

(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/194871 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065908
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 30 日(30.05.2016)
- (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 2015-112266 2015 年 6 月 2 日(02.06.2015) 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: 西出 勝則(NISHIDE, Katsunori); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, 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, 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.

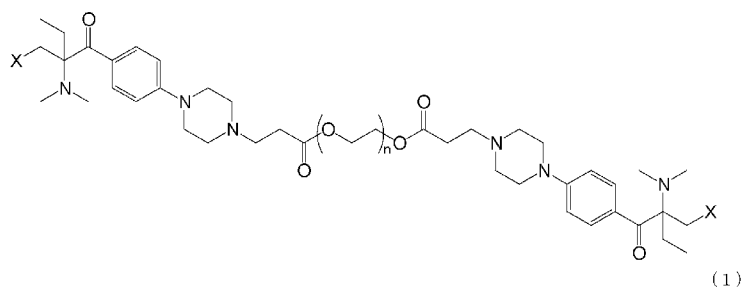
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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: SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENTS, VERTICALLY CONDUCTING 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



(1)

(57) Abstract: One purpose of the present invention is to provide a sealing agent for liquid crystal display elements, which has excellent curability by visible light and is capable of suppressing contamination of liquid crystals. Another purpose of the present invention is to provide: a vertically conducting material which is obtained using this sealing agent for liquid crystal display elements; and a liquid crystal display element. The present invention is a sealing agent for liquid crystal display elements, which contains a curable resin and a radical photopolymerization initiator, and wherein the radical photopolymerization initiator contains a compound represented by formula (1). In formula (1), each of two X moieties independently represents a phenyl group wherein a hydrogen atom may be substituted by an -OR¹ group; each X moiety may have two or more -OR¹ groups; in cases where two X moieties have two or more -OR¹ groups in total, the -OR¹ groups may be the same as or different from each other; R¹ represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-3 carbon atoms; and n represents an integer of 1-10.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/194871 A1



本発明は、可視光硬化性に優れ、かつ、液晶汚染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。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子を提供することを目的とする。本発明は、硬化性樹脂と、光ラジカル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、前記光ラジカル重合開始剤は、下記式（１）で表される化合物を含有する液晶表示素子用シール剤である。式（１）中、２つのXは、それぞれ独立に、水素原子が－OR¹基で置換されていてもよいフェニル基を表し、各Xは、－OR¹基を２以上有していてもよく、２つのXが－OR¹基を合計２以上有する場合、各－OR¹基は、同一であってもよいし、異なってもよい。R¹は、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。nは、１～１０の整数を表す。

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、可視光硬化性に優れ、かつ、液晶汚染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。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子に関する。

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硬化が不十分となるという問題

があった。このようにシール剤の硬化が不十分となると、未硬化のシール剤成分が液晶中に溶出して液晶汚染を発生させやすくなるという問題があった。

[0005] 特許文献3には、シール剤に高感度の光重合開始剤を配合することが開示されている。しかしながら、単に高感度の光重合開始剤を配合しただけでは、十分にシール剤を光硬化させることができなかった。また、特許文献4には、シール剤に高感度の光重合開始剤と増感剤とを組み合わせることで配合することが開示されている。しかしながら、増感剤を用いることにより、液晶汚染が発生しやすくなるという問題があった。

[0006] また、従来の滴下工法では、ラジカル重合性を有する硬化性樹脂と光ラジカル重合開始剤とを配合したシール剤が多く用いられ、該ラジカル重合性化合物を光硬化させるために紫外線の照射が行われていたが、紫外線を照射することによって液晶が劣化する等の問題があった。そのため、400nm以下カットフィルター等を用いて可視光領域の波長の光でシール剤を光硬化させることが考えられるが、このような場合、光ラジカル重合開始剤の感度が十分に得られない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
特許文献3：国際公開第2011/002028号
特許文献4：特開2010-286640号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

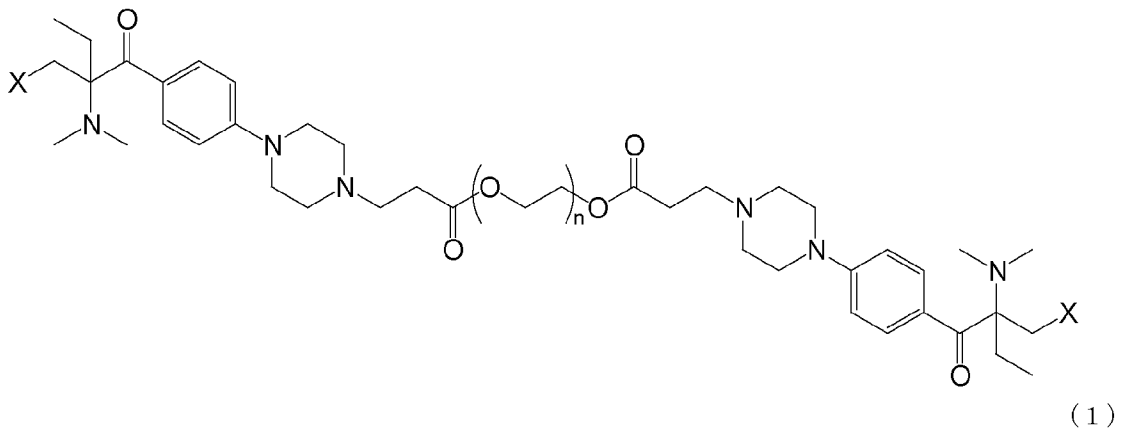
- [0008] 本発明は、可視光硬化性に優れ、かつ、液晶汚染を抑制することができる液晶表示素子用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子を提供す

ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、硬化性樹脂と、光ラジカル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、上記光ラジカル重合開始剤は、下記式（１）で表される化合物を含有する液晶表示素子用シール剤である。

[0010] [化1]



[0011] 式（１）中、２つのXは、それぞれ独立に、水素原子が－OR¹基で置換されていてもよいフェニル基を表し、各Xは、－OR¹基を２以上有していてもよく、２つのXが－OR¹基を合計２以上有する場合、各－OR¹基は、同一であってもよいし、異なってもよい。R¹は、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。nは、１～１０の整数を表す。

[0012] 本発明者は、驚くべきことに、特定の構造を有する化合物が、液晶に対する汚染性が低く、かつ、可視光で高感度にラジカルを発生することを見出した。そこで本発明者らは、該化合物を光ラジカル重合開始剤として配合することにより、可視光硬化性に優れ、かつ、液晶汚染を抑制することができ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。

[0013] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、光ラジカル重合開始剤を含有する。上記光ラジカル重合開始剤は、上記式（１）で表される化合物を含有する。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、可視光硬化性に優れ、かつ、液晶汚染を抑制することがで

きるものとなる。

[0014] 上記式(1)中、Xとしては、例えば、フェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基等が挙げられる。なかでも、フェニル基、4-メトキシフェニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0015] 上記式(1)中、nは、1～10の整数を表す。なかでも、nは、2～6の整数であることが好ましく、3～5の整数であることがより好ましい。

[0016] 上記式(1)で表される化合物の重量平均分子量の好ましい下限は900である。上記式(1)で表される化合物の重量平均分子量が900以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が低液晶汚染性により優れるものとなる。上記式(1)で表される化合物の重量平均分子量の上限については特に限定されないが、合成の容易性、取り扱い性、及び、硬化性樹脂との相溶性等の観点から1300未満であることが好ましい。上記式(1)で表される化合物の重量平均分子量のより好ましい下限は950、より好ましい上限は1100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のカラムとしては、例えば、Shodex LF-804(昭和電工社製)等が挙げられる。

[0017] 上記式(1)で表される化合物の含有量は、硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.3重量部、好ましい上限が10重量部である。上記式(1)で表される化合物の含有量が0.3重量部以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が光硬化性により優れるものとなる。上記式(1)で表される化合物の含有量が10重量部以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が、耐候性、保存安定性、及び、低液晶汚染

性により優れるものとなる。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０．５重量部、より好ましい上限は５重量部、更に好ましい下限は１重量部である。

[0018] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、液晶汚染等の悪影響を引き起こさない範囲で、上記式（１）で表される化合物に加えて、その他の光ラジカル重合開始剤を含有してもよい。

[0019] 上記その他の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。

[0020] 上記その他の光ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE01、ルシリンTPO（いずれもBASF社製）、ベン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）、アデカオプトマーN-1414、アデカオプトマーN-1717、アデカオプトマーN-1919、アデカアークルズNCI-839、アデカアークルズNCI-930等（いずれもADEKA社製）が挙げられる。

[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）アクリロイル基を有する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）アクリロイル基を有する化合物としては、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。

[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、*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、2-エチルヘキシル（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、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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-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、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、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、エチルカルビトール（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、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラ

フルオロプロピル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、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、イミド（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

[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、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、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、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、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。

- [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、ペンタエリスリトールトリ（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、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トテトラ（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させ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、ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂等が挙げられる。

[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、j E R 8 2 8 E L、j E R 1 0 0 1、j E R 1 0 0 4（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、j E R 8 0 6、j E R 4 0 0 4（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、j E R Y X-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-EXPS（DIC社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンHP7200（DIC社製）等が挙げられる。

上記ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、NC-3000P（日本化薬社製）等が挙げられる。

上記ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ESN-165S（新日鉄住金化学社製）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。

上記ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、JER-YL-7000（三菱化学社製）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1600A、エポキシエステル3000M、エポキシエステル3000A、エポキシエステル200EA、エポキシエステル400EA（いずれも共栄社化学社製）、デナコールアクリレートDA-141、デナコールアクリレートDA-314、デナコールアクリレートDA-911（いずれもナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

