

(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  
2024年12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/247802 A1

- (51) 国際特許分類:  
G02F 1/1339 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018606
- (22) 国際出願日: 2024年5月21日(21.05.2024)
- (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 2023-091771 2023年6月2日(02.06.2023) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 啓太 (SUZUKI, Keita); 〒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: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶表示素子用シール剤

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a sealing agent for a liquid crystal display element which exhibits excellent transparency, adhesiveness, and moisture barrier properties. The present invention provides a sealing agent for a liquid crystal display element, the sealing agent containing a curable resin, an inorganic filler, a photoinitiator, and a heat curing agent. The sealing agent for a liquid crystal display element exhibits a haze of 60% or less in a cured material with a thickness of 100  $\mu\text{m}$ , and a moisture permeability of 90  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$  or less in cured material with a thickness of 300  $\mu\text{m}$ , which is measured in accordance with JIS Z 0208, under conditions of 80°C and 90%RH.

(57) 要約: 本発明は、透明性、接着性、及び、透湿防止性に優れ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。本発明は、硬化性樹脂、無機充填剤、光重合開始剤、及び、熱硬化剤を含有する液晶表示素子用シール剤であって、前記液晶表示素子用シール剤は、厚さ100 $\mu\text{m}$ の硬化物のヘイズが60%以下であり、かつ、JIS Z 0208に準拠して測定される、厚さ300 $\mu\text{m}$ の硬化物の80°C、90%RHの環境下における透湿度が90 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下である液晶表示素子用シール剤である。



WO 2024/247802 A1

## 明 細 書

発明の名称：液晶表示素子用シール剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子用シール剤に関する。

### 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枚の電極付き透明基板の一方に、ディスペンスにより枠状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤が未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下し、すぐに他方の透明基板を貼り合わせ、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、液晶アニール時に加熱して本硬化を行い、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、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。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-133794号公報

特許文献2：国際公開第02/092718号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、透明性を有するディスプレイの開発が進んでおり、それに伴って透明性に優れる液晶表示素子用シール剤が求められている。液晶表示素子用シール剤には、通常、接着性や透湿防止性を向上させるためにタルク等の無機充填剤が配合されている。このような無機充填剤を含有するシール剤は、該無

機充填剤が光を散乱させることにより白く濁って見えるため、透明性に劣るものであった。一方、透明性を向上させるために無機充填剤の含有量を削減した場合、シール剤の基板に対する接着性や透湿防止性が悪化する恐れがあり、従来のシール剤では、透明性、接着性、及び、透湿防止性の全てに優れるものとするのが困難であった。

[0005] 本発明は、透明性、接着性、及び、透湿防止性に優れ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

[0006] 本開示1は、硬化性樹脂、無機充填剤、光重合開始剤、及び、熱硬化剤を含有する液晶表示素子用シール剤であって、上記液晶表示素子用シール剤は、厚さ100 $\mu$ mの硬化物のヘイズが60%以下であり、かつ、JIS Z 0208に準拠して測定される、厚さ300 $\mu$ mの硬化物の80 $^{\circ}$ C、90%RHの環境下における透湿度が90g/m<sup>2</sup>・24hr以下である液晶表示素子用シール剤である。

本開示2は、上記液晶表示素子用シール剤の硬化物の25 $^{\circ}$ Cにおけるガラスに対する接着力が2.0kgf/cm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、上記無機充填剤は、屈折率が1.50以上1.60以下であり、上記硬化性樹脂の硬化物と上記無機充填剤の屈折率との差が0.08以下である本開示1又は2の液晶表示素子用シール剤である。

本開示4は、上記無機充填剤は、シリカ・チタニア複合酸化物である本開示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、上記無機充填剤は、M値が20以上である本開示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、前記熱硬化剤は、25 $^{\circ}$ Cで液状であるイミダゾール誘導体を含む請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示素子用シール剤である。

以下に本発明を詳述する。

[0007] 本発明者は、厚さ100 $\mu$ mの硬化物のヘイズ、及び、厚さ300 $\mu$ mの硬

化物の80℃、90%RHの環境下における透湿度をそれぞれ調整することにより、透明性、接着性、及び、透湿防止性に優れる液晶表示素子用シール剤を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、厚さ100 $\mu$ mの硬化物のヘイズが60%以下である。上記硬化物のヘイズが60%以下であることにより、得られる液晶表示素子が光学特性に優れるものとなる。上記硬化物のヘイズの好ましい上限は40%である。

また、上記硬化物のヘイズの好ましい下限は特にはないが、実質的な下限は1%である。

なお、上記硬化物のヘイズは、例えば、AUTOMATIC HAZE METER MODEL TC-111 DPK（東京電色社製）等の分光計を用いて測定することができる。また、上記ヘイズの測定に用いる硬化物としては、シール剤に対して、UV照射機を用いて、波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、340nmカットフィルターを介して30秒照射した後に120℃で60分加熱することにより得られる厚さ100 $\mu$ mの硬化物が用いられる。上記UV照射機としては、例えば、MB1500T-3（セン特殊光源社製）等を用いることができる。

