

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-156184

(P2007-156184A)

(43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/1339 (2006.01)	GO2F 1/1339 505	2H089
GO2F 1/1345 (2006.01)	GO2F 1/1345	2H092
CO9K 3/10 (2006.01)	CO9K 3/10 Z	4H017
	CO9K 3/10 B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-352544 (P2005-352544)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	平成17年12月6日 (2005.12.6)		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	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100119529
			弁理士 諸田 勝保
		(72) 発明者	尾山 雄一
			滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学
			工業株式会社内
		(72) 発明者	大口 善之
			滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学
			工業株式会社内
		最終頁に続く	

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

(57) 【要約】

【課題】光が直接照射されない箇所があっても十分に硬化させることができ、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子を提供する。

【解決手段】光硬化性樹脂、光重合開始剤、及び、光刺激を受けることにより前記光重合開始剤から活性種を生成させ得る波長の蛍光又は燐光を発する発光剤を含有する液晶表示素子用シール剤。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光硬化性樹脂、光重合開始剤、及び、光刺激を受けることにより前記光重合開始剤から活性種を生成させ得る波長の蛍光又は燐光を発する発光剤を含有することを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

【請求項 2】

発光剤は、波長 300 ~ 450 nm の発光波長を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。 10

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 記載の液晶表示素子用シール剤及び / 又は請求項 3 記載の上下導通材料を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光が直接照射されない箇所があっても十分に硬化させることができ、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子に関する。 20

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、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、その周囲をシール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、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製されていた。

この方法では、まず、2枚の電極付き透明基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60 ~ 100 でプリベイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スペーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110 ~ 220 で10 ~ 90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オープン中で110 ~ 220 で10 ~ 120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。 30

【0003】

しかし、この作製方法によると、熱歪により位置ズレ、ギャップのバラツキ、シール剤と基板との密着性の低下等が発生する；残留溶剤が熱膨張して気泡が発生しギャップのバラツキやシールパスが発生する；シール硬化時間が長い；プリベイクプロセスが煩雑；溶剤の揮発によりシール剤の使用可能時間が短い；液晶の注入に時間がかかる等の問題があった。とりわけ、近年の大型の液晶表示装置にあっては、液晶の注入に非常に時間がかかることが大きな問題となっていた。 40

【0004】

これに対して、硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶表示素子の製造方法が検討されている。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、スクリーン印刷により長形状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、必要に応じて液晶アニール時に加熱して更に硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこ 50

の滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。

【0005】

従来工法に用いられるシール剤としては、例えば、特許文献1に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化物を主成分とする接着剤が開示されている。この他にも同様のシール剤が、特許文献2、特許文献3、特許文献4又は特許文献5等が開示されている。また、特許文献6には、(メタ)アクリレートを主成分とする液晶シール剤が開示されている。

【0006】

しかしながら、このような滴下工法による液晶表示素子の製造では、未硬化の状態のシール剤が直接液晶と接するため、シール剤成分が液晶中に溶出して液晶を汚染するという問題があった。 10

とりわけ、近年、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の普及に伴った装置の小型化を目的とした液晶表示部の狭額縁化により、基板上に形成されるシール剤パターンがブラックマトリックス(BM)等と液晶セルの厚さ方向に重なる位置となるようになってきているが、このようなBM等と重なる位置に形成されたシール剤は、紫外線等の光を照射した後にも硬化しない部分が残るため、この未硬化の部分から液晶中にシール剤成分が溶出して更に液晶が汚染されるという問題があった。

【0007】

このような問題に対して、例えば、基板の裏面、すなわちアレイ側から光を照射する方法が考えられる。しかし、アレイ基板上にも金属配線、トランジスタ等が存在するため、シール剤に光の当たらない部分ができ、光を照射した後にも硬化しない部分が残る。特に光の当たらない部分が50μm以上になれば、シール剤が硬化しない部分ができやすくなり、この部分が液晶と接触すれば、やはり液晶が汚染され、液晶表示ムラは起こりやすくなるという問題があった。 20

【特許文献1】特開平6-160872号公報

【特許文献2】特開平1-243029号公報

【特許文献3】特開平7-13173号公報

【特許文献4】特開平7-13174号公報

【特許文献5】特開平7-13175号公報

【特許文献6】特開平7-13174号公報 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記現状に鑑み、光が直接照射されない箇所があっても十分に硬化させることができ、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いてなる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、光硬化性樹脂、光重合開始剤、及び、光刺激を受けることにより前記光重合開始剤から活性種を生成させ得る波長の蛍光又は燐光を発する発光剤を含有する液晶表示素子用シール剤である。 40

以下に本発明を詳述する。

【0010】

本発明者らは、鋭意検討した結果、液晶表示素子用シール剤中に光刺激を受けることで所定の波長の光を発する発光剤を含有させることで、例えば、液晶表示素子用シール剤を滴下工法による液晶表示素子の製造に用いた際に、ブラックマトリックス(BM)等で紫外線等の光の照射が遮蔽される部分(以下、遮光部分ともいう)が存在する場合であっても、該遮光部分を含むシール剤全体を十分に硬化させることができることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 1 】

本発明の液晶表示素子用シール剤（以下、本発明のシール剤ともいう）は、光刺激を受けることにより後述する光重合開始剤から活性種を生成させ得る波長の蛍光又は燐光を発する発光剤を含有する。

【 0 0 1 2 】

本発明の液晶シール剤を用いた液晶表示素子の製造を滴下工法で行う場合、上記発光剤に光刺激を与えることで該発光剤が蛍光又は燐光を発するため、本発明のシール剤は、その内部から光重合開始剤が活性種を生成する光が照射されることとなる。その結果、本発明のシール剤に上記遮光部分が存在する場合であっても、該遮光部分は、上記発光剤から蛍光又は燐光が照射され、光重合開始剤の活性種が生成されて硬化されることとなる。

10

従って、本発明のシール剤は、滴下工法による液晶表示素子の製造に用いられ、上記遮光部分が存在する場合であっても、未硬化のシール剤成分が液晶中に溶出して液晶を汚染することがなく、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる。