[0030] 上記ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、2つのイソシアネート基を有する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、ノルボルナレ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、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 (メタ) アクリレート等のエポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[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 (いずれも東亜合成社製)、EBECRYL 230、EBECRYL 270、EBECRYL 4858、EBECRYL 8402、EBECRYL 8804、EBECRYL 8803、EBECRYL 8807、EBECRYL 9260、EBECRYL 1290、EBECRYL 5129、EBECRYL 48

42、EBECRYL 210、EBECRYL 4827、EBECRYL 6700、EBECRYL 220、EBECRYL 2220（いずれもダイセル・オルネクス社製）、アートレジンUN-9000H、アートレジンUN-9000A、アートレジンUN-7100、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-330、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-1200TPK、アートレジンSH-500B（いずれも根上工業社製）、U-2HA、U-2PHA、U-3HA、U-4HA、U-6H、U-6LPA、U-6HA、U-10H、U-15HA、U-122A、U-122P、U-108、U-108A、U-324A、U-340A、U-340P、U-1084A、U-2061BA、UA-340P、UA-4100、UA-4000、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）、AI-600、AH-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（メタ）アクリロイル基を有する化合物は、液晶への悪影響を抑える点で、-OH基、-NH-基、-NH₂基等の水素結合性のユニットを有するものが好ましい。

また、上記（メタ）アクリロイル基を有する化合物は、反応性の高さから分子中に（メタ）アクリロイル基を2～3個有するものが好ましい。

[0036] 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。

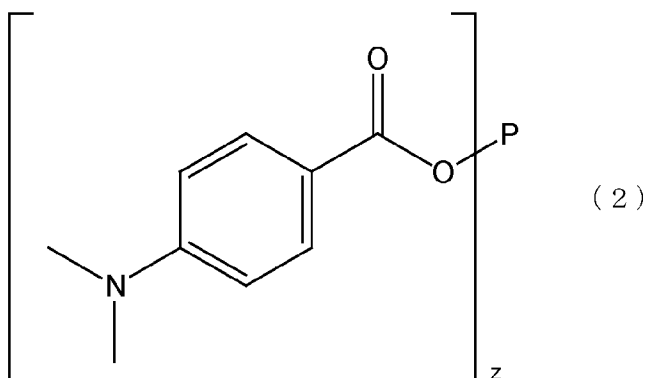
[0037] 上記硬化性樹脂が上記（メタ）アクリロイル基を有する化合物と上記エポキシ化合物とを含有する場合、（メタ）アクリロイル基とエポキシ基との比が 30 : 70 ~ 95 : 5 になるように上記（メタ）アクリロイル基を有する化合物と上記エポキシ化合物とを配合することが好ましい。（メタ）アクリロイル基の比率が 30 % 以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が低液晶汚染性により優れるものとなる。（メタ）アクリロイル基の比率が 95 % 以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が接着性により優れるものとなる。

[0038] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、増感剤を含有してもよい。

上記増感剤は、上記式（1）で表される化合物に対する光増感効果に優れることから、アミン系増感剤を含有することが好ましい。

上記アミン系増感剤としては、例えば、下記式（2）で表される化合物、4, 4' -ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2 -ジメチルアミノ - エチルベンゾエート、エチル 4 -（ジメチルアミノ）ベンゾエート、2 -エチルヘキシル - 4 -ジメチルアミノベンゾエート、イソアミル - 4 -（ジメチルアミノ）ベンゾエート、ブトキシエチル - 4 -（ジメチルアミノ）ベンゾエート等が挙げられる。なかでも、得られる液晶表示素子用シール剤が硬化性に優れるものとなることから、下記式（2）で表される化合物が好ましい。

[0039] [化2]



[0040] 式(2)中、 z は、1以上の整数を表し、 P は、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、又は、カプロラクトンポリオールの残基である。

[0041] 上記式(2)中、 z は、1以上の整数を表し、好ましい下限は2、好ましい上限は6である。上記 z が2以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が低液晶汚染性により優れるものとなる。上記 z が6以下であることにより、粘度が高くなり過ぎず、取扱い性により優れるものとなる。

[0042] 上記式(2)中、 P は、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、又は、カプロラクトンポリオールの残基である。

上記式(2)中の P の分子量の好ましい下限は100、好ましい上限は2000である。 P の分子量が100以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が低液晶汚染性により優れるものとなる。 P の分子量が2000以下であることにより、粘度が高くなり過ぎず、取扱い性により優れるものとなる。

[0043] 上記式(2)で表される化合物は、式(2)中の z が2であり、 P がポリエチレングリコールの残基であることが好ましい。

[0044] 上記増感剤のうち、上記アミン系増感剤以外のものとしては、例えば、アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体、クマリン誘導体、チオキサントン誘導体、フタロシアニン誘導体等が挙げられる。

