(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
2022年3月3日(03.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/045240 A1

(51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) *C08K 5/24* (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/031323

(22) 国際出願日： 2021年8月26日(26.08.2021)

(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 2020-144682 2020年8月28日(28.08.2020) JP
特願 2021-102598 2021年6月21日(21.06.2021) 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: 柴田 大輔 (**SHIBATA, Daisuke**); 〒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). 林 秀幸 (**HAYASHI, Hideyuki**); 〒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). ▲高▼田 勇人 (**TAKADA, Hayato**); 〒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). 竹田 幸平 (**TAKEDA, Kohei**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). ▲高▼岡 恵理奈 (**TAKAOKA, Erina**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, 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,

(54) **Title:** SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT, VERTICAL CONDUCTION 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

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a sealing agent for a liquid crystal display element, the sealing agent having exceptional storage stability and adhesion to an alignment film or adhesion in a high-temperature environment, and exceptional low liquid crystal contamination. Another purpose of the present invention is to provide a vertical conduction material and a liquid crystal display element, each of which is obtained using said sealing agent for a liquid crystal display element. The present invention is a sealing agent for a liquid crystal display element, the sealing agent containing a curable resin and a thermosetting agent, wherein the thermosetting agent includes a compound that is devoid of cyclic structures and that has one or more tertiary amine groups in each molecule thereof and two or more hydrazide groups in each molecule thereof.

(57) 要約：本発明は、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染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。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、硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、前記熱硬化剤は、環状構造を有さず、１分子中に１以上の３級アミノ基と、１分子中に２以上のヒドラジド基とを有する化合物を含む液晶表示素子用シール剤である。

WO 2022/045240 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

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、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染性に優れ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シールパターンの枠内に滴下し、真空下で他方の基板を重ね合わせた後にシール剤を硬化させ、液晶表示素子を作製する。現在この滴下工法が液晶表示素子の製造方法の主流となっている。

[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）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 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

[0005] 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、従来のシール剤では硬化が不充分となる。このようにシール剤の硬化が不充分となると、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。特に、近年、液晶の高極性化に伴って、従来問題のなかったシール剤を用いた場合でも液晶汚染が生じることがあり、シール剤には更なる低液晶汚染性が求められていた。また、狭額縁設計ではシール剤は配向膜上にも配置され、液晶表示素子にはより厳しい環境における信頼性も求められていることから、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性に優れる液晶表示素子用シール剤が求められていた。

[0006] シール剤を光硬化させることが困難となる場合は、加熱によって硬化させることが考えられ、シール剤を加熱によって硬化させるための方法として、シール剤に熱硬化剤を配合することが行われている。しかしながら、シール剤の硬化性や接着性を向上させるために反応性の高い熱硬化剤を用いた場合、得られるシール剤が保存安定性に劣るものとなったり、液晶汚染を生じさせたりすることがあった。

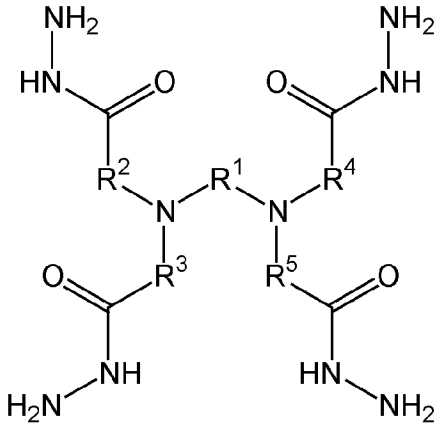
[0007] 本発明は、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染性に優れる液晶表示素子用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明１は、硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、上記熱硬化剤は、環状構造を有さず、１分子中に１以上の３級アミノ基と、１分子中に２以上のヒドラジド基とを有する化合物を含む液晶表示素子用シール剤である。

また、本発明２は、硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、上記熱硬化剤は、下記式（１）で表される化合物及び下記式（２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含む液晶表示素子用シール剤である。

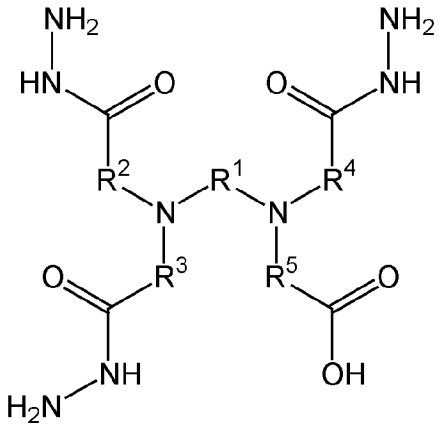
[0009] [化1]



（１）

[0010] 式（１）中、R^1は、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表し、R^2～R^5は、それぞれ独立して、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表す。

[0011] [化2]



（２）

[0012] 式（２）中、R^1は、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表し、R^2～R^5は、それぞれ独立して、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表す。

[0013] 以下に本発明を詳述する。

なお、本発明１の液晶表示素子用シール剤と本発明２の液晶表示素子用シール剤とに共通する事項については、「本発明の液晶表示素子用シール剤」として記載する。

[0014] 本発明者らは鋭意検討した結果、特定の構造を有する熱硬化剤を用いることにより、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染性に優れる液晶表示素子用シール剤が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、熱硬化剤を含有する。

本発明１において、上記熱硬化剤は、環状構造を有さず、１分子中に１以上の３級アミノ基と、１分子中に２以上のヒドラジド基とを有する化合物（以下、「本発明１にかかるヒドラジド化合物」ともいう）を含む。

本発明１にかかるヒドラジド化合物を含有することにより、本発明１の液晶表示素子用シール剤は、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染性の全てに優れるものとなる。