[0009] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、JIS Z 0208に準拠して測定される、厚さ300 $\mu$ mの硬化物の80℃、90%RHの環境下における透湿度が90g/m<sup>2</sup>・24hr以下である。上記透湿度が90g/m<sup>2</sup>・24hr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優れるものとなる。上記透湿度の好ましい上限は85g/m<sup>2</sup>・24hrである。

また、上記透湿度の好ましい下限は特にはないが、実質的な下限は10g/m<sup>2</sup>・24hrである。

なお、上記透湿度を測定する硬化物としては、シール剤に対して、UV照射機を用いて、波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、340nmカットフィルターを介して30秒照射した後に120℃で60分加熱することにより得られる厚さ300 $\mu$ mの硬化物が用いられる。上記UV照射機

としては、例えば、MB1500T-3（セン特殊光源社製）等を用いることができる。

[0010] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化物の25℃におけるガラスに対する接着力の好ましい下限が2.0kgf/cmである。上記ガラスに対する接着力が2.0kgf/cm以上であることにより、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。

また、上記ガラスに対する接着力の好ましい上限は特にはないが、実質的な上限は10.0kgf/cmである。

なお、上記ガラスに対する接着力は、以下の方法により測定することができる。

即ち、2枚のガラス基板のうち的一方に、シール剤を、基板貼り合わせ時の直径が3mmとなるように点打ちする。シール剤を点打ちしたガラス基板ともう一方のガラス基板とをシール剤を介して十字状に貼り合わせる。その後、UV照射機を用いて、波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、340nmカットフィルターを介して30秒照射した後に120℃で60分加熱することによりシール剤を硬化させ、試験片を得る。得られた試験片について、25℃の環境下で、上下に配したチャックにて5mm/secの条件で引張試験を行うことにより、ガラスに対する接着力を測定することができる。上記UV照射機としては、例えば、MB1500T-3（セン特殊光源社製）等を用いることができる。

[0011] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、無機充填剤を含有する。

上記無機充填剤は、屈折率が1.50以上1.60以下であり、後述する硬化性樹脂の硬化物の屈折率と上記無機充填剤の屈折率との屈折率の絶対差が0.08以下であることが好ましい。上記無機充填剤の屈折率が1.50以上1.60以下であり、後述する硬化性樹脂の硬化物の屈折率と上記無機充填剤の屈折率との絶対差が0.08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透明性に優れるものとなる。

上記無機充填剤の屈折率のより好ましい下限は1.54であり、より好まし

い上限は1.58である。

また、後述する硬化性樹脂の硬化物の屈折率と上記無機充填剤の屈折率との絶対差のより好ましい上限は0.06、更に好ましい上限は0.04である。後述する硬化性樹脂の硬化物の屈折率と上記無機充填剤の屈折率との絶対差は小さいほど好ましく、0であることが最も好ましい。

なお、本明細書において上記屈折率は、25℃において、アッペ屈折率計を用いて測定されるナトリウムD線に対する屈折率を意味する。上記アッペ屈折率計としては、例えば、ユニバーサルアッペ屈折率計ER-7MW（ERMA社製）等が挙げられる。

また、上記屈折率を測定する硬化性樹脂の硬化物は、例えば、以下の方法で得ることができる。

即ち、まず、硬化性樹脂に対して、光重合開始剤、及び、熱硬化剤を混合し硬化性樹脂組成物を得る。得られた硬化性樹脂組成物に対して、UV照射機を用いて、波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、340nmカットフィルターを介して30秒照射した後に120℃で60分加熱することにより、上記屈折率の測定に用いる硬化物を得ることができる。上記UV照射機としては、例えば、MB1500T-3（セン特殊光源社製）等を用いることができる。

[0012] 上記無機充填剤としては、例えば、シリカ・チタニア複合酸化物、タルク粒子等が挙げられる。なかでも、シリカ・チタニア複合酸化物が好ましい。上記シリカ・チタニア複合酸化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、透明性、接着性、及び、透湿防止性により優れるものとなる。

[0013] 上記無機充填剤は、表面処理されていることが好ましく、疎水性基を表面に有することがより好ましい。上記無機充填剤が疎水性基を表面に有することにより、得られる液晶表示素子用シール剤の配向膜接着性がより優れるものとなる。

[0014] 上記無機充填剤が表面に疎水性基を有する場合の該疎水性基としては、例え

ば、炭素数1～20のアルキル基、エポキシ基、アミノ基、アルコキシル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、スルフィド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基、ピリジル基、スチリル基等が挙げられる。なかでも、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。なお、本明細書において上記「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

[0015] 上記疎水性基を表面に有する無機充填剤は、表面未処理の無機充填剤(基材粒子)を表面処理剤により表面処理する方法により得ることができる。

[0016] 上記基材粒子の表面処理に用いる表面処理剤としては、例えば、シラザン化合物、シロキサン化合物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤、各種アルミニウム系カップリング剤、酸無水物、高級脂肪酸、イソシアネート化合物、酸クロライド化合物、リン酸エステル系化合物、アルデヒド化合物等が挙げられる。なかでも、得られる液晶表示素子用シール剤の配向膜接着性を向上させる効果に優れることから、シランカップリング剤が好ましい。