【 0 0 1 3 】

上記発光剤の発光波長としては特に限定されず、使用する光重合開始剤が活性種を生成する光の波長に合わせて適宜決定されるが、通常、上記光重合開始剤は波長 300 ~ 450 nm 程度の光により活性種を生成するものが使用されることから、上記発光剤は、波長 300 ~ 450 nm の発光波長を有するものであることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明のシール剤において、上記発光剤を発光させる光刺激は、本発明のシール剤を硬化させる際に外部から照射する光であることが好ましい。本発明のシール剤がこのような発光剤を含有することで、上記遮光部分以外の部分は照射された光により硬化させることができる一方、上記遮光部分は、上記発光剤から発せられる蛍光又は燐光により硬化させることができるため、本発明のシール剤に遮光部分が存在する場合であっても、その全体を一度に硬化させることができる。

20

【 0 0 1 5 】

本発明のシール剤において、上記発光剤は、液晶へ溶出し難くなるという点で無機物であることが好ましい。

具体的には、上記発光剤としては、例えば、硫化亜鉛系化合物、アルミン酸塩系化合物等が挙げられ、更に具体的には、例えば、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 ND 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 、 Dy 、等が挙げられる。

30

【 0 0 1 6 】

上記発光剤の含有量としては特に限定されないが、好ましい下限は 1 重量%、好ましい上限は 60 重量%である。1 重量%未満であると、上記発光剤から発せられる蛍光又は燐光が弱く遮光部分のシール剤を十分に硬化させることができない場合があり、60 重量%を超えると、本発明のシール剤の粘度が高くなり、取り扱い性が悪くなる場合がある。より好ましい下限は 3 重量%であり、より好ましい上限は 40 重量%である。

【 0 0 1 7 】

本発明のシール剤は、光硬化性樹脂を含有する。

上記光硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、ラジカル重合性樹脂やイオン重合性樹脂等が挙げられる。

40

【 0 0 1 8 】

上記ラジカル重合性樹脂としては特に限定されないが、不飽和二重結合を有する樹脂が好適であり、特に反応性の面から（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂が好適である。なお、本明細書において、（メタ）アクリロイルオキシ基とは、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を意味する。

【 0 0 1 9 】

上記（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル、及び、反応性の官能基を変性して（メタ）アクリロイル基を分子中に保有するもの等が挙げられる。なかでも、紫外線の照射により発生した活性ラジカルで速やかに重

50

合又は架橋が進行する点から（メタ）アクリル酸エステルが好適である。なお、本明細書において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

【0020】

上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、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。

【0021】

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としては特に限定されず、単官能のものとしては、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、4 - ヒドロキシブチル（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、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、イソオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2 - メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、2 - エトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（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、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、メト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、イミド（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n - ブチル（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、シクロヘキシル（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、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（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、ビスシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソデシル（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、ジメチルアミノエチル（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、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。

【0022】

また、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톤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、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。

10

【0024】

上記(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)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂と(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が挙げられる。

20

【0025】

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特に限定されず、市販されているものとしては、例えば、エピコート828EL、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート806、エピコート4004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；エピクロンEXA1514(大日本インキ社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；RE-810NM(日本化薬社製)等の2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピクロンEXA7015(大日本インキ社製)等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；EP-4000S(旭電化社製)等の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；EX-201(ナガセケムテックス社製)等のレゾルシノール型エポキシ樹脂；エピコートYX-4000H(ジャパンエポキシレジン社製)等のビフェニル型エポキシ樹脂；YSLV-50TE(東都化成社製)等のスルフィド型エポキシ樹脂；YSLV-80DE(東都化成社製)等のエーテル型エポキシ樹脂；EP-4088S(旭電化社製)等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700(いずれも大日本インキ社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂；エピクロンN-770(大日本インキ社製)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンN-670-EXP-S(大日本インキ社製)等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンHP7200(大日本インキ社製)等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂；NC-3000P(日本化薬社製)等のビフェニルノボラック型エポキシ樹脂；ESN-165S(東都化成社製)等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂；エピコート630(ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン430(大日本インキ社製)、TETRAD-X(三菱ガス化学社製)等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ZX-1542(東都化成社製)、エピクロン726(大日本インキ社製)、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)等のアルキルポリオール型エポキシ樹脂；YR-450、YR-207(いずれも東都化成社製)、エポリードPB(ダイセル化学社製)等のゴム変性型エポキシ樹脂；デナコールEX-147(ナガセケムテックス社製)等のグリシジルエステル化合物；エピコートYL-7000(ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；その他YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(いずれも東都化成社製)、XAC41

30

40

50

5 1 (旭化成社製)、エポコート 1 0 3 1、エポコート 1 0 3 2 (いずれもジャパンエポキシレジン社製)、E X A - 7 1 2 0 (大日本インキ社製)、T E P I C (日産化学社製) 等が挙げられる。

【0026】

上記(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)アクリレートとしては、具体的には、例えば、レゾルシノール型エポキシ樹脂(E X - 2 0 1、ナガセケムテックス社製) 3 6 0 重量部、重合禁止剤として p - メトキシフェノール 2 重量部、反応触媒としてトリエチルアミン 2 重量部、アクリル酸 2 1 0 重量部を空気を送り込みながら、9 0 で還流撹拌しながら 5 時間反応させることによって得ることができる。

10

【0027】

また、上記エポキシ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、エベクリル 3 7 0 0、エベクリル 3 6 0 0、エベクリル 3 7 0 1、エベクリル 3 7 0 3、エベクリル 3 2 0 0、エベクリル 3 2 0 1、エベクリル 3 6 0 0、エベクリル 3 7 0 2、エベクリル 3 4 1 2、エベクリル 8 6 0、エベクリル R D X 6 3 1 8 2、エベクリル 6 0 4 0、エベクリル 3 8 0 0 (いずれもダイセルユーシービー社製)、E A - 1 0 2 0、E A - 1 0 1 0、E A - 5 5 2 0、E A - 5 3 2 3、E A - C H D、E M A - 1 0 2 0 (いずれも新中村化学工業社製)、エポキシエステル M - 6 0 0 A、エポキシエステル 4 0 E M、エポキシエステル 7 0 P A、エポキシエステル 2 0 0 P A、エポキシエステル 8 0 M F A、エポキシエステル 3 0 0 2 M、エポキシエステル 3 0 0 2 A、エポキシエステル 1 6 0 0 A、エポキシエステル 3 0 0 0 M、エポキシエステル 3 0 0 0 A、エポキシエステル 2 0 0 E A、エポキシエステル 4 0 0 E A (いずれも共栄社化学社製)、デナコールアクリレート D A - 1 4 1、デナコールアクリレート D A - 3 1 4、デナコールアクリレート D A - 9 1 1 (いずれもナガセケムテックス社製) 等が挙げられる。

