm<sup>2</sup>)照射した後、120で1時間加熱することによって接着性試験片を得た。メタルハライドランプとしては、SE-1500M(セン特殊光源社製)を用い、紫外線の照射は340nmカットフィルター(朝日分光社製)を介して行った。作製した接着性試験片における基板の端部を半径5mmの金属円柱を使って5mm/minの速度で押し込んだときに、パネル剥がれが起る際の強度を測定した。得られた測定値(kgf)をシール直径(cm)で除した値が、3.0kgf/cm以上であった場合を「」、2.5kgf/cm以上3.0kgf/cm未満であった場合を「」、2.0kgf/cm以上2.5kgf/cm未満であった場合を「」、2.0kgf/cm未満であった場合を「x」として、配向膜に対する接着性を評価した。

40

## 【0084】

(透湿度)

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、平滑な離型フィルム上にコーターを用いて塗布した。次いで、メタルハライドランプにて波長365nm、照度100

50

$mW/cm^2$ の紫外線を30秒(積算光量 $3000mJ/cm^2$ )照射した後、120で1時間加熱することによって厚さ $300\mu m$ の透湿度測定用フィルムを得た。メタルハライドランプとしては、SE-1500M(セン特殊光源社製)を用い、紫外線の照射は $340nm$ カットフィルター(朝日分光社製)を介して行った。JIS Z 0208の湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)に準じた方法で透湿度試験用カップを作製し、得られた透湿度測定用フィルムを取り付け、温度 $80$ 、湿度 $90\%RH$ の恒温恒湿オープンに投入して透湿度を測定した。

【0085】

(光硬化後の剥離防止性)

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100質量部に対して、シリカスペーサーを1質量部加え、遊星式攪拌装置によって均一に分散させ、脱泡処理をして液晶表示素子用シール剤中の泡を取り除いた後、ディスペンサー用のシリンジに充填し、再び脱泡処理を行った。シリカスペーサーとしては、SI-H055(積水化学工業社製)を用い、ディスペンサー用のシリンジとしては、PSY-10E(武蔵エンジニアリング社製)を用いた。次いで、ディスペンサーを用いて、液晶表示素子用シール剤を、枠を描く様にガラス基板上に塗布した。ディスペンサーとしては、SHOTMASTER300(武蔵エンジニアリング社製)を用いた。続いて、FFS液晶の微小滴を液晶滴下装置にて液晶表示素子用シール剤の枠内に滴下塗布した。FFS液晶を滴下塗布したガラス基板に、液晶表示素子用シール剤を介して別のガラス基板を重ね、真空貼り合わせ装置にて $5Pa$ の減圧下にて2枚の基板を貼り合わせ、セルを得た。FFS液晶としては、JC-5223XX(チッソ社製)を用いた。得られたセルにメタルハライドランプにて波長 $365nm$ 、照度 $100mW/cm^2$ の紫外線を30秒(積算光量 $3000mJ/cm^2$ )照射して、光のみで液晶表示素子用シール剤を硬化させた液晶表示素子を作製した。メタルハライドランプとしては、SE-1500M(セン特殊光源社製)を用い、紫外線の照射は $340nm$ カットフィルター(朝日分光社製)を介して行った。

得られた液晶表示素子を超音波洗浄機(アズワン社製、「VS-10003」、 $28kHz$ 条件)に10分間曝した。曝した後の液晶表示素子について顕微鏡観察を行い、基板の剥がれが確認されなかった場合を「○」、基板の剥がれが確認された場合を「×」として、光硬化後の剥離防止性を評価した。