[0017] 上記表面処理剤として用いるシランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル

トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシ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-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0018] 上記基材粒子を表面処理する方法としては、例えば、アルコール、トルエン等の有機溶媒中に上記表面処理剤を溶解させ、得られた溶液中に上記基材粒子を分散させて反応させる方法等が挙げられる。

[0019] 上記無機充填剤の平均一次粒子径の好ましい上限は $0.5\ \mu\text{m}$ である。上記無機充填剤の平均一次粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることにより、光の散乱が抑制され透明性により優れるものとなり、得られる液晶表示素子用シール剤が透明性により優れるものとなる。上記無機充填剤の平均一次粒子径のより好ましい上限は $0.4\ \mu\text{m}$ である。

また、塗布性等の観点から、上記無機充填剤の平均一次粒子径の好ましい下限は $0.01\ \mu\text{m}$ 、より好ましい下限は $0.05\ \mu\text{m}$ である。

なお、本明細書において上記平均一次粒子径は、SEM-EDX測定装置を用いて測定した300個の粒子の長径の平均値を意味する。上記SEM-EDX測定装置としては、例えば、S-4800（日立ハイテクノロジーズ社製）等が挙げられる。

[0020] 上記無機充填剤は、M値の好ましい下限が20である。上記無機充填剤のM値が20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配向膜

に対する接着性により優れるものとなる。上記無機充填剤のM値のより好ましい下限は22、更に好ましい下限は23である。

上記無機充填剤のM値の上限は特に限定されず、理論的には99.9であるが、好ましい上限は70、より好ましい上限は50、更に好ましい上限は35である。上記無機充填剤のM値が50を超えると、無機充填剤を配合したシール剤の粘度やチクソトロピックインデックスが高くなって塗布が困難となることがあり、上記無機充填剤のM値が70を超えると、表面処理の際に無機充填剤の凝集が発生することがある。

なお、本明細書において上記M値は、粒子粉体表面の疎水性を表現する値であり、水とメタノールの混合液の混合比率を変化させた際（メタノール比率を増やしていった際）に、粒子粉体が混合液に濡れ始める時のメタノールの体積百分率の値である。具体的には、容量300mLのビーカー中に50mLの水を入れ、更に無機充填剤0.2gを添加し、23℃の条件下においてマグネチックスターラーで攪拌しながらビュレットからメタノールを無機充填剤が懸濁するまで滴下する。無機充填剤が溶液中に懸濁された時点を終点として、終点におけるビーカー中の液体混合物のメタノール体積百分率の値として求めることができる。測定値は無機充填剤の量や温度によって変わるため、本明細書においては上記測定条件の下での値を上記M値として適用する。

[0021] 後述する硬化性樹脂100質量部に対する上記無機充填剤の含有量の好ましい下限は6質量部である。上記無機充填剤の含有量が6質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接着性及び透湿防止性により優れるものとなる。上記無機充填剤の含有量のより好ましい下限は9質量部である。

また、透明性をより向上させる観点から、上記無機充填剤の含有量の好ましい上限は30質量部、より好ましい上限は20質量部であり、更により好ましい上限は15質量部である。

[0022] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、本発明の目的を阻害しない範囲におい

て、有機充填剤を含有してもよい。

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。なお、本明細書において上記「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。

[0023] 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。

上記硬化性樹脂としては、(メタ)アクリル化合物及びエポキシ化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、(メタ)アクリル化合物及びエポキシ化合物を含有することがより好ましい。

[0024] 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。

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。

[0025] 上記(メタ)アクリル酸エステル化合物のうち単官能のものとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)

アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ビスシクロペンテニル（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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 上記エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られるもの等が挙げられる。

[0029] 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。

[0030] 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。

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。

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、JER YX-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、EPICLON HP4032、EPICLON 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化合物のうち市販されているものとしては、例えば、EPICLON 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化合物のうち市販されているものとしては、例えば、EPICLON N-670-EXP-S（DIC社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化合物のうち市販されているものとしては、例えば、EPICLON 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化合物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化合物のうち市販されてい

るものとしては、例えば、ESN-165S（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、JER630（三菱ケミカル社製）、EPICLON 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化合物のうち市販されているものとしては、例えば、ZX-1542（日鉄ケミカル&マテリアル社製）、EPICLON 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化合物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。

上記グリシジルエステル化合物のうち市販されているものとしては、例えば、デナコールEX-147（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記エポキシ化合物のうちその他に市販されているものとしては、例えば、YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR（いずれも日鉄ケミカル&マテリアル社製）、XAC4151（旭化成社製）、JER1031、JER1032（いずれも三菱ケミカル社製）、EXA-7120（DIC社製）、TEPIC（日産化学社製）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、EBE