20

【0028】

上記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)アクリレートとしては、例えば、2つのイソシアネート基を有する化合物 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。

【0029】

上記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)アクリレートの原料となるイソシアネートとしては特に限定されず、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(M D I)、水添 M D I、ポリメリック M D I、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナジイソシアネート、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(X D I)、水添 X D I、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、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 6, 10 - ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

30

【0030】

また、上記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)アクリレートの原料となるイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール、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。

40

【0031】

上記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

50

得られるウレタン(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特に限定されず、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の市販品やエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、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、ビスフェノールA変性エポキシアクリレート等のエポキシアクリレート等が挙げられる。

【0032】

上記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)アクリレートとしては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパン134重量部、重合禁止剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウリレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60で還流攪拌しながら2時間反応させ、次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート51重量部を加え、空気を送り込みながら90で還流攪拌しながら2時間反応させることにより得ることができる。

【0033】

上記ウレタン(メタ)アクリレートで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)、エベクリル230、エベクリル270、エベクリル4858、エベクリル8402、エベクリル8804、エベクリル8803、エベクリル8807、エベクリル9260、エベクリル1290、エベクリル5129、エベクリル4842、エベクリル210、エベクリル4827、エベクリル6700、エベクリル220、エベクリル2220(いずれもダイセルユーシービー社製)、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-122P、U-108A、U-340P、U-4HA、U-6HA、U-324A、U-15HA、UA-5201P、UA-W2A、U-1084A、U-6LPA、U-2HA、U-2PHA、UA-4100、UA-7100、UA-4200、UA-4400、UA-340P、U-3HA、UA-7200、U-2061BA、U-10H、U-122A、U-340A、U-108、U-6H、UA-4000(いずれも新中村化学工業社製)、AH-600、AT-600、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306I等が挙げられる。

【0034】

上記イオン重合性樹脂としては特に限定されないが、エポキシ基やオキセタン基を有する樹脂が好適である。

【0035】

上記エポキシ基を有するイオン重合性樹脂としては特に限定されず、市販されているものとしては、例えば、エピコート828EL、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート806、エピコート4004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；エピクロンEXA1514(大日本インキ社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；RE-810NM(日本化薬社製)等の2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピクロンEXA7015(大日本インキ社製)等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；EP-4000S(旭電化社製)等の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；EX-201(ナガセケムテックス社製)等のレゾルシノール型エポキシ樹脂；エピコートYX-4000H(ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェニル型エポキシ樹脂；YSLV-50TE(東都化成社製)等のスルフィド型エポキシ樹脂；

10

20

30

40

50

Y S L V - 8 0 D E (東都化成社製) 等のエーテル型エポキシ樹脂 ; E P - 4 0 8 8 S (旭電化社製) 等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 ; エピクロン H P 4 0 3 2 、 エピクロン E X A - 4 7 0 0 (いずれも大日本インキ社製) 等のナフタレン型エポキシ樹脂 ; エピクロン N - 7 7 0 (大日本インキ社製) 等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂 ; エピクロン N - 6 7 0 - E X P - S (大日本インキ社製) 等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 ; エピクロン H P 7 2 0 0 (大日本インキ社製) 等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂 ; N C - 3 0 0 0 P (日本化薬社製) 等のビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂 ; E S N - 1 6 5 S (東都化成社製) 等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂 ; エピコート 6 3 0 (ジャパンエポキシレジン社製) 、 エピクロン 4 3 0 (大日本インキ社製) 、 T E T R A D - X (三菱ガス化学社製) 等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂 ; Z X - 1 5 4 2 (東都化成社製) 、 エピクロン 7 2 6 (大日本インキ社製) 、 エポライト 8 0 M F A (共栄社化学社製) 、 デナコール E X - 6 1 1 、 (ナガセケムテックス社製) 等のアルキルポリオール型エポキシ樹脂 ; Y R - 4 5 0 、 Y R - 2 0 7 (いずれも東都化成社製) 、 エポリード P B (ダイセル化学社製) 等のゴム変性型エポキシ樹脂 ; デナコール E X - 1 4 7 (ナガセケムテックス社製) 等のグリシジルエステル化合物 ; エピコート Y L - 7 0 0 0 (ジャパンエポキシレジン社製) 等のビスフェノール A 型エピスルフィド樹脂 ; その他 Y D C - 1 3 1 2 、 Y S L V - 8 0 X Y 、 Y S L V - 9 0 C R (いずれも東都化成社製) 、 X A C 4 1 5 1 (旭化成社製) 、 エピコート 1 0 3 1 、 エピコート 1 0 3 2 (いずれもジャパンエポキシレジン社製) 、 E X A - 7 1 2 0 (大日本インキ社製) 、 T E P I C (日産化学社製) 等が挙げられる。

10

20

【 0 0 3 6 】

上記オキセタン基を有するイオン重合性樹脂としては特に限定されず、市販品としては例えば、エタナコール E H O 、 エタナコール O X B P 、 エタナコール O X T P 、 エタナコール O X M A (以上、 いずれも宇部興産社製) 等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明の液晶表示素子用シール剤において、上記光硬化性樹脂は、1分子中における硬化性の官能基数の好ましい下限は2個、好ましい上限は5個である。2個未満であると、硬化後に十分な架橋構造が形成されず、若干の未効果成分が液晶中に溶出することがあり、5個を超えると、硬化後の収縮が大きくなり、液晶表示素子基板への十分な密着性が得られないことがある。

30

【 0 0 3 8 】

また、本発明のシール剤において、上記光硬化性樹脂としては、例えば、1分子中に光硬化性官能基と熱硬化性官能基とを有する化合物であってもよい。このような化合物としては、例えば、エポキシ基と(メタ)アクリロイルオキシ基とをそれぞれ少なくとも1つ以上有する化合物が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

上記1分子中にエポキシ基と(メタ)アクリロイルオキシ基とをそれぞれ少なくとも1つ以上有する化合物としては、例えば、2つ以上のエポキシ基を有する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化合物や、2官能以上の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、及び、グリシドールを反応させることにより得られる化合物等が挙げられる。