[0045] 上記アントラセン誘導体としては、例えば、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン等が挙げられる。

上記アントラキノン誘導体としては、例えば、2-エチルアントラキノン、1-メチルアントラキノン、1,4-ジヒドロキシアントラキノン、2-

2-ヒドロキシエトキシ)-アントラキノン等が挙げられる。

上記クマリン誘導体としては、例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等が挙げられる。

上記チオキサントン誘導体としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン等が挙げられる。

上記フタロシアニン誘導体としては、例えば、フタロシアニン等が挙げられる。

また、上記その他の光ラジカル重合開始剤として挙げたベンゾフェノン系化合物を増感剤として用いることもできる。

[0046] 上記増感剤の含有量は、硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が2重量部である。上記増感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優れた低液晶汚染性を維持しつつ、より高い増感効果を発揮できる。上記増感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1重量部である。

[0047] 上記式(1)で表される化合物と上記増感剤との含有割合は、重量比で、式(1)で表される化合物：増感剤＝1：0.1～1：0.7であることが好ましい。上記式(1)で表される化合物と上記増感剤との含有割合がこの範囲内であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、液晶汚染を抑制する効果、及び、可視光硬化性に特に優れるものとなる。上記式(1)で表される化合物と上記増感剤との含有割合は、式(1)で表される化合物：増感剤＝1：0.2～1：0.6であることがより好ましい。

[0048] 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してもよい。

上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等からなるものが挙げられる。なかでも、高分子アゾ化合物からなる開始剤（以下、「高分子アゾ開始剤」ともいう）が好ましい。

なお、本明細書において高分子アゾ開始剤とは、アゾ基を有し、熱によって

(メタ) アクリロイルオキシ基を硬化させることができるラジカルを生成する、数平均分子量が300以上の化合物を意味する。

[0049] 上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量の好ましい下限は1000、好ましい上限は30万である。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量がこの範囲であることにより、液晶への悪影響を防止しつつ、硬化性樹脂へより容易に混合することができる。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量のより好ましい下限は5000、より好ましい上限は10万であり、更に好ましい下限は1万、更に好ましい上限は9万である。

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

[0050] 上記高分子アゾ開始剤としては、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開始剤としては、ポリエチレンオキサイド構造を有するものが好ましい。このような高分子アゾ開始剤としては、例えば、4, 4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）とポリアルキレングリコールの重縮合物や、4, 4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）と末端アミノ基を有するポリジメチルシロキサンの重縮合物等が挙げられ、具体的には例えば、VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001（いずれも和光純薬工業社製）等が挙げられる。

また、高分子ではないアゾ化合物の例としてはV-65、V-501（いずれも和光純薬工業社製）等が挙げられる。

[0051] 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。

[0052] 上記熱ラジカル重合開始剤の含有量は、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.05 重量部、好ましい上限が 10 重量部である。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、未反応の熱ラジカル重合開始剤による液晶汚染を抑制しつつ、得られる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。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量のより好ましい下限は 0.1 重量部、より好ましい上限は 5 重量部である。

[0053] 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、有機酸ヒドラジドが好適に用いられる。

[0054] 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、SDH、ADH（いずれも大塚化学社製）、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（いずれも味の素ファインテクノ社製）等が挙げられる。

[0055] 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 1 重量部以上であることにより、得られる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。上記熱硬化剤の含有量が 50 重量部以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の粘度が高くなりすぎず、塗布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 重量部である。

[0056] 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、硬化物の耐湿性の更なる向上等を目的として充填剤を含有することが好ましい。

[0057] 上記充填剤としては、例えば、タルク、石綿、シリカ、珪藻土、スメクタイト、ベントナイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、モンモリロナイト、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスビーズ、窒化珪素、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、セリサイト、活性白土、窒化アルミニウム等の無機充填剤や、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等の有機充填剤が挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記充填剤の含有量の好ましい下限は10重量部、好ましい上限は70重量部である。上記充填剤の含有量が10重量部以上であることにより、接着性の改善等の効果により優れるものとなる。上記充填剤の含有量が70重量部以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の粘度が高くなり過ぎず、塗布性により優れるものとなる。上記充填剤の含有量のより好ましい下限は20重量部、より好ましい上限は60重量部である。

[0059] 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。

[0060] 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。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0061] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記シランカップ

リング剤の含有量の好ましい下限は0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。上記シランカップリング剤の含有量がこの範囲であることにより、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重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。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。

[0065] 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。

[0066] 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、1 2 S、1 3 M、1 3 M-C、1 3 R-N、1 4 M-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。

[0067] 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 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましい上限は $3 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、より好ましい下限は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましい上限は $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