【0086】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
組成 (質量部)	硬化性樹脂	式(1)で表される化合物	33	33	50	-	33	33	33	33	33	33	33	33	33
		硬化性樹脂A (P <sub>E</sub> =0.5)	-	-	-	33	33	-	-	-	-	-	-	-	-
	その他	硬化性樹脂B (P <sub>E</sub> =0.5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		硬化性樹脂C (P <sub>E</sub> =0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		硬化性樹脂D (P <sub>E</sub> =0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		レゾルノール型エポキシマタクリレート (P <sub>E</sub> =0)	34	33	16	34	33	33	33	33	33	34	34	34	34
		部分マタクリル変性ビスフェノールA型エポキシ化合物 (P <sub>E</sub> =0.5)	33	17	17	33	17	17	17	17	17	33	33	33	33
		ビスフェノールA型エポキシ化合物 (P <sub>E</sub> =1)	-	17	17	-	17	17	17	17	17	-	-	-	-
		2,2-ジメチルプロピル 2-ジフェニルエタン-1-オン (IGM Resins社製、「Omnirad 651」)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	-	1.7	1.7	1.7	1.7
		カルバゾール系オキソキノンエステル化合物 (日本化学工業所社製、「Nikkacure YJ-04(T)」)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-
熱硬化剤	4.0	5.0	5.3	3.7	5.8	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	4.0	4.0	4.0		
有機充填剤	マロン酸ジブチレート (日本アインゲム社製、「MDH」)	20	20	20	20	20	20	20	20	-	5	10	30	40	
	コアシエルクリアート共重合体微粒子 (アイカ工業社製、「F951」、平均粒子径0.3μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	シリカ (トクヤマ社製、「サンシール SP-07」)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	シリカ (トクヤマ社製、「サンシール SP-07」)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
シランカップリング剤	33	42	50	33	42	42	42	42	42	33	33	33	33		
硬化性樹脂のエポキシ官能基比率 (%)		33	33	35	27	29	22	17	33	33	20	28	40	45	
光硬化後の低圧圧縮せん断接合強さ (kg/cm <sup>2</sup> )		3.3	3.1	2.7	3.0	2.8	3.4	3.0	3.1	3.4	3.4	3.4	3.2	3.1	
評価	光硬化後の貯蔵弾性率 (GPa)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	△	
	配向膜に対する接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	透過率 (g/m <sup>2</sup> ・24hr)	66	62	74	75	74	58	54	62	59	54	59	72	78	
	光硬化後の剥離防止性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
組成 (質量部)	式(1)で表される化合物	硬化性樹脂A (P <sub>E</sub> =0.5)	-	-	-	-	-	-	33	15	
		硬化性樹脂B (P <sub>E</sub> =0.5)	-	-	-	-	-	-	-	-	
	硬化性樹脂	硬化性樹脂C (P <sub>E</sub> =0)	33	33	50	-	-	-	-	-	7.5
		硬化性樹脂D (P <sub>E</sub> =0)	-	-	-	33	33	-	-	-	-
		レゾルシノール型エポキシメタクリレート (P <sub>E</sub> =0)	34	33	17	34	33	50	50	33	70
		部分メタクリル変性ビスフェノールA型エポキシ化合物 (P <sub>E</sub> =0.5)	33	17	17	33	17	50	33	17	-
		ビスフェノールA型エポキシ化合物 (P <sub>E</sub> =1)	-	17	17	-	17	-	17	17	7.5
		2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (IGM Resins社製、「Omnirad 651」) カルバゾール系オキシムエステル化合物 (日本化学工業所社製、「Nikkacure YJ-04(T)」)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	熱硬化剤	マロン酸ジブチレート (日本フアインケム社製、「MDH」)	2.7	4.7	4.7	2.7	4.7	2.7	6.0	6.0	3.0
	有機充填剤	コアンセルアクリレート共重合体微粒子 (アイカ工業社製、「F351」、平均粒子径0.3μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	-
無機充填剤	シリカ (トクヤマ社製、「サンシール SP-07」)	10	10	10	10	10	8.3	8.3	42	15	
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 (チツソ社製、「サイアエース S510」)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硬化性樹脂のエポキシ官能基比率 (%)		17	25	25	17	25	25	33	42	15	
光硬化後の低速圧縮せん断接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )		10	13	14	11	14	10	10	13	9	
光硬化後の貯蔵弾性率 (GPa)		4.2	3.9	3.7	3.6	3.4	4.6	4.3	4.2	4.6	
評価	配向膜に対する接着性	○	○	◎	◎	◎	×	×	○	×	
	透湿度 (g/m <sup>2</sup> ・24hr)	70	66	78	80	78	64	70	50	55	
	光硬化後の剥離防止性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明によれば、配向膜に対する接着性及び透湿防止性に優れ、かつ、大型基板に塗布される場合でも光硬化後の剥離を抑制することが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。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2006/120998(WO,A1)  
国際公開第2009/119688(WO,A1)  
特開2010-230713(JP,A)  
国際公開第2016/047496(WO,A1)  
国際公開第2006/009308(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
G02F 1/1339  
C09K 3/10  
Caplus/REGISTRY(STN)