CRYL 3703、EBECRYL 3708、EBECRYL 3800、EBECRYL 6040、EBECRYL RDX63182等が挙げられる。

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。

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、1,6,1

1-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

[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。

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、EBECRYL210、EBECRYL220、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL1290、EBECRYL2220、EBECRYL4827、EBECRYL4842、EBECRYL4858、EBECRYL5129、EBECRYL6700、EBECRYL8402、EBECRYL8803、EBECRYL8804、EBECRYL8807、EBECRYL9260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] 上記エポキシ化合物としては、例えば、上述したエポキシ（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化合物等が挙げられる。

なお、本明細書において上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物とは

、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、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する。

[0038] 上記硬化性樹脂として上記（メタ）アクリル化合物と上記エポキシ化合物とを含有する場合、又は、上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ化合物を含有する場合、上記硬化性樹脂中の（メタ）アクリロイル基とエポキシ基との合計中における（メタ）アクリロイル基の比率を30モル%以上95モル%以下になるようにすることが好ましい。上記（メタ）アクリロイル基の比率がこの範囲であることにより、液晶汚染の発生を抑制しつつ、得られる液晶表示素子用シール剤が接着性により優れるものとなる。

[0039] 上記硬化性樹脂は、得られる液晶表示素子用シール剤を低液晶汚染性により優れるものとする観点から、 $-OH$ 基、 $-NH-$ 基、 $-NH_2$ 基等の水素結合性のユニットを有するものが好ましい。

[0040] 上記硬化性樹脂は、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。

[0041] 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。

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

ロパンー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-ジメチルチオキサテン-9-オン等が挙げられる。

[0042] 上記光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0.01質量部、好ましい上限が10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。

[0043] 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(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。

[0044] 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1000、好ましい上限は30万である。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。

[0045] 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、VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001(いずれも富士フィルム和光純薬社製)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-65、V-501(いずれも富士フィルム和光純薬社製)等が挙げられる。

[0046] 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、ヒ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。

[0047] 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。

[0048] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、更に、熱硬化剤を含有する。

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、接着性と透湿性を両立させる観点から有機酸ヒドラジド、イミダゾール誘導体が好適に用いられる。

また、上記熱硬化剤は、透明性と透湿性を両立させる観点から25℃で液状であることが好ましく、25℃で液状であるイミダゾール誘導体がより好適に用いられる。25℃で液状の熱硬化剤を用いることで均一な硬化が可能となり硬化ムラが低減することから、得られる液晶表示素子用シール剤の硬化物の透明性が向上すると考えられる。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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、得られる液晶表示素子用シール剤が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。

[0053] 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。

[0054] 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、硬化性樹脂と、無機充填剤と、光重合開始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本ロール等が挙げられる。

[0055] 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。

[0056] 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薄膜等の電極を有する2枚の透明基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により塗布して枠状のシールパターンを形成する工程を行う。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。

### 発明の効果

[0057] 本発明によれば、透明性、接着性、及び、透湿防止性に優れ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

[0058] 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。

[0059] （ビスフェノールA型エポキシメタクリレートの合成）

ビスフェノールA型エポキシ化合物（DIC社製、「EPICLON EXA-850CRP」）173gをトルエン500mLに溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン0.1gを加え、均一な溶液とした。得られた溶液にメタクリル酸84gを還流攪拌下で2時間かけて滴下した後、更に還流攪拌を8時間行った。次に、トルエンを除去することによって、全てのエポキシ基をメタクリロイル基に変成したビスフェノールA型エポキシメタクリレートを得た。

[0060] （柔軟骨格含有ビスフェノールA型エポキシアクリレートの合成）

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質量部とを入れ、重合禁止剤としてヒドロキノン0.3質量部を加え、マントルヒーターで90℃に加熱して5時間攪拌した。得られた生成物に無水フタル酸148質量部を加えて更に5時間攪拌した。続き

て、ビスフェノールAジグリシジルエーテル170質量部を加え、90℃で5時間攪拌することで柔軟骨格含有ビスフェノールA型エポキシアクリレートを得た。

[0061] (部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ化合物の合成)

ビスフェノールE型エポキシ化合物(三井化学社製、「R-710」)173gをトルエン500mLに溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン0.1gを加え、均一な溶液とした。得られた溶液にアクリル酸52.5gを還流攪拌下で2時間かけて滴下した後、更に還流攪拌を6時間行った。次に、トルエンを除去することによって、75mol%のエポキシ基がアクリル酸と反応した部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ化合物を得た。なお、エポキシ基の変性率は、得られた化合物を塩酸-ジオキサン溶液に溶解させた後、エポキシ基によって消費された塩酸量を、KOHを用いて滴定する方法によって測定した。

[0062] (シリカ・チタニア複合酸化物Aの合成)

水9.0gとテトラエチルシリケート208gとをメタノール1.2Lに溶かした。得られた溶液を、室温で約2時間攪拌ながら加水分解した後、テトラブチルチタネート90.0gをイソプロパノール1.0Lに溶かした溶液に攪拌しながら添加して、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を調製した。次に、攪拌機付き内容積10Lのガラス製反応器にメタノール2.5Lを満たし、500gのアンモニア水溶液(濃度25質量%)を加えてアンモニア性メタノール溶液を調製した。得られたアンモニア性メタノール溶液に、先に調製したテトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を、反応容器の温度を20℃に保ちながら約2時間かけて添加した。添加開始後数分間で反応溶液は乳白色になった。添加終了後、更に1時間攪拌を続け、乳白色の反応液からエバポレーターで溶液を取り除き、更に80℃で減圧乾燥することにより乳白色の粉体(シリカ・チタニア複合酸化物A)を得た。