[0068] 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 $5 \mu\text{m}$ 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。

[0069] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記遮光剤の含有量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は80重量部である。上記遮光剤の含有量が5重量部以上であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が遮光性により優れるものとなる。上記遮光剤の含有量が80重量部以下であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が、基板に対する密着性、硬化後の強度、及び、描画性により優れるものとなる。上記遮光剤の含有量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は70重量部であり、更に好ましい下限は30重量部、更に好ましい上限は60重量部であ

る。

[0070] 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、ホモディスペー、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、チオキサントン系重合開始剤と、アミン系増感剤と、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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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有する液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

[0074] 本発明の液晶表示素子を製造する方法としては、例えば、ITO薄膜等の電極付きの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等をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長方形のシールパターンを形成する工程、本発明の液晶表示素子用シール剤等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、本発明の液晶表示素子用シール剤等のシールパターン部分に紫外線等の光を照射してシール剤を仮硬化させる工程、及び、仮硬化させたシール剤を加熱して本硬化させる工程を有する方法等が挙げられる。

発明の効果

[0075] 本発明によれば、可視光硬化性に優れ、かつ、液晶汚染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。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な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。

図面の簡単な説明

[0076] [図1]遮光部硬化性の評価方法を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0077] 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。

[0078] (実施例1～9、比較例1～4)

表1、2に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式攪拌機（シンキー社製、「あわとり練太郎」）を用いて混合した後、更に3本ロールを用いて混合することにより実施例1～9、比較例1～4の各液晶表示素子用シール剤を調製した。

なお、表中の「Omni pol 910」は、式(1)のXがフェニル基であり、nが3～5であり、重量平均分子量が1032である化合物であり、「Omni pol ASA」は、式(2)中のzが2であり、Pがポリエチレングリコールの残基である化合物である。

[0079] <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、2に示した。

[0080] (光硬化性)

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100重量部にスペーサ微粒子（積水化学工業社製、「ミクロパールS1-H050」）1重量部を分散させたものをガラス基板上に塗布し、その基板に同サイズのガラス基板を重ね合わせ、次に、メタルハライドランプを用いて100mW/cm²の光を10秒照射し、光硬化性試験片を作製した。光照射はカットフィルター無しの場合と400nm以下カットフィルター有りの場合の2パターンを行い、それぞれについて3枚の試験片を作製した。赤外分光装置（BIORAD社製、「FTS3000」）を用い、815～800cm⁻¹のピーク面

積をアクリロイル基由来のピーク面積とし、アクリロイル基由来のピーク面積の光照射前後での変化量を測定することで光硬化性の評価を行った。アクリロイル基由来のピーク面積は、 $845 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ のピーク面積をリファレンスピーク面積として導出した。光照射後にアクリロイル基由来のピーク面積が90%以上減少した場合を「◎」、光照射後にアクリロイル基由来のピーク面積が80%以上90%未満減少した場合を「○」、光照射後にアクリロイル基由来のピーク面積が70%以上80%未満減少した場合を「△」、光照射後のアクリロイル基由来のピーク面積の減少が70%未満であった場合を「×」として光硬化性を評価した。

なお、アクリロイル基由来のピーク面積の光照射前後での変化量は、3枚の試験片から得られた平均値を取った。

[0081] (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100重量部にスパーサ微粒子（積水化学工業社製、「ミクロパールS1-H050」）1重量部を分散させ、液晶表示素子用シール剤として、2枚の透明電極付き基板の一方にシール剤の線幅が1mmになるようにディスペンサーで塗布した。

続いて液晶（チッソ社製、「JC-5004LA」）の微小滴を透明電極付き基板のシール剤の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方の透明電極付き基板を貼り合わせ、シール剤部分にメタルハライドランプを用いて 100 mW/cm^2 の紫外線を30秒照射し、更に、 120°C で1時間加熱してシール剤を硬化させ、液晶表示素子を得た。光照射はカットフィルター無しの場合と 400 nm 以下カットフィルター有りの場合の2パターンを行い、それぞれについて3枚の液晶表示素子を作製した。

得られた液晶表示素子について、 60°C で1000時間電圧印加状態とした後のシール剤付近の液晶汚染を目視によって確認した。

液晶汚染は、3枚の液晶表示素子の色むらにより判断しており、色むらの程度に応じて、全ての液晶表示素子について色むらが全くなかった場合を「◎」、少なくとも1枚の液晶表示素子に色むらが微かにあった場合を「○」、

少なくとも1枚の液晶表示素子に色むらが少しあった場合を「△」、少なくとも1枚の液晶表示素子に色むらがかなりあった場合を「×」として液晶汚染性を評価した。

なお、評価が「◎」、「○」の液晶表示素子は実用に全く問題のないレベルである。

[0082] (遮光部硬化性)