[0016] 本発明１にかかるヒドラジド化合物は、環状構造を有さないことにより、反応時の立体障害を軽減し、硬化性樹脂との反応性に優れるものとなる。

また、本発明１にかかるヒドラジド化合物は、１分子中に１以上の３級アミノ基を有することにより、ラジカル反応時の酸素阻害を低減させることができ、光ラジカル反応性及び熱ラジカル反応性に優れるものとなる。

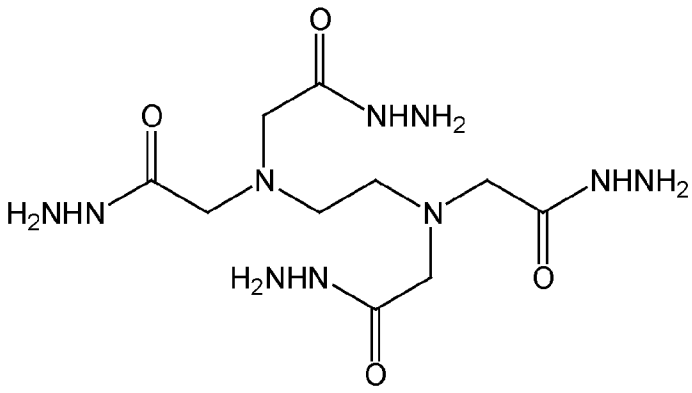
また、本発明１にかかるヒドラジド化合物は、１分子中に２以上のヒドラジド基を有することにより、反応性に優れるものとなる。

[0017] 本発明１にかかるヒドラジド化合物は、上記式（１）で表される化合物であることが好ましく、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド（下記式（３）で表される化合物）であることが最も好ましい。

本発明１にかかるヒドラジド化合物のうち、上記式（１）で表される化合物以外のものとしては、例えば、ニトリロ三酢酸トリヒドラジド（下記式（４）で表される化合物）等が挙げられる。

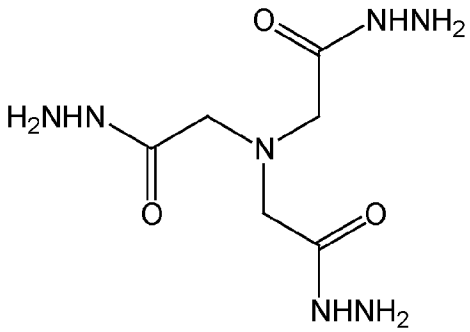
[0018]

[化3]



（３）

[0019] [化4]



（４）

[0020] 本発明１にかかるヒドラジド化合物を製造する方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。

即ち、まず、エチレンジアミン４酢酸と硫酸をメタノール中に溶解させ、９０℃で還流したのち、水酸化ナトリウムを用いて中和しエステル化する。次いで、硫酸マグネシウム水溶液と酢酸エチル中に得られたエステルを溶解させて分液したのち、メタノールに溶解させヒドラジンを加えて撹拌することでヒドラジド化させる。その後、減圧濃縮を繰り返した後、メタノールで洗浄し、真空乾燥させることにより、本発明１にかかるヒドラジド化合物としてエチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドを得ることができる。

[0021] 本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量は、硬化性樹脂１００重量部に対して、好ましい下限が０．５重量部、好ましい上限が１０．０重量部である。上記硬化性樹脂１００重量部に対する本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量が０．５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硬化性や接着性により優れるものとなる。上記硬化性樹脂１００

重量部に対する本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量が１０．０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。上記硬化性樹脂１００重量部に対する本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量のより好ましい下限は１．５重量部、より好ましい上限は５．０重量部、更に好ましい下限は２．０重量部、更に好ましい上限は３．５重量部である。

また、上記硬化性樹脂として後述するエポキシ化合物を含有する場合、該エポキシ化合物１当量に対する本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量の好ましい下限は０．１当量、好ましい上限は０．４当量である。上記エポキシ化合物１当量に対する本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量が０．１当量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硬化性や接着性により優れるものとなる。上記エポキシ化合物１当量に対する本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量が０．４当量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。上記エポキシ化合物１当量に対する本発明１にかかるヒドラジド化合物の含有量のより好ましい下限は０．２当量、より好ましい上限は０．３５当量である。

[0022] 本発明２において、上記熱硬化剤は、上記式（１）で表される化合物及び上記式（２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種（以下、「本発明２にかかるヒドラジド化合物」ともいう）を含む。

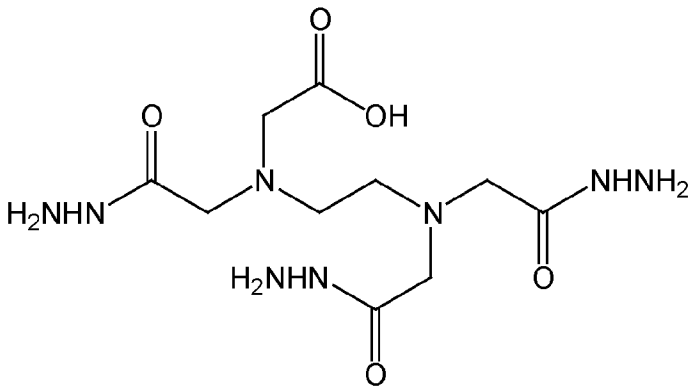
本発明２にかかるヒドラジド化合物を含有することにより、本発明２の液晶表示素子用シール剤は、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染性の全てにより優れるものとなる。

[0023] 上記式（１）で表される化合物としては、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドが好ましい。

上記式（２）で表される化合物としては、エチレンジアミン四酢酸トリヒドラジド（下記式（５）で表される化合物）が好ましい。

[0024]

[化5]