40

【 0 0 4 0 】

上記2つ以上のエポキシ基を有する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り得られる化合物としては、例えば、エポキシ樹脂と(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。

【 0 0 4 1 】

上記2つ以上のエポキシ基を有する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り得られる化合物の原料となるエポキシ化合物としては、例えば、エピコート 8 2 8 E L 、 エピコート 1 0 0 4 (いずれもジャパンエポキシレジン社製) 等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 ; エピコート 8 0 6 、 エピコート 4 0 0 4 (いずれも

50

ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;エピクロンE X A
 1 5 1 4 (大日本インキ社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂;R E - 8 1 0 N M
 (日本化薬社製)等の2, 2' - ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロン
 E X A 7 0 1 5 (大日本インキ社製)等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂;E P - 4
 0 0 0 S (旭電化社製)等の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;
 E X - 2 0 1 (ナガセケムテックス社製)等のレゾルシノール型エポキシ樹脂;エピコート
 Y X - 4 0 0 0 H (ジャパンエポキシレジン社製)等のビフェニル型エポキシ樹脂;Y
 S L V - 5 0 T E (東都化成社製)等のスルフィド型エポキシ樹脂;Y S L V - 8 0 D E
 (東都化成社製)等のエーテル型エポキシ樹脂;E P - 4 0 8 8 S (旭電化社製)等のジ
 シクロペンタジエン型エポキシ樹脂;エピクロンH P 4 0 3 2、エピクロンE X A - 4 7
 0 0 (いずれも大日本インキ社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂;エピクロンN - 7 7
 0 (大日本インキ社製)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂;エピクロンN - 6 7
 0 - E X P - S (大日本インキ社製)等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂;
 エピクロンH P 7 2 0 0 (大日本インキ社製)等のジシクロペンタジエンノボラック型エ
 ポキシ樹脂;N C - 3 0 0 0 P (日本化薬社製)等のビフェニルノボラック型エポキシ樹
 脂;E S N - 1 6 5 S (東都化成社製)等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ
 樹脂;エピコート6 3 0 (ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン4 3 0 (大日本イ
 ンキ社製)、T E T R A D - X (三菱ガス化学社製)等のグリシジルアミン型エポキシ樹
 脂;Z X - 1 5 4 2 (東都化成社製)、エピクロン7 2 6 (大日本インキ社製)、エポラ
 イト8 0 M F A (共栄社化学社製)、デナコールE X - 6 1 1、(ナガセケムテックス社
 製)等のアルキルポリオール型エポキシ樹脂;Y R - 4 5 0、Y R - 2 0 7 (いずれも東
 都化成社製)、エポリードP B (ダイセル化学社製)等のゴム変性型エポキシ樹脂;デナ
 コールE X - 1 4 7 (ナガセケムテックス社製)等のグリシジルエステル化合物;エピコ
 ートY L - 7 0 0 0 (ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エピスルフ
 イド樹脂;その他Y D C - 1 3 1 2、Y S L V - 8 0 X Y、Y S L V - 9 0 C R (いずれ
 も東都化成社製)、X A C 4 1 5 1 (旭化成社製)、エピコート1 0 3 1、エピコート1
 0 3 2 (いずれもジャパンエポキシレジン社製)、E X A - 7 1 2 0 (大日本インキ社製
)、T E P I C (日産化学社製)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0042】

上記2つ以上のエポキシ基を有する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化合物としては、具体的には、例えば、フェノールノボ
 ラック型エポキシ樹脂N - 7 7 0 (大日本インキ社製)1 9 0 gをトルエン5 0 0 m Lに
 溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン0 . 1 gを加え、均一な溶液とし、この溶
 液にアクリル酸3 5 gを還流撹拌下2時間かけて滴下後、更に還流撹拌を6時間行い、次
 に、トルエンを除去することによって5 0 m o l %のエポキシ基が(メタ)アクリル酸と
 反応したノボラック型固形変性エポキシ樹脂を得ることができる(この場合5 0 %部分ア
 クリル化されている)。

【0043】

上記2つ以上のエポキシ基を有する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化合物のうち、市販品としては、例えば、エベクリル1
 5 6 1 (ダイセルユーシービー社製)が挙げられる。

【0044】

上記2官能以上のイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体及びグリシ
 ドールを反応させることにより得られる化合物は、例えば、2つのイソシアネート基を有
 する化合物1当量に対して水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体及びグリシドールそ
 れぞれ1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。

【0045】

上記2官能以上のイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体及びグリシ
 ドールを反応させることにより得られる化合物の原料となる2官能以上のイソシアネート

としては特に限定されず、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,6,10-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

【0046】

また、上記イソシアネートとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール、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。

10

【0047】

上記2官能以上のイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体及びグリシドールを反応させることにより得られる化合物の原料となる、水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体としては特に限定されず、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の市販品や、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、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、ビスフェノールA変性エポキシアクリレート等のエポキシアクリレート等が挙げられる。

20

【0048】

上記2官能以上のイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体及びグリシドールを反応させることにより得られる化合物としては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパン134重量部、重合開始剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60で還流撹拌しながら2時間反応させ、次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート25.5重量部及びグリシドール111重量部を加え、空気を送り込みながら90で還流撹拌しながら2時間反応させることにより得ることができる。

30

【0049】

本発明のシール剤では、上述した光硬化性樹脂以外に、熱硬化性樹脂を含有していてもよく、具体的には、例えば、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂等が挙げられる。

【0050】

上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、エピクロロヒドリン誘導体、環式脂肪族エポキシ樹脂、イソシアネートとグリシドールとの反応から得られる化合物等が挙げられる。

40

【0051】

上記エピクロロヒドリン誘導体としては、例えば、エピコート828EL、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート806、エピコート4004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；エピクロンEXA1514(大日本インキ社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；RE-810NM(日本化薬社製)等の2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピクロンEXA7015(大日本インキ社製)等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；EP-4000S(旭電化社製)等の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；EX-201(ナガセケムテックス社製)等のレゾルシノール型エポキシ樹脂；エピコートYX-4000H(ジャパンエポキ