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の遮光部硬化性を、以下に示すように各測定点のアクリロイル基の転化率を測定することにより評価した。図1は、遮光部硬化性の評価方法を説明する模式図である。

コーニング社製のガラス(長さ30mm、幅30mm、厚さ0.7mm)の片面の半分をクロム蒸着した基板1と、片面の全体をクロム蒸着した基板2とをそれぞれ準備した(図1(a))。基板1のクロム蒸着した面側の中央部に、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5 μ mのポリマービーズを1重量%添加した組成物をそれぞれ20mg塗布し、基板1の各組成物を塗布した面側と、基板2のクロム蒸着した面側とを重ね合わせてから十分に押しつぶした(図1(b))。

次に、重ね合わせた基板に、基板1面側からメタルハライドランプを用いて100mW/cm²の紫外線を400nm以下カットフィルターを通して30秒照射した。カッターを用いて基板1、2を剥がし、顕微IR法によって紫外線直接照射部(場所A)、紫外線直接照射部の際から遮光部側へ15 μ m離れた点(場所B)、及び、紫外線直接照射部の際から遮光部側へ30 μ m離れた点(場所C)上のシール剤(図1(c))について、赤外分光装置(BIORAD社製、「FTS3000」)を用いてアクリロイル基由来のピークを確認した。

815~800cm⁻¹のピーク面積をアクリロイル基由来のピーク面積とし、アクリロイル基由来のピーク面積の光照射前後での変化量を測定することで光硬化性の評価を行った。アクリロイル基由来のピーク面積は、845~820cm⁻¹のピーク面積をリファレンスピーク面積として導出した。光照

射後にアクリロイル基由来のピーク面積が90%以上減少した場合を「◎」、光照射後にアクリロイル基由来のピーク面積が80%以上90%未満減少した場合を「○」、光照射後にアクリロイル基由来のピーク面積が70%以上80%未満減少した場合を「△」、光照射後のアクリロイル基由来のピーク面積の減少が70%未満であった場合を「×」として光硬化性（遮光部硬化性）を評価した。

[0083]

[表1]

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
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」)										
		ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DIC社製、「エピクロン850CRP」)										
		式(1)で表される 化合物	ポリエチレングリコールジ(β-4(4-(2-ジメチルアミノ- 2-ベンジル)ブタニルフェニル)ピペラジン)プロピオネート (IGM社製、「Omnipol 910」、式(1)のXがフェニル基、nが3~5)									
			オキシムエステル系ラジカル重合開始剤 (ADEKA社製、「アデカアークルズNCI-930」)									
			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」)									
	光ラジカル 重合開始剤	その他	2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (BASF社製、「IRGACURE 651」)									
			アゾ化合物 (和光純薬工業社製、「V-65」)									
			ポリ(エチレングリコール)ビス(p-ジメチルアミノベンゾエート) (IGM社製、「Omnipol ASA」)									
	熱ラジカル重合開始剤	有機酸ヒドランジ系熱硬化剤 (味の素ファインテクノ社製、「UDH-J」)										
	増感剤	3-グリジ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」)										
シランカップリング剤												
充填剤	シリカ (アドマテックス社製、「SO-C2」)											
遮光剤	チタンブラック (三菱マテリアル社製、「14M-C」)											
評価	光硬化性	カットフィルタ無し										
		カットフィルタ有り										
	液晶汚染性	カットフィルタ無し										
		カットフィルタ有り										
遮光部硬化性	場所A(紫外線直接照射部)											
	場所B(遮光部)											
	場所C(遮光部)											

[0084]

[表2]

		比較例			
		1	2	3	4
組成 (重量部)	硬化性樹脂	ビスフエノールA型エポキシアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3700」)			
		ビスフエノールA型エポキシ樹脂 (DIC社製、「エピクロン850CRP」)			
	式(1)で表される 化合物	ポリエチレングリコールジ(β-4-(4-(2-ジメチルアミノ- 2-ベンジル)ブタノールフェニル)ペラジン)プロピオネート (IGM社製、「Omniopol 910」、式(1)のXがフェニル基、nが3~5)			
		オキシムエステル系ラジカル重合開始剤 (ADEKA社製、「アデカアークルズNCI-930」)			
	光ラジカル 重合開始剤	1-(4-(フェニルチオ)フェニル)- 1,2-オクタジエン-2-(O-ベンゾイルオキシム) (BASF社製、「IRGACURE OXE01」)			
		2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (BASF社製、「IRGACURE 651」)			
	熱ラジカル重合開始剤	アゾ化合物 (和光純薬工業社製、「V-65」)			
	増感剤	ポリ(エチレングリコール)ビス(p-ジメチルアミノベンゾエート) (IGM社製、「Omniopol ASA」)			
	熱硬化剤	有機酸ビドラジド系熱硬化剤 (味の素ファインテクノ社製、「UDH-J」)			
	シランカップリング剤	3-グリンドキンプロピルトリメトキシラン (信越化学工業社製、「KBM-403」)			
	充填剤	シリカ (アドマテックス社製、「SO-C2」)			
	遮光剤	チタンブラック (三菱マテリアル社製、「14M-C」)			
	光硬化性	カットフィルタ無し			
評価	光硬化性	カットフィルタ有り			
	液晶汚染性	カットフィルタ無し			
		カットフィルタ有り			
	遮光部硬化性	場所A(紫外線直接照射部)			
		場所B(遮光部)			
		場所C(遮光部)			