（５）

[0025] 本発明２にかかるヒドラジド化合物の含有量は、硬化性樹脂１００重量部に対して、好ましい下限が０．５重量部、好ましい上限が１０．０重量部である。上記硬化性樹脂１００重量部に対する本発明２にかかるヒドラジド化合物の含有量が０．５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硬化性や接着性により優れるものとなる。上記硬化性樹脂１００重量部に対する本発明２にかかるヒドラジド化合物の含有量が１０．０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。上記硬化性樹脂１００重量部に対する本発明２にかかるヒドラジド化合物の含有量のより好ましい下限は１．５重量部、より好ましい上限は５．０重量部、更に好ましい下限は２．０重量部、更に好ましい上限は３．５重量部である。

また、上記硬化性樹脂として後述するエポキシ化合物を含有する場合、該エポキシ化合物１当量に対する本発明２にかかるヒドラジド化合物の含有量の好ましい下限は０．１当量、好ましい上限は０．４当量である。上記エポキシ化合物１当量に対する本発明２にかかるヒドラジド化合物の含有量が０．１当量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硬化性や接着性により優れるものとなる。上記エポキシ化合物１当量に対する本発明２にかかるヒドラジド化合物の含有量が０．４当量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。上記エポキシ化合物１当量に対する本発明２にかかるヒドラ

ジド化合物の含有量のより好ましい下限は０．２当量、より好ましい上限は０．３５当量である。

[0026] 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、本発明１にかかるヒドラジド化合物又は本発明２にかかるヒドラジド化合物に加えて、その他の熱硬化剤を含有してもよい。

上記その他の熱硬化剤としては、例えば、本発明１にかかるヒドラジド化合物及び本発明２にかかるヒドラジド化合物以外の有機酸ヒドラジド、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、アミンアダクト化合物、ウレアアダクト化合物等が挙げられる。

なかでも、保存安定性及び高温高湿環境に曝された後の接着性の観点から、上記熱硬化剤は、上記その他の熱硬化剤として、更に、アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0027] 上記硬化性樹脂として後述するエポキシ化合物を含有する場合、該エポキシ化合物１当量に対する上記アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種の含有量の好ましい下限は０．３当量、好ましい上限は０．８当量である。上記エポキシ化合物１当量に対する上記アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種の含有量が０．３当量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は、硬化性や接着性により優れるものとなる。上記エポキシ化合物１当量に対する上記アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種の含有量が０．８当量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保存安定性及び高温高湿環境に曝された後の接着性により優れるものとなる。

[0028] 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、エポキシ化合物を含むことが好ましい。

上記エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＥ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等が挙げられる。

[0029] 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、ｊＥＲ８２８ＥＬ、ｊＥＲ１００４（いずれも三菱ケミカル社製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８５０（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、ｊＥＲ８０６、ｊＥＲ４００４（いずれも三菱ケミカル社製）、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＥＸＡ－８３０ＣＲＰ（ＤＩＣ社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールＥ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、エポミックＲ７１０（三井化学社製）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、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＥＸＡ－１５１４（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、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＥＸＡ－７０１５（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、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樹脂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樹脂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、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－４０３２、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樹脂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樹脂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樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＰ－７２００（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（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樹脂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）、ＥＰＩＣＬＯＮ４３０（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（日鉄ケミカル＆マテリアル社製）、ＥＰＩＣＬＯＮ７２６（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。

[0030] 上記エポキシ化合物としては、部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂も好適に用いられる。

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、２つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物の一部分のエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させることによって得ることができる、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。

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。

[0031] 上記部分（メタ）アクリル変性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、ＵＶＡＣＵＲＥ１５６１、ＫＲＭ８２８７（いずれもダイセル・オルネクス社製）等が挙げられる。

[0032] また、上記硬化性樹脂は、（メタ）アクリル化合物を含んでいてもよい。

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個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）アクリル化合物」とは、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を意味する。また、上記「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記「エポキシ（メタ）アクリレート」とは、エポキシ化合物中の全てのエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させた化合物のことを表す。

[0033] 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。

[0034] 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、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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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、本発明の液晶表示素子用シール剤の含有する硬化性樹脂として上述したエポキシ化合物と同様のものを用いることができる。

[0038] 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、ケーエスエム社製のエポキシ（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、ＥＢＥＣＲＹＬ８６０、ＥＢＥＣＲＹＬ３２００、ＥＢＥＣＲＹＬ３２０１、ＥＢＥＣＲＹＬ３４１２、ＥＢＥＣＲＹＬ３６００、ＥＢＥＣＲＹＬ３７００、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０１、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０２、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０３、ＥＢＥＣＲＹＬ３７０８、ＥＢＥＣＲＹＬ３８００、ＥＢＥＣＲＹＬ６０４０、ＥＢＥＣＲＹＬ　ＲＤＸ６３１８２、ＫＲＭ９３１２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。

上記ケーエスエム社製のエポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えば、ＢＡＥＡ－１００等が挙げられる。

[0039] 上記ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、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。

[0040] 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。

[0041] また、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、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。

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。

[0042] 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。

[0043] 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、東亞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。

上記東亞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－４００

０、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。

[0044] 上記硬化性樹脂として上記エポキシ化合物に加えて上記（メタ）アクリル化合物を含有する場合、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エポキシ基と（メタ）アクリロイル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。

[0045] 上記硬化性樹脂は、液晶汚染をより抑制する観点から、－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。

[0046] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、更に、光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