得られたシリカ・チタニア複合酸化物Aについて、25℃において、アッベ

屈折率計（E R M A社製、「ユニバーサルアッペ屈折率計E R - 7 M W」）と紫外可視分光光度計（島津製作所社製、「U V - 3 1 0 1 P C」）を用いた液浸法によってナトリウムD線に対する屈折率を測定したところ、屈折率は1.60であった。

また、得られたシリカ・チタニア複合酸化物Aについて、SEM-EDX測定装置（日立ハイテクノロジーズ社製、「S-4800」）を用いて測定した平均一次粒子径は0.3  $\mu\text{m}$ であった。更に、得られたシリカ・チタニア複合酸化物Aについて、容量300 mLのビーカー中に50 mLの水を入れ、更に無機充填剤0.2 gを添加し、23°Cの条件下においてマグネチックスターラーで攪拌しながらビュレットからメタノールを無機充填剤が懸濁するまで滴下した。無機充填剤が溶液中に懸濁された時点を終点として、終点におけるビーカー中の液体混合物のメタノール体積百分率として測定したM値は0であった。

[0063]（シリカ・チタニア複合酸化物Bの合成）

水7.2 gとテトラエチルシリケート208 gとをメタノール1.2 Lに溶かした。得られた溶液を、室温で約2時間攪拌ながら加水分解した後、テトラブチルチタネート72.0 gをイソプロパノール1.0 Lに溶かした溶液に攪拌しながら添加して、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を調製した。次に、攪拌機付き内容積10 Lのガラス製反応器にメタノール2.5 Lを満たし、500 gのアンモニア水溶液（濃度25質量%）を加えてアンモニア性メタノール溶液を調製した。得られたアンモニア性メタノール溶液に、先に調製したテトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を、反応容器の温度を20°Cに保ちながら約2時間かけて添加した。添加開始後数分間で反応溶液は乳白色になった。添加終了後、更に1時間攪拌を続け、乳白色の反応液からエバポレーターで溶液を取り除き、更に80°Cで減圧乾燥することにより乳白色の粉体（シリカ・チタニア複合酸化物B）を得た。

得られたシリカ・チタニア複合酸化物Bについて、25°Cにおいて、アッペ

屈折率計（ERMA社製、「ユニバーサルアッペ屈折率計ER-7MW」）と紫外可視分光光度計（島津製作所社製、「UV-3101PC」）を用いた液浸法によってナトリウムD線に対する屈折率を測定したところ、屈折率は1.56であった。

また、得られたシリカ・チタニア複合酸化物Bについて、SEM-EDX測定装置（日立ハイテクノロジーズ社製、「S-4800」）を用いて測定した平均一次粒子径は0.3 $\mu$ mであった。更に、得られたシリカ・チタニア複合酸化物Bについて、上記シリカ・チタニア複合酸化物Aと同様の方法により測定したM値は0であった。

[0064]（シリカ・チタニア複合酸化物Cの合成）

水5.4gとテトラエチルシリケート208gとをメタノール1.2Lに溶かした。得られた溶液を、室温で約2時間攪拌ながら加水分解した後、テトラブチルチタネート36.0gをイソプロパノール1.0Lに溶かした溶液に攪拌しながら添加して、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を調製した。次に、攪拌機付き内容積10Lのガラス製反応器にメタノール2.5Lを満たし、500gのアンモニア水溶液（濃度25質量%）を加えてアンモニア性メタノール溶液を調製した。得られたアンモニア性メタノール溶液に、先に調製したテトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を、反応容器の温度を20℃に保ちながら約2時間かけて添加した。添加開始後数分間で反応溶液は乳白色になった。添加終了後、更に1時間攪拌を続け、乳白色の反応液からエバポレーターで溶液を取り除き、更に80℃で減圧乾燥することにより乳白色の粉体（シリカ・チタニア複合酸化物C）を得た。

得られたシリカ・チタニア複合酸化物Cについて、25℃において、アッペ屈折率計（ERMA社製、「ユニバーサルアッペ屈折率計ER-7MW」）と紫外可視分光光度計（島津製作所社製、「UV-3101PC」）を用いた液浸法によってナトリウムD線に対する屈折率を測定したところ、屈折率は1.50であった。

また、得られたシリカ・チタニア複合酸化物Cについて、SEM-EDX測定装置（日立ハイテクノロジーズ社製、「S-4800」）を用いて測定した平均一次粒子径は0.3  $\mu\text{m}$ であった。更に、得られたシリカ・チタニア複合酸化物Cについて、上記シリカ・チタニア複合酸化物Aと同様の方法により測定したM値は0であった。