50

シレジン社製)等のビフェニル型エポキシ樹脂; Y S L V - 5 0 T E (東都化成社製)等のスルフィド型エポキシ樹脂; Y S L V - 8 0 D E (東都化成社製)等のエーテル型エポキシ樹脂; E P - 4 0 8 8 S (旭電化社製)等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂; エピクロン H P 4 0 3 2、エピクロン E X A - 4 7 0 0 (いずれも大日本インキ社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂; エピクロン N - 7 7 0 (大日本インキ社製)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂; エピクロン N - 6 7 0 - E X P - S (大日本インキ社製)等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂; エピクロン H P 7 2 0 0 (大日本インキ社製)等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂; N C - 3 0 0 0 P (日本化薬社製)等のビフェニルノボラック型エポキシ樹脂; E S N - 1 6 5 S (東都化成社製)等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂; エピコート 6 3 0 (ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン 4 3 0 (大日本インキ社製)、T E T R A D - X (三菱ガス化学社製)等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂; Z X - 1 5 4 2 (東都化成社製)、エピクロン 7 2 6 (大日本インキ社製)、エポライト 8 0 M F A (共栄社化学社製)、デナコール E X - 6 1 1 (ナガセケムテックス社製)等のアルキルポリオール型エポキシ樹脂、Y R - 4 5 0、Y R - 2 0 7 (いずれも東都化成社製)、エポリード P B (ダイセル化学社製)等のゴム変性型エポキシ樹脂、デナコール E X - 1 4 7 (ナガセケムテックス社製)等のグリシジルエステル化合物; エピコート Y L - 7 0 0 0 (ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノール A 型エピスルフィド樹脂; その他 Y D C - 1 3 1 2、Y S L V - 8 0 X Y、Y S L V - 9 0 C R (いずれも東都化成社製)、X A C 4 1 5 1 (旭化成社製)、エピコート 1 0 3 1、エピコート 1 0 3 2 (いずれもジャパンエポキシレジン社製)、E X A - 7 1 2 0 (大日本インキ社製)、T E P I C (日産化学社製)等が挙げられる。

10

20

【0052】

また、上記環式脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、セロキサイド 2 0 2 1、セロキサイド 2 0 8 0、セロキサイド 3 0 0 0、エポリード G T 3 0 0、E H P E (いずれもダイセル化学社製)等が挙げられる。

【0053】

また、上記イソシアネートとグリシドールとの反応から得られる化合物としては、例えば、2つのイソシアネート基を有する化合物に対して2当量のグリシドール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。

30

【0054】

上記イソシアネート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 (M D I)、水添 M D I、ポリメリック M D I、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 (X D I)、水添 X D I、リレ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、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 6, 10 - ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

【0055】

また、上記イソシアネートとしては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール、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。

40

【0056】

上記イソシアネートとグリシドールとの反応から得られる化合物の具体的な合成法としては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパン 1 3 4 重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0. 0 1 重量部、イソホロンジイソシアネート 6 6 6 重量部を加え、6 0 で還流攪拌しながら 2 時間反応させ、次に、グリシドール 2 2 2 重量部を加え、空

50

気を送り込みながら 90 で還流攪拌しながら 2 時間反応させることにより得ることができる。

【0057】

本発明のシール剤は、光重合開始剤を含有する。

上記光重合開始剤としては特に限定されず、例えば、紫外線等の光が照射されることでラジカル又はイオンを生成する重合開始剤が挙げられる。

【0058】

光が照射されることでラジカルを生成する、上記ラジカル重合開始剤としては、市販されているものとしては例えば、イルガキュア 184、イルガキュア 2959、イルガキュア 907、イルガキュア 819、イルガキュア 651、イルガキュア 369、イルガキュア 379（以上、いずれもチバ・スペシャリティーケミカルズ社製）、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、ルシリン TPO（BASF Japan 社製）等が挙げられる。なかでも吸収波長域が広い点で、イルガキュア 907、イルガキュア 651、B I P E 及びルシリン TPO が好適である。

10

【0059】

また、上記光重合開始剤として、光が照射されることでイオンを生成するイオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等が挙げられる。

【0060】

また、上記イオン重合開始剤として市販されているものとしては、例えば、オプトマー S P - 150、オプトマー S P - 151、オプトマー S P - 170、オプトマー S P - 171（いずれも旭電化工業社製）、U V E - 1014（ゼネラルエレクトロニクス社製）、イルガキュア - 261（チバガイギー社製）、サンエイド S I - 60 L、サンエイド S I - 80 L、U V I - 6990（ユニオンカーバイド社製）、B B I - 103、M P I - 103、T P S - 103、M D S - 103、D T S - 103、N A T - 103、N D S - 103（いずれもミドリ化学社製）、サンエイド S I - 100 L（いずれも三新化学工業社製）、C I - 2064、C I - 2639、C I - 2624、C I - 2481（いずれも日本曹達社製）、R H O D O R S I L P H O T O I N I T I A T O R 2074（ローヌ・ブーラン社製）、C D - 1012（サートマー社製）等が挙げられる。これら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。また、必要に応じてアントラセン系、チオキサントン系等の増感剤を併用しても良い。

20

30

【0061】

本発明のシール剤における上記光重合開始剤の配合量としては特に限定されないが、上記硬化性樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限が 0.1 重量部、好ましい上限が 10 重量部である。0.1 重量部未満であると、本発明のシール剤を十分に硬化させることができないことがあり、10 重量部を超えると、本発明のシール剤に光を照射したときに、シール剤の表面が先に硬化してしまい、内部を十分に硬化させることができず、また、貯蔵安定性が低下することがある。

【0062】

上記光硬化性樹脂が 1 分子中に光硬化性官能基と熱硬化性官能基とを有する化合物である場合や、上記熱硬化性樹脂を含有する場合、本発明のシール剤は、熱硬化剤を含有していてもよい。上記熱硬化剤を含有することで、上記熱硬化剤は、本発明のシール剤の硬化物の接着性、耐湿性を向上させることができる。

40

【0063】

上記熱硬化剤としては特に限定されないが、固形の有機酸ヒドラジドが好適に用いられる。上記熱硬化剤として固形の有機酸ヒドラジドを用いることで、紫外線等の光を照射することによる本発明のシール剤の硬化性が向上する。この理由は明確ではないが、以下の通りであると考えられる。