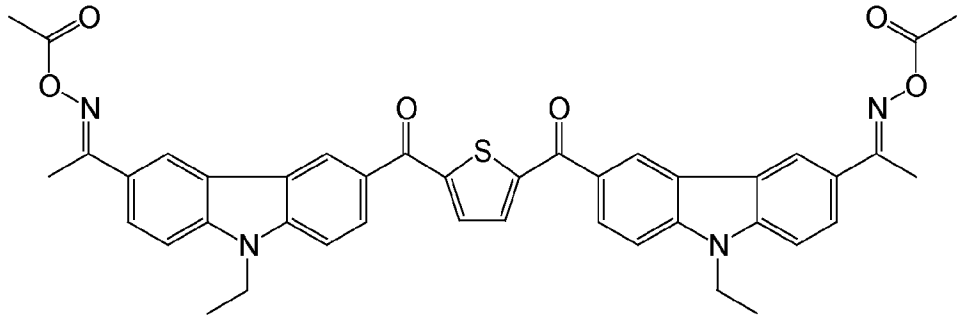
上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、チタノセン化合物、オキシムエステル化合物、ベンゾインエーテル化合物、チオキサントン化合物等が挙げられる。

上記光ラジカル重合開始剤としては、具体的には例えば、下記式（６）で表される化合物、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－１－ブタノン、２－（ジメチルアミノ）－２－（（４－メチルフェニル）メチル）－１－（４－（４－モルホリニル）フェニル）－１－ブタノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン、１－（４－（

２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、１－（４－（フェニルチオ）フェニル）－１，２－オクタンジオン２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）、２，４，６－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等が挙げられる。

上記光ラジカル重合開始剤は、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。

[0047] [化6]



（６）

[0048] 上記光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０．５重量部、好ましい上限が１０重量部である。上記光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、得られる液晶表示素子用シール剤が液晶汚染を抑制しつつ、保存安定性や光硬化性により優れるものとなる。上記光ラジカル重合開始剤の含有量のより好ましい下限は１重量部、より好ましい上限は７重量部である。

[0049] 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、アゾ化合物や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、液晶汚染を抑制する観点から、アゾ化合物で構成される開始剤（以下、「アゾ開始剤」ともいう）が好ましく、高分子アゾ化合物で構成される開始剤（以下、「高分子アゾ開始剤」ともいう）がより好ましい。

上記熱ラジカル重合開始剤は、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。

[0050] 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、液晶への悪影響を防止しつつ、硬化性樹脂へ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。

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）で溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定を行い、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。

[0051] 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。

上記高分子アゾ開始剤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（いずれも富士フイルム和光純薬社製）等が挙げられる。

また、高分子ではないアゾ開始剤としては、例えば、Ｖ－６５、Ｖ－５０１（いずれも富士フイルム和光純薬社製）等が挙げられる。

[0052] 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。

[0053] 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０．１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、得られる液晶表示素子用シール剤が液晶汚染を抑制しつつ、保存安定性や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０．３重量部、より好ましい上限は５重量部である。

[0054] 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、硬化物の耐湿性の向上等を目的として充填剤を含有してもよい。

[0055] 上記充填剤としては、無機充填剤や有機充填剤を用いることができる。

上記無機充填剤としては、例えば、シリカ、タルク、ガラスビーズ、石綿、石膏、珪藻土、スメクタイト、ベントナイト、モンモリロナイト、セリサイト、活性白土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化珪素、硫酸バリウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。

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、アクリル重合体微粒子等が挙げられる。

上記充填剤は、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。

[0056] 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この範囲であることにより、塗布性等を悪化させることなく、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。

[0057] 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してもよい。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。

[0058] 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、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。なかでも、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

上記シランカップリング剤は、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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 上記チタンブラックは、波長３００ｎｍ以上８００ｎｍ以下の光に対する平均透過率と比較して、紫外線領域付近、特に波長３７０ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の光に対する透過率が高くなる物質である。即ち、上記チタンブラック

は、可視光領域の波長の光を充分に遮蔽することで本発明の液晶表示素子用シール剤に遮光性を付与する一方、紫外線領域付近の波長の光は透過させる性質を有する遮光剤である。従って、上記光ラジカル重合開始剤として、上記チタンブラックの透過率の高くなる波長の光によって反応を開始可能なものを用いることで、本発明の液晶表示素子用シール剤の光硬化性をより増大させることができる。また一方で、本発明の液晶表示素子用シール剤に含有される遮光剤としては、絶縁性の高い物質が好ましく、絶縁性の高い遮光剤としてもチタンブラックが好適である。

上記チタンブラックは、１μｍあたりの光学濃度（ＯＤ値）が、３以上であることが好ましく、４以上であることがより好ましい。上記チタンブラックの遮光性は高ければ高いほどよく、上記チタンブラックのＯＤ値に好ましい上限は特にないが、通常は５以下となる。

[0063] 上記チタンブラックは、表面処理されていないものでも充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配合した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、充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。

[0064] 上記チタンブラックのうち市販されているものとしては、例えば、三菱マテリアル社製のチタンブラック、赤穂化成社製のチタンブラック等が挙げられる。

上記三菱マテリアル社製のチタンブラックとしては、例えば、１２Ｓ、１３Ｍ、１３Ｍ－Ｃ、１３Ｒ－Ｎ、１４Ｍ－Ｃ等が挙げられる。

上記赤穂化成社製のチタンブラックとしては、例えば、ティラックＤ等が挙

げられる。

[0065] 上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は１３ｍ^2／ｇ、好ましい上限は３０ｍ^2／ｇであり、より好ましい下限は１５ｍ^2／ｇ、より好ましい上限は２５ｍ^2／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０．５Ω・ｃｍ、好ましい上限は３Ω・ｃｍであり、より好ましい下限は１Ω・ｃｍ、より好ましい上限は２．５Ω・ｃｍである。

[0066] 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１ｎｍ、好ましい上限は５０００ｎｍ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５ｎｍ、より好ましい上限は２００ｎｍ、更に好ましい下限は１０ｎｍ、更に好ましい上限は１００ｎｍ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。