[0065]（表面処理シリカ・チタニア複合酸化物Dの合成）

水7.2 gとテトラエチルシリケート208 gとをメタノール1.2 Lに溶かした。得られた溶液を、室温で約2時間攪拌ながら加水分解した後、テトラブチルチタネート72.0 gをイソプロパノール1.0 Lに溶かした溶液に攪拌しながら添加して、テトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を調製した。次に、攪拌機付き内容積10 Lのガラス製反応器にメタノール2.5 Lを満たし、500 gのアンモニア水溶液（濃度25質量%）を加えてアンモニア性メタノール溶液を調製した。得られたアンモニア性メタノール溶液に、先に調製したテトラエチルシリケートの加水分解物とテトラブチルチタネートとの混合溶液を、反応容器の温度を20°Cに保ちながら約2時間かけて添加した。添加開始後数分間で反応溶液は乳白色になった。添加終了後、更に1時間攪拌を続け、乳白色の反応液からエバポレーターで溶液を取り除き、更に80°Cで減圧乾燥することにより乳白色の粉体（シリカ・チタニア複合酸化物）を得た。

得られたシリカ・チタニア複合酸化物10質量部を、メチルトリエトキシシラン5質量部を溶解したエタノール溶液100質量部に分散させ、エタノールの還流下で1時間反応させることにより、疎水性基としてメチル基を表面に有する表面処理シリカ・チタニア複合酸化物Dを得た。

得られた表面処理シリカ・チタニア複合酸化物Dについて、25°Cにおいて、アッペ屈折率計（ERMA社製、「ユニバーサルアッペ屈折率計ER-7MW」）と紫外可視分光光度計（島津製作所社製、「UV-3101PC」）を用いた液浸法によってナトリウムD線に対する屈折率を測定したところ、屈折率は1.56であった。

また、得られた表面処理シリカ・チタニア複合酸化物Dについて、SEM-EDX測定装置（日立ハイテクノロジーズ社製、「S-4800」）を用いて測定した平均一次粒子径は $0.3\ \mu\text{m}$ であった。更に、得られた表面処理シリカ・チタニア複合酸化物Dについて、上記シリカ・チタニア複合酸化物Aと同様の方法により測定したM値は31であった。

[0066]（実施例1～10及び比較例1～4）

表1に記載された配合比に従い、各材料を遊星式攪拌機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1～10及び比較例1～4の液晶表示素子用シール剤を調製した。遊星式攪拌機としては、あわとり練太郎（シンキー社製）を用いた。

[0067]（ヘイズの測定）

得られた各液晶表示素子用シール剤をガラス基板上に塗布した後、UV照射機を用いて、波長 $365\ \text{nm}$ 、照度 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を、 $340\ \text{nm}$ カットフィルターを介して30秒照射した後に $120^\circ\text{C}$ で60分加熱することにより、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の硬化物を得た。得られた硬化物について、分光計を用いてヘイズの測定を行った。上記UV照射機としては、MB1500T-3（セン特殊光源社製）を用い、上記分光計としては、AUTOMATIC HAZE METER MODEL TC-III DPK（東京電色社製）を用いた。結果を表1に示した。

[0068]（透湿度の測定）

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、塗布したシール剤にUV照射機を用いて、波長 $365\ \text{nm}$ 、照度 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を、 $340\ \text{nm}$ カットフィルターを介して30秒照射した後に $120^\circ\text{C}$ で60分加熱することによって硬化物（厚さ $300\ \mu\text{m}$ ）を得た。上記UV照射機としては、MB1500T-3（セン特殊光源社製）を用いた。JIS Z 0208の防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、得られた硬化物を取り付け、 $80^\circ\text{C}$ 、 $90\% \text{RH}$ の恒温恒湿オーブンに投入し

て透湿度を測定した。結果を表1に示した。

[0069] (ガラスに対する接着力の測定)

2枚のガラス基板のうち的一方に、得られた各液晶表示素子用シール剤を、基板貼り合わせ時の直径が3mmとなるように点打ちした。シール剤を点打ちしたガラス基板ともう一方のガラス基板とをシール剤を介して十字状に貼り合わせた。その後、UV照射機を用いて、波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、340nmカットフィルターを介して30秒照射した後に120℃で60分加熱することによりシール剤を硬化させ、試験片を得た。上記UV照射機としては、MB1500T-3(セン特殊光源社製)を用いた。得られた試験片について、25℃の環境下で、上下に配したチャックにて5mm/secの条件で引張試験を行うことにより、ガラスに対する接着力を測定した。結果を表1に示した。

[0070] (配向膜に対する接着力の測定)

上記「(ガラスに対する接着力の測定)」で用いたガラス基板と同様のガラス基板にイミド樹脂(日産化学社製)をスピコートで塗布し、80℃でプリベイクした後、230℃で焼成して配向膜を有する基板を作製した。得られた基板を用いて上記「(ガラスに対する接着力の測定)」と同様にして試験片を作製した。得られた試験片について、25℃の環境下で、上下に配したチャックにて5mm/secの条件で引張試験を行うことにより、配向膜に対する接着力を測定した。結果を表1に示した。