すなわち、本発明のシール剤中に含有する固形の有機酸ヒドラジドが、照射された紫外線等の光、及び、上記発光剤から生じた光を本発明のシール剤中で散乱させることで、例え

50

ば、BM等で照射された紫外線が遮蔽された部分にも紫外線が照射され、その結果、本発明のシール剤の硬化性が向上するものと考えられる。

【0064】

上記固形の有機酸ヒドラジドとしては特に限定されず、例えば、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、その他アミキュアVDH、アミキュアUDH（いずれも、味の素ファインテクノ社製）、2MZA-PW（四国化成社製）、ADH（大塚化学社製）等が挙げられる。

【0065】

本発明のシール剤には、上記固形の有機酸ヒドラジド以外の熱硬化剤が含有されていてもよく、例えば、熱硬化剤として、アミン化合物、多価フェノール系化合物、酸無水物等が含有されていてもよい。

10

【0066】

本発明のシール剤が上記熱硬化剤を含有する場合、その含有量としては特に限定されないが、上記光硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は50重量部である。1重量部未満であると、熱硬化剤を含有させる効果がほとんど得られず、50重量部を超えると、本発明のシール剤の粘度が高くなり、ハンドリング性を損ねる場合がある。より好ましい上限は、30重量部である。

【0067】

本発明のシール剤は、更に、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、主にシール剤と液晶表示素子基板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。

20

上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、ガラス基板等との接着性向上効果に優れ、硬化性樹脂と化学結合することにより液晶中への流出を防止するとができることから、例えば、
- 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、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等や、スパーサー基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物からなるもの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く、2種以上を併用してもよい。

【0068】

本発明のシール剤は、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善等の目的にフィラーを含有してもよい。上記フィラーとしては特に限定されず、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、珪藻土、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、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム等の無機フィラーや、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フィラーが挙げられる。

30

【0069】

本発明のシール剤は、更に、必要に応じて、粘度調整の為に反応性希釈剤、チクソ性を調整する揺変剤、パネルギャップ調整の為にポリマービーズ等のスパーサー、3-P-クロロフェニル-1, 1-ジメチル尿素等の硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、その他添加剤等を含有してもよい。

40

【0070】

本発明のシール剤は、ガラス基板を接着し、硬化させたときの接着強度が 150 N/cm^2 以上であることが好ましい。 150 N/cm^2 未満であると、得られる液晶表示素子の強度が不足することがある。

なお、上記接着強度は、例えば、本発明のシール剤を用いて2枚のガラス基板を接着し硬化させた後、2枚のガラス基板を剥離するのに要する引張強度から求めることができる。

【0071】

50

本発明のシール剤は、硬化物の体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 、 100 kHz における誘電率が3以上であることが好ましい。体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 未満であると、本発明のシール剤がイオン性の不純物を含有していることを意味し、本発明のシール剤を用いて製造した液晶表示素子の通電時にイオン性不純物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。また、液晶の誘電率は、通常 // (平行) が10、 (垂直) が3.5程度であることから、誘電率が3未満であると、硬化性樹脂が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。

【0072】

本発明のシール剤を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記光硬化性樹脂、光重合開始剤、発光剤及び必要に応じて配合される添加剤等を、従来公知の方法により混合する方法等が挙げられる。このとき、イオン性の不純物を除去するために層状珪酸塩鉱物等のイオン吸着性固体と接触させてもよい。

10

【0073】

本発明のシール剤は、光重合開始剤を反応させ、光硬化性樹脂を硬化させ得る波長の光を発する発光剤を含有するため、液晶表示素子基板等の上に塗布した本発明のシール剤に、BM等で紫外線等の光が遮蔽される部分が存在していても、光が照射された部分に含まれる発光剤が発光することで、上記BM等で遮蔽された部分に光を照射する新たな光源となる。その結果、本発明のシール剤の紫外線等の光が直接に照射されない部分を上記発光剤から生じた光により硬化させることができる。

20

従って、本発明によると、光が直接照射されない箇所があっても十分に硬化させることができ、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において好適に用いることができる。

【0074】

このような本発明のシール剤に、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。このような上下導通材料を用いれば、紫外線等の光が直接照射されない部分が存在しても、電極間を十分に導電接続することができる。

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。

【0075】

上記導電性微粒子としては特に限定されず、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。

30

【0076】

本発明のシール剤及び/又は本発明の上下導通材料を用いて液晶表示素子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明のシール剤及び/又は本発明の上下導通材料をスクリーン印刷、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。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して硬化させる。本発明のシール剤等が熱硬化性を有する場合には、更に $100 \sim 200$ のオーブン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させ、液晶表示素子を作製する。

40

本発明のシール剤及び/又は本発明の上下導通材料を用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

【0077】

本発明の液晶表示素子は、液晶比抵抗の保持率が10%以上であることが好ましい。10%未満であると、液晶の配向が阻害されて色むらが生じる原因の一つとなることがある。より好ましくは50%以上である。なお、上記液晶比抵抗は、公知の液晶比抵抗測定装置等を使用することにより測定することができ、液晶比抵抗の保持率は、下記式により求めることができる。

50

【 0 0 7 8 】

【 数 1 】

$$\text{液晶比抵抗保持率 (\%)} = \left(\frac{\text{シール剤添加後の使用液晶比抵抗}}{\text{シール剤未添加での使用液晶比抵抗}} \right) \times 100$$

【 0 0 7 9 】

また、本発明の液晶表示素子は、ネマティック - 等方性液体転移点 (N - I 点) 変化が 3 以下であることが好ましい。3 を超えると、液晶の配向が阻害されて色むらが生じる原因の一つとなることがある。なお、上記ネマティック - 等方性液体転移点 (N - I 点) は、公知の熱分析装置等を使用することにより測定することができ、ネマティック - 等方性液体転移点 (N - I 点) 変化は、下記の式により求めることができる。

【 0 0 8 0 】

【 数 2 】

$$N - I \text{ 点変化 } (^{\circ}\text{C}) = \left(\frac{\text{シール剤未添加での液晶の } N - I \text{ 点}}{\text{シール剤添加での液晶の } N - I \text{ 点}} \right)$$