[0067] 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この範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性、硬化後の強度、及び、描画性を大きく低下させることなく、より優れた遮光性を発揮することができる。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。

[0068] 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、揺変剤、スペーサー、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。

[0069] 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、熱硬化剤と、必要に応じて添加される光ラジカル重合開始剤等とを混合する方法等が挙げられる。

上記混合機としては、例えば、ホモディスパー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、３本ロール等が挙げられる。

[0070] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化物の２５℃におけるポリイミドに対する接着力が２５℃におけるガラスに対する接着力の５０％以上であることが好ましい。上記硬化物の２５℃におけるポリイミドに対する接着力が２５℃におけるガラスに対する接着力の５０％以上であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、狭額縁設計の液晶表示素子に好適に用いることができるものとなる。上記硬化物の２５℃におけるポリイミドに対する接着力は、２５℃におけるガラスに対する接着力の７０％以上であることがより好ましい。

本明細書において、上記「ポリイミドに対する接着力」は、シール剤を介してポリイミド配向膜を有するガラス基板２枚を貼り合わせた後、シール剤を硬化させることにより得られた試験片についてテンションゲージを用いて測定される接着強度として求められる。また、本明細書において、上記「ガラスに対する接着力」は、シール剤を介してガラス基板２枚を貼り合わせた後、シール剤を硬化させることにより得られた試験片についてテンションゲージを用いて測定される接着強度として求められる。上記シール剤の硬化は、シール剤にメタルハライドランプを用いて１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（波長３６５ｎｍ）を３０秒照射した後、１２０℃で１時間加熱することにより行われる。

[0071] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化物の８０℃におけるガラスに対する接着力が２５℃におけるガラスに対する接着力の３０％以上であることが好ましい。上記硬化物の８０℃におけるガラスに対する接着力が２５℃におけるガラスに対する接着力の３０％以上であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、厳しい環境下での信頼性が求められる液晶表示素子に好適に用いることができるものとなる。上記硬化物の８０℃におけるガラス

に対する接着力は、２５℃におけるガラスに対する接着力の４０％以上であることがより好ましい。

[0072] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化物の２５℃における貯蔵弾性率の好ましい上限が３．５ＧＰａである。上記硬化物の２５℃における貯蔵弾性率が３．５ＧＰａ以下であることにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、配向膜に対する接着性により優れるものとなる。上記硬化物の２５℃における貯蔵弾性率のより好ましい上限は３．０ＧＰａである。

また、被着体を貼り合わせた際の信頼性等の観点から、上記硬化物の２５℃における貯蔵弾性率の好ましい下限は０．１ＧＰａ、より好ましい下限は１．０ＧＰａである。

なお、上記貯蔵弾性率を測定する硬化物としては、シール剤にメタルハライドランプを用いて１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（波長３６５ｎｍ）を３０秒照射した後、１２０℃で１時間加熱して硬化させたものが用いられる。また、該硬化物は、液晶表示素子中においては基板等の貼り合わせや封止に用いられているシール剤硬化物を意味する。

また、上記貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置（例えば、ＩＴ計測制御社製、「ＤＶＡ－２００」等）を用いて、引張りモード、試験片幅５ｍｍ、厚み０．３５ｍｍ、掴み幅２５ｍｍ、昇温速度１０℃／分、周波数５Ｈｚの条件で測定することができる。

[0073] 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。

[0074] 上記導電性微粒子としては、例えば、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。

[0075] 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用いてなる液

晶表示素子もまた、本発明の１つである。

本発明の液晶表示素子用シール剤は、極性基を有する液晶分子に対する相溶性が低いため、本発明の液晶表示素子が極性基を有する液晶分子を含む液晶を用いてなるものである場合に、従来のシール剤に比べて表示不良を抑制する効果がより顕著となる。即ち、本発明の液晶表示素子は、極性基を有する液晶分子を含む液晶を用いてなることが好ましい。

上記液晶分子の極性基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、シアノ基等が挙げられる。

[0076] 本発明の液晶表示素子としては、狭額縁設計の液晶表示素子が好ましい。具体的には、液晶表示部の周囲の枠部分の幅が２ｍｍ以下であることが好ましい。

また、本発明の液晶表示素子を製造する際の本発明の液晶表示素子用シール剤の塗布幅は１ｍｍ以下であることが好ましい。

[0077] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、液晶滴下工法による液晶表示素子の製造に好適に用いることができる。

液晶滴下工法によって本発明の液晶表示素子を製造する方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。

まず、基板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枠状のシールパターンを形成する工程を行う。次いで、本発明の液晶表示素子用シール剤が未硬化の状態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、すぐに別の基板を重ね合わせる工程を行う。その後、シール剤を加熱して硬化させる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。また、シール剤を加熱して硬化させる工程の前に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を行ってもよい。

発明の効果

[0078] 本発明によれば、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染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。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。

発明を実施するための形態

[0079] 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。

[0080] （エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドの合成）

５０ｍＬ容のナス型フラスコを用いて、メタノール（富士フイルム和光純薬社製）３０ｍＬに、エチレンジアミン四酢酸（東京化成工業社製）１０．０ｇ、硫酸３．３６ｇを加え、窒素雰囲気下で１２時間還流を行い反応させた後、メタノールを減圧留去させた。次に、得られた反応液を酢酸エチル（富士フイルム和光純薬社製）１００ｍＬに溶解させ、飽和硫酸マグネシウム１規定ＮａＯＨ水溶液１００ｍＬで１回抽出を行った後、酢酸エチルを減圧留去し、エチレンジアミン四酢酸テトラメチルを得た。更に、５０ｍＬ容のナス型フラスコを用いて、メタノール１０ｍＬに、エチレンジアミン四酢酸テトラメチル３．５ｇ及びヒドラジン一水和物（東京化成工業社製）８．０１ｇを加え、窒素雰囲気下で４０℃、８時間反応させた。桐山ロートを用いて、ろ過により析出物を回収し、メタノールで洗浄した後、真空乾燥を行うことで、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド（上記式（３）で表される化合物）を得た。