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、可視光硬化性に優れ、かつ、液晶汚染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。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な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。

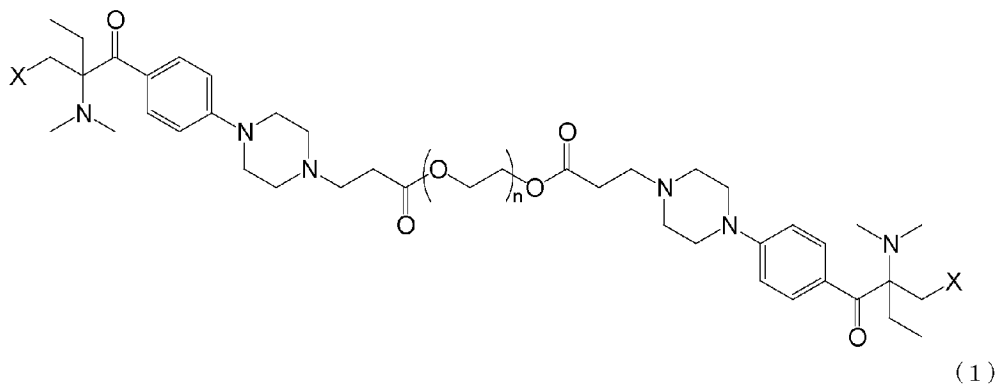
符号の説明

- [0086] 1 片面半分をクロム蒸着した基板
- 1 1 クロム蒸着部
- 2 片面全体をクロム蒸着した基板
- 2 1 クロム蒸着部
- 3 場所 A
- 4 場所 B
- 5 場所 C

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂と、光ラジカル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、
前記光ラジカル重合開始剤は、下記式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

[化1]

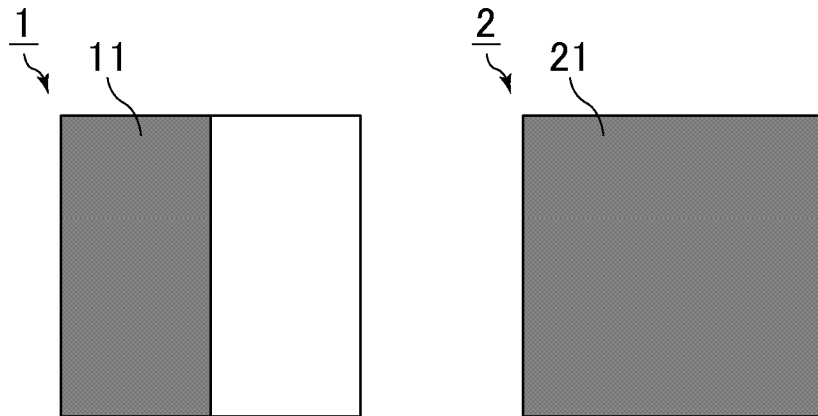


式（１）中、２つのXは、それぞれ独立に、水素原子が－OR¹基で置換されていてもよいフェニル基を表し、各Xは、－OR¹基を２以上有していてもよく、２つのXが－OR¹基を合計２以上有する場合、各－OR¹基は、同一であってもよいし、異なってもよい。R¹は、水素又は炭素数１～３のアルキル基を表す。nは、１～１０の整数を表す。