[0071] (硬化性樹脂の硬化物の屈折率の測定)

得られた各液晶表示素子用シール剤に含まれるものと同じ硬化性樹脂100質量部に対して、光重合開始剤として1-(4-(フェニルチオ)フェニル)-1,2-オクタジオン2-(O-ベンゾイルオキシム)1.3質量部、及び、熱硬化剤としてマロン酸ジヒドラジド4質量部を混合し、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物に対して、UV照射機を用いて、波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を、340nmカットフィルターを介して30秒照射した後に120℃で60分加熱することにより

、硬化物を得た。上記UV照射機としては、MB1500T-3（セン特殊光源社製）を用いた。得られた硬化物について、25℃において、アッペ屈折率計（ERMA社製、「ユニバーサルアッペ屈折率計ER-7MW」）にてナトリウムD線に対する屈折率を測定した。結果を表1に示した。

[0072] <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に示した。

[0073] （透明性）

上記「（ヘイズの測定）」にて測定されたヘイズが40%以下であった場合を「◎」、40%を超え60%以下であった場合を「○」、60%を超えた場合を「×」として透明性を評価した。

[0074] （接着性）

上記「（ガラスに対する接着力の測定）」にて測定された接着力が2.3kgf/cm以上であった場合を「◎」、2.0kgf/cm以上2.3kgf/cm未満であった場合を「○」、2.0kgf/cm未満であった場合を「×」としてガラスに対する接着性を評価した。

上記「（配向膜に対する接着力の測定）」にて測定された接着力が1.5kgf/cm以上であった場合を「◎」、1.0kgf/cm以上1.5kgf/cm未満であった場合を「○」、1.0kgf/cm未満であった場合を「×」として配向膜に対する接着性を評価した。

[0075] （透湿防止性）

上記「（透湿度の測定）」にて測定された透湿度が80g/m<sup>2</sup>・24hr以下であった場合を「◎」、80g/m<sup>2</sup>・24hrを超え85g/m<sup>2</sup>・24hr以下であった場合を「○」、85g/m<sup>2</sup>・24hrを超え90g/m<sup>2</sup>・24hr以下であった場合を「△」、90g/m<sup>2</sup>・24hrを超えた場合を「×」として透湿防止性を評価した。

[0076]

[表1]

組成 (質量部)	実施例										比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4		
硬化性樹脂	ビスフェノールA型エポキシメタクリレート	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	柔軟骨格含有ビスフェノールA型エポキシアクリレート	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	部分アクリル変性ビスフェノールE型エポキシ化合物	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	ビスフェノールF型エポキシ化合物 (DIC社製、「EPICLON EXA-830CRP」)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	1-(4-(フェニルチオ)フェニル)-1,2-オクタジエン2-(O-ペンソイルオキシム) (BASF社製、「IRGACURE OXE-01」)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
	光重合開始剤	マロン酸ジヒドライド (日本フアインケム社製、「MDH」)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		イミダゾール誘導体 (T&K TOKA社製、「フジキュア-7000」, 25°Cで液状)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	熱硬化剤	シリカ・チタニア複合酸化物A (屈折率1.60, 平均一次粒子径0.3μm M値:0)	3	6	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		シリカ・チタニア複合酸化物B (屈折率1.56, 平均一次粒子径0.3μm M値:0)	-	-	-	6	9	15	-	-	-	6	-	-	-	-
		シリカ・チタニア複合酸化物C (屈折率1.50, 平均一次粒子径0.3μm M値:0)	-	-	-	-	-	-	6	9	-	-	-	-	-	-
表面処理シリカ・チタニア複合酸化物D (屈折率1.56, 平均一次粒子径0.3μm M値:31)		-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	
シリカ (トクヤマ社製、「サンシール SP-04」, 屈折率1.46, 平均一次粒子径0.4μm)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	
シリカ (トクヤマ社製、「サンシール SP-07」, 屈折率1.46, 平均一次粒子径0.7μm)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	6	
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 (チソン社製、「サイラエース S510」)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	厚さ100μmの硬化物のヘイズ(%)	48.3	52.7	57.3	49.5	53.6	59.5	53.9	57.5	49.8	28.7	65.4	37.5	96.0	95.7	
厚さ300μmの硬化物の80°C, 90%RHの環境下における透過度(g/m <sup>2</sup> ・24hr)	硬化物の25°Cにおける接着力(kgf/cm)	88	85	80	84	79	76	85	80	84	87	90	95	84	85	
	硬化物の25°Cにおける配向膜に対する接着力(kgf/cm)	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.3	2.0	2.0	1.8	2.2	2.2	
評価	硬化物の25°Cにおける配向膜に対する接着力(kgf/cm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.7	1.0	0.9	1.1	1.1	
	硬化性樹脂の硬化物の屈折率	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	
	硬化性樹脂の硬化物と無機充填剤の屈折率との絶対差	0.03	0.04	0.04	0	0	0	0.06	0.06	0	0	0.10	-	0.10	0.10	
	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
ガラスに対する接着性	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	○	○	○	○	
配向膜に対する接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
透過防止性	△	○	⊗	○	⊗	⊗	○	⊗	○	△	△	△	△	○	○	