【 発明の効果 】

【 0 0 8 1 】

本発明のシール剤は、光重合開始剤を反応させ、光硬化性樹脂を硬化させ得る波長の光を 20
 発する発光剤を含有するため、液晶表示素子基板等の上に塗布した本発明のシール剤に、
 B M 等で紫外線等の光が遮蔽される部分が存在していても、光が照射された部分に含まれる
 発光剤が発光することで、上記 B M 等で遮蔽された部分に光を照射する新たな光源とな
 る。その結果、本発明のシール剤の紫外線等の光が直接に照射されない部分は、上記発光
 剤から生じた光により硬化されることとなり、滴下工法による液晶表示素子の製造に用い
 た場合であっても、未硬化のシール剤成分が液晶中に溶出して液晶を汚染することがなく、
 液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる。
 従って、本発明によると、光が直接照射されない箇所があっても十分に硬化させることが
 でき、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において、液晶表示素子の高表示品位及び
 高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これら 30
 を用いてなる液晶表示素子を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 8 2 】

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
 されるものではない。

【 0 0 8 3 】

(実施例 1 ~ 1 1、比較例 1 ~ 4)

(シール剤の調製)

下記表 1 に示す所定配合量 (重量部) の各原材料を遊星式攪拌機 (あわとり練太郎: シン
 キー社製) を用いて混合後、更に 3 本ロールを用いて混合させることにより実施例 1 ~ 1 40
 2、比較例 1 ~ 4 に係るシール剤をそれぞれ調製した。

なお、表 1 中、「エベクリル 3 7 0 0」はダイセルサイテック社製、「アロニックス M 3
 1 5」、「O X T - 2 2 1」は東亜合成社製、「エピクロン 8 3 0 S」、「エピクロン N
 7 7 0」は大日本インキ化学社製、「イルガキュア 8 1 9」、「ダロキュア T P O」、「
 イルガキュア 6 5 1」はチバススペシャルティケミカルズ社製、「オプトマー S P 1 7 0
 」は旭電化工業社製、「ウルトラグロ - N P 2 8 1 0 - 0 1」は日亜化学社製、「アミキ
 ュア V D H - J」は味の素ファインテクノ社製、「K B M 4 0 3」は信越化学社製、「S
 O - C 1」はアドマテックス社製である。

【 0 0 8 4 】

(液晶表示素子の作製)

B M 及び透明電極付き基板に、得られたそれぞれのシール剤を長方形の枠を描くようにディスプレイペンサーで塗布した。

続いて液晶（チッソ社製；J C - 5 0 0 4 L A）の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに別の透明電極付き基板（B M 無し）を重ね合わせて、B M 付き基板側からシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で 20 秒照射した。この時、押しつぶされたシール剤の線幅は約 1.2 mm であり、そのうちの 0.3 mm は B M と重なるように描画した。その後液晶アニールを 120℃ 1 時間行い、同時にシール剤を熱硬化させて液晶表示パネルを得た。

【0085】

（評価）

10

（接着強度）

得られた実施例 1～12 及び比較例 1～4 のシール剤 100 重量部に対して平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のポリマービーズ（積水化学工業株式会社製；ミクロパール S P）3 重量部を遊星式攪拌装置によって分散させ均一な液とし、極微量をコーニングガラス 1737（ $20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 1.1 \text{ mm}$ t）の中央部に取り、同型のガラスをその上に重ね合わせてシール剤を押し広げ、紫外線を $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で 60 秒照射した。その後 120℃ 1 h の加熱を行い、接着試験片を得た。この試験片についてテンションゲージを用いて接着強度を測定した（比較単位； N / cm^2 ）。筆禍を表 1 に示す。

【0086】

（UV 照射後パターン下アクリル基等の転化率の測定）

20

コーニングガラス 0.7 mm t の半面をクロム蒸着した基板 10 と前面をクロム蒸着した基板 11 を別途準備した（図 1 参照）。

次に、基板 10 の中央部（クロム蒸着部と非蒸着部との境界）にポリマービーズ入りシール剤を塗布し、基板 11 を貼り合わせてからシール剤 13 を十分に押しつぶし、貼り合わせた基板に基板 10 側から紫外線を $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で 60 秒照射した（図 2 参照）。

その後、カッターを用いて基板 10 及び 11 を破がし、顕微 IR 法によって UV 直接照射部（場所 1）と直接照射部の際から $100 \mu\text{m}$ 離れた点（場所 2）、 $200 \mu\text{m}$ 離れた点（場所 3）、 $300 \mu\text{m}$ 離れた点（場所 4）上のシール剤のスペクトルを測定し、それぞれのスペクトルからシール剤中の官能基の転化率を求めた（図 3 参照）。なお、実施例 1～8 及び比較例 1～2 はアクリル基の転化率を算出し、実施例 9～12 及び比較例 3～4 はエポキシ基の転化率を算出した。この時、アクリル官能基の定量は 810 cm^{-1} 付近のピーク面積を用い、エポキシ官能基の定量は 910 cm^{-1} 付近のピーク面積をリファレンスピーク面積（ $845 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ ）として比較することにより転化率を下記式により算出した。結果を表 1 に示す。

30

【0087】

アクリル基の転化率 = $\{ 1 - (\text{硬化後のアクリル基のピーク面積} / \text{硬化後のリファレンスピーク面積}) / (\text{硬化前のアクリル基のピーク面積} / \text{硬化前のリファレンスピーク面積}) \} \times 100$

【0088】

エポキシ基の転化率 = $\{ 1 - (\text{硬化後のエポキシ基のピーク面積} / \text{硬化後のリファレンスピーク面積}) / (\text{硬化前のエポキシ基のピーク面積} / \text{硬化前のリファレンスピーク面積}) \} \times 100$

40

【0089】

（液晶表示パネル評価（色むら評価））

実施例 1～12 及び比較例 1～4 で得られた液晶表示パネルについて、シール部周辺の液晶に生じる色むらを目視にて観察し、以下の 4 段階で評価を行った。結果を表 1 に示す。