なお、得られたエチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドの構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＧＣ－ＭＳ、及び、ＦＴ－ＩＲにより確認した。

[0081] （エチレンジアミン四酢酸トリヒドラジドの合成）

ヒドラジン一水和物（東京化成工業社製）の添加量を５．０７ｇに変更したこと以外は、上記「（エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドの合成）」と同様にして、エチレンジアミン四酢酸トリヒドラジド（上記式（５）で表される化合物）を得た。

なお、得られたエチレンジアミン四酢酸トリヒドラジドの構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＧＣ－ＭＳ、及び、ＦＴ－ＩＲにより確認した。

[0082] （ニトリロ三酢酸トリヒドラジドの合成）

５０ｍＬ容のナス型フラスコを用いて、メタノール（富士フイルム和光純薬社製）３０ｍＬに、ニトリロ三酢酸（東京化成工業社製）６．５１ｇ、硫酸３．３６ｇを加え、窒素雰囲気下で１２時間還流を行い反応させた後、メタノールを減圧留去させた。次に、得られた反応液を酢酸エチル（富士フイルム和光純薬社製）１００ｍＬに溶解させ、飽和硫酸マグネシウム１規定ＮａＯＨ水溶液１００ｍＬで１回抽出を行った後、酢酸エチルを減圧留去し、ニトリロ三酢酸トリメチルを得た。更に、５０ｍＬ容のナス型フラスコを用いて、メタノール１０ｍＬに、ニトリロ三酢酸トリメチル３．５ｇ及びヒドラジン一水和物（東京化成工業社製）８．０１ｇを加え、窒素雰囲気下で４０℃、８時間反応させた。桐山ロートを用いて、ろ過により析出物を回収し、メタノールで洗浄した後、真空乾燥を行うことで、ニトリロ三酢酸トリヒドラジド（上記式（４）で表される化合物）を得た。

なお、得られたニトリロ三酢酸トリヒドラジドの構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＧＣ－ＭＳ、及び、ＦＴ－ＩＲにより確認した。

[0083] （イミノ二酢酸ジヒドラジドの合成）

５０ｍＬ容のナス型フラスコを用いて、Ｎ－メチルピロリドン（東京化成工業社製）２５ｍＬに、イミノ二酢酸ジエチル（東京化成工業社製）９．４６ｇ及びヒドラジン一水和物（東京化成工業社製）５．１３ｇを加え、窒素雰囲気下で４０℃、８時間反応させた。桐山ロートを用いて、ろ過により析出物を回収し、メタノールで洗浄した後、真空乾燥を行うことで、イミノ二酢酸ジヒドラジドを得た。

なお、得られたイミノ二酢酸ジヒドラジドの構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＧＣ－ＭＳ、及び、ＦＴ－ＩＲにより確認した。

[0084] （２，５－ピリジンジカルボン酸ジヒドラジドの合成）

イミノ二酢酸ジエチル（東京化成工業社製）９．４６ｇを２，５－ピリジンジカルボン酸ジエチル（東京化成工業社製）１１．１６ｇに変更したこと以外は、上記「（イミノ二酢酸ジヒドラジドの合成）」と同様にして、２，５

－ピリジンジカルボン酸ジヒドラジドを得た。

なお、得られた２，５－ピリジンジカルボン酸ジヒドラジドの構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＧＣ－ＭＳ、及び、ＦＴ－ＩＲにより確認した。

[0085]（式（６）で表される化合物の合成）

Ｎ－エチルカルバゾール５重量部と、２，５－チオフェンジカルボン酸ジクロリド２．８１重量部と、塩化アルミニウム３．７６重量部とを、ジクロロメタン４０ｍＬに加え、室温にて終夜撹拌した。得られた反応液に、アセチルクロリド２．２１重量部と、塩化アルミニウム３．７６重量部とを加え、室温で更に４時間撹拌した。得られた反応液を氷水へと注いだ後、有機層を酢酸エチルで抽出した。抽出した溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させて濃縮し、生成物（Ａ１）を得た。

得られた生成物（Ａ１）３重量部と、塩化ヒドロキシルアンモニウム０．７６重量部と、ピリジン０．８６重量部とを、エタノール３０ｍＬに加え、１０時間還流撹拌した。得られた反応液を氷水へと注いだ後、濾過した。濾物を水で洗浄した後、酢酸エチルに溶解し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させて濃縮し、生成物（Ｂ１）を得た。

得られた生成物（Ｂ１）１．５重量部をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２５重量部に溶解した後、アセチルクロリド０．５９重量部を加えた。得られた溶液を１０℃以下に冷却しながらトリエチルアミン０．７８重量部を滴下し、室温で４時間撹拌した。得られた反応液を水へと注いだ後、濾過した。濾物を、ジクロロメタンとヘキサンとの混合溶媒（ジクロロメタン：ヘキサン＝２：１）を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、上記式（６）で表される化合物を得た。

なお、得られた上記式（６）で表される化合物の構造は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲ、及び、ＦＴ－ＩＲにより確認した。

[0086]（実施例１～１６、比較例１～１２）

表１～４に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式撹拌機（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１～１６、比較例１～１２の各液晶表示素子用シール剤を調製した。