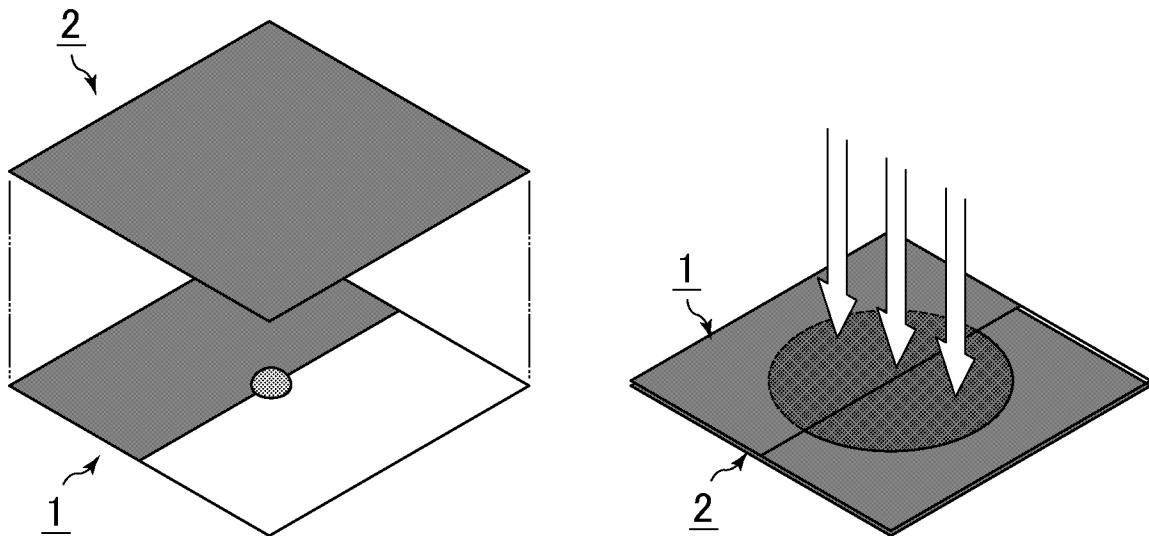
- [請求項2] 遮光剤を含有することを特徴とする請求項１記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項3] 請求項１又は２記載の液晶表示素子用シール剤と導電性微粒子とを含有することを特徴とする上下導通材料。
- [請求項4] 請求項１若しくは２記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項３記載の上下導通材料を有することを特徴とする液晶表示素子。

[図1]

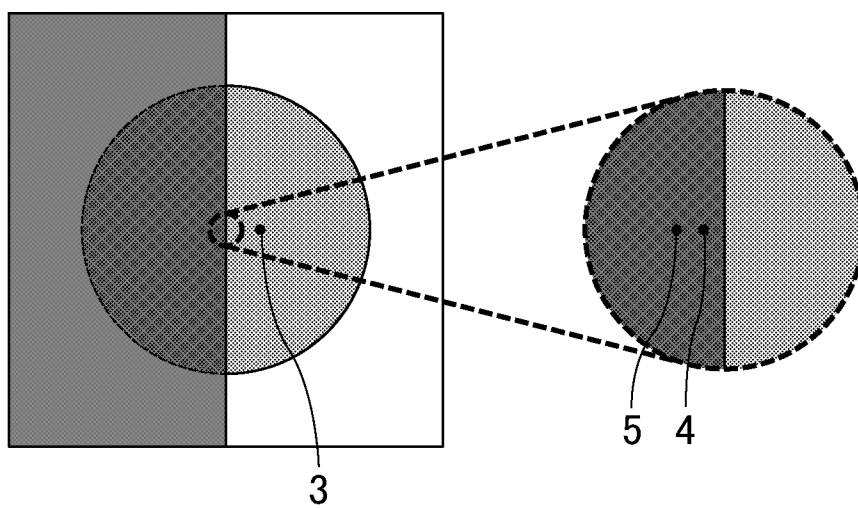
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08F2/50(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)

G02F1/1339, C08F2/50

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2001-133794 A (Kyoritsu Chemical & Co., Ltd.), 18 May 2001 (18.05.2001), entire text & US 2003/0147034 A1 & US 2004/0263763 A1 & US 2005/0231679 A1	1-4
A	WO 02/092718 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 November 2002 (21.11.2002), entire text & US 2004/0258921 A1 & EP 1405888 A1 & CA 2446125 A & KR 10-0906926 B1 & TW I245782 B	1-4

☒ 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
26 July 2016 (26.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065908

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/002028 A1 (ADEKA Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text & US 2012/0115972 A1 & EP 2586827 A1 & CN 102439089 A & KR 10-2013-0033260 A & TW 201207565 A	1-4
A	WO 2010/143569 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), entire text & CN 102804045 A & TW 201113304 A & KR 10-2012-0028332 A	1-4

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, C08F2/50(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. G02F1/1339, C08F2/50

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2001-133794 A（協立化学産業株式会社）2001.05.18, 全文 & US 2003/0147034 A1 & US 2004/0263763 A1 & US 2005/0231679 A1	1-4
A	WO 02/092718 A1（積水化学工業株式会社）2002.11.21, 全文 & US 2004/0258921 A1 & EP 1405888 A1 & CA 2446125 A & KR 10-0906926 B1 & TW I245782 B	1-4

☑ 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

26.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

磯崎 忠昭

2 L

5709

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/002028 A1 (株式会社ADEKA) 2012. 01. 05, 全文 & US 2012/0115972 A1 & EP 2586827 A1 & CN 102439089 A & KR 10-2013-0033260 A & TW 201207565 A	1-4
A	WO 2010/143569 A1 (日本化薬株式会社) 2010. 12. 16, 全文 & CN 102804045 A & TW 201113304 A & KR 10-2012-0028332 A	1-4