：色むらが全くない

：色むらがほとんどない

：少し色むらがある

×：色むらがかなりある

50

【 0 0 9 0 】

【 表 1 】

	実施例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
エベクリル3700	50	50	50	50	50	50	50	50					50	50		
アロニックスM315	50	50	50	50	50	50	30	10					50	30		
エピクロン830S							20	40	80		80	80		20	80	
エピクロンN770									20	20	20	20			20	20
OXT-221										80						80
イルガキュア819	1			1	1	1	1	1					1	1		
ダロキュアTPO		1														
イルガキュア651			1													
オプトマー-SP170									2	2	2	2			2	2
ジエチルチオキサントン			0.2													
ウルトラグロ-NP2810-01	10	10	10	10	5	20	10	10	10	10	5	20				
アミキュアVDH-J				2			9	18						9		
KBM403	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SO-C1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
接着強度(N/cm ²)	202	221	271	212	205	209	330	359	325	331	312	301	181	349	320	335
場所1 (%)	92	95	95	91	95	95	95	95	88	87	86	88	94	92	87	89
場所2 (%)	91	91	95	95	97	93	91	97	86	84	83	82	45	68	21	19
場所3 (%)	93	97	95	95	92	97	93	91	84	82	82	84	0	2	0	0
場所4 (%)	82	75	60	90	69	85	89	87	75	72	60	78	0	0	0	0
パネル表示ムラ	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	x	x	x	x

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明によれば、光が直接照射されない箇所があっても十分に硬化させることができ、特に滴下工法による液晶表示素子の製造において、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いた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】

【0092】

【図1】実施例及び比較例で作製したシール剤のUV照射後パターン下アクリル基等の転化率の測定の説明図である。

【図2】実施例及び比較例で作製したシール剤のUV照射後パターン下アクリル基等の転化率の測定の説明図である。

【図3】実施例及び比較例で作製したシール剤のUV照射後パターン下アクリル基等の転化率の測定の説明図である。

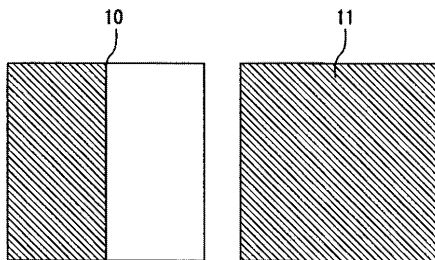
【符号の説明】

【0093】

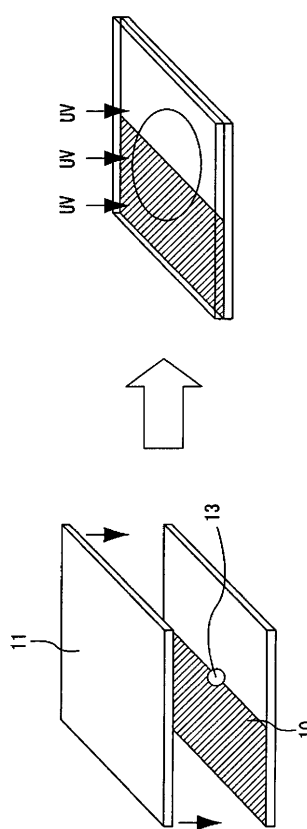
10、11 基板

13 シール剤

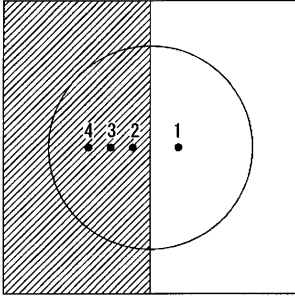
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 拓也
滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内

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

(72)発明者 山口 真史
滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 渡邊 康雄
滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H089 MA04Y MA05 MA06 NA22 NA44 PA16 PA17 TA02 TA13

2H092 GA39 HA16 HA17 NA18 PA04

4H017 AA24 AA25 AA26 AA27 AB01 AB03 AB08 AB15 AB17 AC03

AC07 AC08 AC17 AD06 AE04 AE05

专利名称(译)	用于液晶显示元件的密封胶，垂直传导材料和液晶显示元件		
公开(公告)号	JP2007156184A	公开(公告)日	2007-06-21
申请号	JP2005352544	申请日	2005-12-06
[标]申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
[标]发明人	尾山雄一 大口善之 山本拓也 谷川満 山口真史 渡邊康雄		
发明人	尾山 雄一 大口 善之 山本 拓也 谷川 満 山口 真史 渡邊 康雄		
IPC分类号	G02F1/1339 G02F1/1345 C09K3/10		
FI分类号	G02F1/1339.505 G02F1/1345 C09K3/10.Z C09K3/10.B		
F-TERM分类号	2H089/MA04Y 2H089/MA05 2H089/MA06 2H089/NA22 2H089/NA44 2H089/PA16 2H089/PA17 2H089/TA02 2H089/TA13 2H092/GA39 2H092/HA16 2H092/HA17 2H092/NA18 2H092/PA04 4H017/AA24 4H017/AA25 4H017/AA26 4H017/AA27 4H017/AB01 4H017/AB03 4H017/AB08 4H017/AB15 4H017/AB17 4H017/AC03 4H017/AC07 4H017/AC08 4H017/AC17 4H017/AD06 4H017/AE04 4H017/AE05 2H189/DA72 2H189/EA04Y 2H189/EA05Y 2H189/EA11Y 2H189/FA08 2H189/FA09 2H189/FA22 2H189/FA44 2H189/FA47 2H189/FA51 2H189/FA52 2H189/FA53 2H189/GA43 2H189/HA16 2H189/LA01 2H189/LA15		
代理人(译)	诸田 胜保		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于液晶显示元件的密封剂，该液晶显示元件的液晶显示元件的液晶显示元件的显示质量高，可靠性高，特别是通过分配器方法，因为即使当存在未直接用光照射的密封剂的一部分时，该试剂也可以充分固化，并且提供垂直导电材料和使用这些材料的液晶显示元件。解决方案：用于液晶显示元件的密封剂包含光固化树脂，光聚合引发剂和发射荧光或发磷光的发光剂，所述发光剂可以通过光的刺激从上述光聚合引发剂产生自由基。Z

				特開2007- (P2007- (43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)			
(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参			
G02 F 1/1339 (2006.01)		G02 F 1/1339 505		2H089			
G02 F 1/1345 (2006.01)		G02 F 1/1345		2H092			
C09 K 3/10 (2006.01)		C09 K 3/10 Z		4H017			
		C09 K 3/10 B					
				審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全)			
(21) 出願番号 特願2005-352544 (P2005-352544)		(71) 出願人 000002174					
(22) 出願日 平成17年12月6日 (2005.12.6)		株式会社 000002174 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番 100086586 弁理士 安富 康男 100119529 弁理士 諸田 勝保 尾山 雄一 滋賀県甲賀市水口町泉1259番 工業株式会社内 大口 善之 滋賀県甲賀市水口町泉1259番 工業株式会社内					