[0087] ＜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１～４に示した。

[0088] （保存安定性）

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について、製造直後の初期粘度と、製造後に２５℃で６日間保管した後の粘度とを測定した。（保管後の粘度）／（初期粘度）を増粘率とし、増粘率が１．２未満であったものを「◎」、１．２以上１．４未満であったものを「○」、１．４以上２．０未満であったものを「△」、２．０以上であったものを「×」として保存安定性を評価した。

なお、液晶表示素子用シール剤の粘度は、Ｅ型粘度計（ＢＲＯＯＫ　ＦＩＥＬＤ社製、「ＤＶ－ＩＩＩ」）を用い、２５℃において回転速度１．０ｒｐｍの条件で測定した。

[0089] （貯蔵弾性率）

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、メタルハライドランプを用いて１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（波長３６５ｎｍ）を３０秒照射した後、１２０℃で１時間加熱することにより硬化物を得た。

得られた硬化物について、動的粘弾性測定装置を用いて、試験片幅５ｍｍ、厚み０．３５ｍｍ、掴み幅２５ｍｍ、昇温速度１０℃／分、周波数５Ｈｚの条件で２５℃における貯蔵弾性率を測定した。また、損失正接（ｔａｎδ）の極大値の温度をガラス転移温度として求めた。上記動的粘弾性測定装置としては、ＤＶＡ－２００（ＩＴ計測制御社製）を用いた。

[0090] （接着性）

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重量部に対して平均粒子径４μｍのスペーサー粒子（積水化学工業社製、「ミクロパール

ＳＰ－２０５０」）１重量部を遊星式撹拌機によって均一に分散させた。スペーサー粒子を分散させた液晶表示素子用シール剤の極微量を、ガラス基板（２０ｍｍ×４５ｍｍ×厚さ０．７ｍｍ）の中央部に取り、同型のガラス基板をその上に重ね合わせた。液晶表示素子用シール剤を押し広げ、メタルハライドランプを用いて１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線（波長３６５ｎｍ）を３０秒照射した後、１２０℃で１時間加熱して液晶表示素子用シール剤を硬化させ、接着試験片を得た。ガラス基板に代えて表面にＴＮ用ポリイミド配向膜（日産化学社製、「ＳＥ６４１４」）を有するガラス基板（以下、「ポリイミド配向膜付き基板」ともいう）についても同様にして接着試験片を得た。得られた各接着試験片について、テンションゲージを用いて接着強度（接着力）を測定した。接着強度の測定は、ポリイミド配向膜付き基板を用いて作製した接着試験片については２５℃において行い、ガラス基板を用いて作製した接着試験片については２５℃及び８０℃において行った。また、ガラス基板を用いて作製した接着試験片について、ＰＣＴ条件（１２１℃、１００％ＲＨ、２ａｔｍ）に２４時間曝す高温高湿試験を行った。高温高湿試験後の接着試験片についても、２５℃においてテンションゲージを用いて接着強度（接着力）を測定し、得られた接着力をＰＣＴ２４ｈ後のガラスに対する接着力とした。

[0091]（低液晶汚染性）

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重量部に平均粒子径７μｍのスペーサー微粒子（積水化学工業社製、「ミクロパールＳＩ－Ｈ０５０」）１重量部を分散させ、シリンジに充填し、遠心脱泡機（アワトロンＡＷ－１）にて脱泡した。脱泡処理後の液晶表示素子用シール剤を、ディスペンサーを用いて、ノズル径０．４ｍｍφ、ノズルギャップ４２μｍ、シリンジの吐出圧１００～４００ｋＰａ、塗布速度６０ｍｍ／ｓｅｃの条件で２枚の配向膜及びＩＴＯ付き基板の一方に枠状に塗布した。このとき、液晶表示素子用シール剤の線幅が約１．０ｍｍとなるように吐出圧を調整した。続いて液晶（東京化成工業社製、「４－ペンチル－４－ビフェニルカル

ボニトリル」）の微小滴を、液晶表示素子用シール剤を塗布した基板の液晶表示素子用シール剤の枠内全面に滴下塗布し、２時間放置したのち真空下でもう一方の基板を貼り合わせた。貼り合わせ後１５分パネルを静置したのち、液晶表示素子用シール剤部分にメタルハライドランプを用いて１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を３０秒照射して液晶表示素子用シール剤を仮硬化させた。次いで、１２０℃で１時間加熱して本硬化を行い、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、偏光顕微鏡（キーエンス社製、「ＶＨＸ－５０００」）を用いて、シール付近液晶配向乱れ（表示むら）を確認した。配向乱れは表示部の色むらより判断し、液晶表示素子に表示むらが全く見られなかった場合を「〇」、シール周辺部（液晶表示素子用シール剤付近）の一部に表示むらがあった場合を「△」、表示むらがシール周辺部全体に亘って発生した場合を「×」として低液晶汚染性を評価した。

[0092]

[表1]