産業上の利用可能性

[0077] 本発明によれば、透明性、接着性、及び、透湿防止性に優れる液晶表示素子用シール剤を提供することができる。

### 請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂、無機充填剤、光重合開始剤、及び、熱硬化剤を含有する液晶表示素子用シール剤であって、  
前記液晶表示素子用シール剤は、厚さ100 $\mu$ mの硬化物のヘイズが60%以下であり、かつ、JIS Z 0208に準拠して測定される、厚さ300 $\mu$ mの硬化物の80 $^{\circ}$ C、90%RHの環境下における透湿度が90g/m<sup>2</sup>・24hr以下であることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。
- [請求項2] 前記液晶表示素子用シール剤の硬化物の25 $^{\circ}$ Cにおけるガラスに対する接着力が2.0kgf/cm以上である請求項1記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項3] 前記無機充填剤は、屈折率が1.50以上1.60以下であり、前記硬化性樹脂の硬化物と前記無機充填剤の屈折率との差が0.08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4] 前記無機充填剤は、シリカ・チタニア複合酸化物である請求項1、2又は3記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項5] 前記無機充填剤は、M値が20以上である請求項1、2、3又は4記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項6] 前記熱硬化剤は、25 $^{\circ}$ Cで液状であるイミダゾール誘導体を含む請求項1、2、3、4又は5記載の液晶表示素子用シール剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018606

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**G02F 1/1339**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C09K 3/10**(2006.01)i  
FI: G02F1/1339 505; C08F2/44 Z; C09K3/10 B; C09K3/10 L

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; C08F2/44; C09K3/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-37978 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 24 February 2011 (2011-02-24) paragraphs [0002], [0013], [0040], [0062]-[0063], [0065]	1-6
Y	JP 2013-218168 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 24 October 2013 (2013-10-24) paragraphs [0040], [0044]	1-6
Y	JP 2022-92915 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 23 June 2022 (2022-06-23) paragraphs [0054]-[0058]	1-6
Y	WO 2020/250813 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 17 December 2020 (2020-12-17) paragraphs [0001], [0021]-[0022]	4-6
Y	WO 2012/137807 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 11 October 2012 (2012-10-11) paragraph [0006]	5-6
Y	JP 2012-226082 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 15 November 2012 (2012-11-15) paragraphs [0009]-[0010]	6

 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  
“D” document cited by the applicant in the international application  
“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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2024

Date of mailing of the international search report

02 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)  
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/018606**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-37978	A	24 February 2011	(Family: none)	
JP	2013-218168	A	24 October 2013	(Family: none)	
JP	2022-92915	A	23 June 2022	CN	114621722 A
WO	2020/250813	A1	17 December 2020	US	2022/0315767 A1
				paragraphs [0001], [0031]	
				EP	3984956 A1
				CN	113939477 A
				KR	10-2022-0019689 A
				TW	202112665 A
				JP	2021-91607 A
WO	2012/137807	A1	11 October 2012	JP	2013-101411 A
				CN	103460121 A
				KR	10-2014-0004155 A
JP	2012-226082	A	15 November 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02F 1/1339(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: G02F1/1339 505; C08F2/44 Z; C09K3/10 B; C09K3/10 L		
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）） G02F1/1339; C08F2/44; C09K3/10 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-37978 A（積水化学工業株式会社）24.02.2011（2011-02-24） [0002]、[0013]、[0040]、[0062] - [0063]、 [0065]	1-6
Y	JP 2013-218168 A（積水化学工業株式会社）24.10.2013（2013-10-24） [0040]、[0044]	1-6
Y	JP 2022-92915 A（日本化薬株式会社）23.06.2022（2022-06-23） [0054] - [0058]	1-6
Y	WO 2020/250813 A1（株式会社トクヤマ）17.12.2020（2020-12-17） [0001]、[0021] - [0022]	4-6
Y	WO 2012/137807 A1（積水化学工業株式会社）11.10.2012（2012-10-11） [0006]	5-6
Y	JP 2012-226082 A（積水化学工業株式会社）15.11.2012（2012-11-15） [0009] - [0010]	6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 10.06.2024	国際調査報告の発送日 02.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 井亀 諭 2L 3613 電話番号 03-3581-1101 内線 3295	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018606

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-37978	A	24.02.2011	(ファミリーなし)			
JP	2013-218168	A	24.10.2013	(ファミリーなし)			
JP	2022-92915	A	23.06.2022	CN	114621722	A	
WO	2020/250813	A1	17.12.2020	US	2022/0315767	A1	
					[0001], [0031]		
				EP	3984956	A1	
				CN	113939477	A	
				KR	10-2022-0019689	A	
				TW	202112665	A	
				JP	2021-91607	A	
WO	2012/137807	A1	11.10.2012	JP	2013-101411	A	
				CN	103460121	A	
				KR	10-2014-0004155	A	
JP	2012-226082	A	15.11.2012	(ファミリーなし)			