				実施例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
組成（重量部）	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（ケーエスエム社製、「BAEM－100」）	50	50	50	50	50	－	33	－
			ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ケーエスエム社製、「BAEA－100」）	－	－	－	－	－	－	－	17
			エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型エポキシメタクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「KRM9312」）	－	－	－	－	－	50	－	－
			カプロラクトン変性ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3708」）	33	33	33	33	33	33	33	66
			部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ダイセル・オルネクス社製、「KRM9487H」）	17	17	17	17	17	17	17	17
			ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC社製、「EPICLON EXA－850CRP」）	－	－	－	－	－	－	17	－
	熱硬化剤	本発明1にかかるヒドラジド化合物	本発明2にかかるヒドラジド化合物	エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド	1.8	－	－	0.5	10.0	1.8	6.3	1.8
				エチレンジアミン四酢酸トリヒドラジド	－	－	2.0	－	－	－	－	－
				ニトリロ三酢酸トリヒドラジド	－	1.4	－	－	－	－	－	－
		オキシムエステル化合物（ADEKA社製、「アデカアークルズNCI－930」）			1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	光ラジカル重合開始剤											
	無機充填剤	シリカ（トクヤマ社製、「サンシール SSP07M」）			33	33	33	33	33	33	33	33
	有機充填剤	アクリル重合体微粒子（アイカ工業社製、「ゼフィアックF351－N」）			8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
	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（チッソ社製、「サイラエース S－510」）			1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	硬化性樹脂100重量部に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（重量部）				1.8	1.4	2.0	0.5	10.0	1.8	6.3	1.8
	エポキシ化合物1当量に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（当量）				1.1	1.1	1.1	0.3	6.5	1.1	1.2	1.1
評価	保存安定性				○	△	○	○	△	○	○	○
	接着性	貯蔵弾性率（GPa）			3.6	3.7	3.4	3.3	3.8	1.8	2.8	1.4
		25℃におけるガラスに対する接着力（A）（kgf）			1.0	0.9	1.1	0.7	1.0	1.3	0.9	1.3
		25℃におけるポリイミドに対する接着力（B）（kgf）			0.6	0.5	0.7	0.5	0.7	1.2	0.7	1.3
		80℃におけるガラスに対する接着力（C）（kgf）			0.7	0.8	0.6	0.4	0.8	0.4	0.6	0.4
		PCT24h後のガラスに対する接着力（kgf）			0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4
		B÷A×100（%）			60	56	64	71	70	82	78	100
		C÷A×100（%）			70	89	55	57	80	31	67	31
	低液晶汚染性				○	○	○	○	△	○	○	○

[0093]

[表2]

				実施例							
				9	10	11	12	13	14	15	16
組成（重量部）	硬化性樹脂		レゾルシノール型エポキシアクリレート（共栄社化学社製、「RGDA」）	50	50	50	50	50	50	50	50
			ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ケーエスエム社製、「BAEA－100」）	33	33	33	33	33	33	33	33
			部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ダイセル・オルネクス社製、「KRM9487H」）	17	17	17	17	17	17	17	17
	熱硬化剤	本発明1にかかるヒドラジド化合物	エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド	1.8	0.6	0.3	0.6	0.3	0.6	0.3	0.6
		その他 本発明2にかかるヒドラジド化合物	ポリアミン型潜在性硬化剤（アミンアダクト化合物）（ADEKA社製、「アデカハードナーEH－5057PK」）	－	2.2	2.9	－	－	－	－	2.2
			アミンアダクト化合物（味の素ファインテクノ社製、「アミキュアPN－H」）	－	－	－	1.0	1.3	－	－	－
			ウレアアダクト化合物（T&K TOKA社製、「フジキュアー FXR－1081」）	－	－	－	－	－	0.8	1.1	－
	光ラジカル重合開始剤		オキシムエステル化合物（ADEKA社製、「アデカアークルズNCI－930」）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	－
			式（3）で表される化合物（オキシムエステル化合物）	－	－	－	－	－	－	－	0.8
	無機充填剤		シリカ（トクヤマ社製、「サンシール SSP07M」）	33	33	33	33	33	33	33	33
	有機充填剤		アクリル重合体微粒子（アイカ工業社製、「ゼフィアックF351－N」）	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
	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（チッソ社製、「サイラエース S－510」）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	硬化性樹脂100重量部に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（重量部）			1.8	0.6	0.3	0.6	0.3	0.6	0.3	0.6
	エポキシ化合物1当量に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（当量）			1.1	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4
	エポキシ化合物1当量に対するアミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも1種の含有量（当量）			－	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6
評価	保存安定性			△	○	◎	○	◎	○	◎	○
	貯蔵弾性率（GPa）			3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.0	0.5	3.3
	接着性	25℃におけるガラスに対する接着力（A）（kgf）		1.1	1.0	0.8	1.0	0.8	0.9	0.8	1.0
		25℃におけるポリイミドに対する接着力（B）（kgf）		0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.8
		80℃におけるガラスに対する接着力（C）（kgf）		0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.5
		PCT24h後のガラスに対する接着力（kgf）		0.4	0.7	0.6	0.7	0.6	0.3	0.2	0.7
		B÷A×100（%）		82	80	88	80	88	77	75	80
		C÷A×100（%）		55	50	63	50	63	33	37	50
	低液晶汚染性			○	○	○	○	○	○	○	○

[0094]

[表3]

			比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
組成（重量部）	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（ケーエスエム社製、「BAEM－100」）	50	－	33	17	50	50	50	50
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ケーエスエム社製、「BAEA－100」）	－	50	－	－	－	－	－	－
		エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型エポキシメタクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「KRM9312」）	－	－	－	－	－	－	－	－
		カプロラクトン変性ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3708」）	33	33	33	66	33	33	33	33
		部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ダイセル・オルネクス社製、「KRM9487H」）	17	17	17	17	17	17	17	17
		ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC社製、「EPICLON EXA－850CRP」）	－	－	17	－	－	－	－	－
	熱硬化剤	その他	マロン酸ジヒドラジド（大塚化学社製、「MDH」）	1.6	1.6	5.3	1.6	－	－	－	－
			アジピン酸ジヒドラジド（大塚化学社製、「ADH」）	－	－	－	－	2.0	－	－	－
			1，3－ビス（ヒドラジノカルボエチル）－5－イソプロピルヒダントイン（味の素ファインテクノ社製、「アミキュアVDH」）	－	－	－	－	－	3.8	－	－
			イミノ二酢酸ジヒドラジド	－	－	－	－	－	－	1.3	－
			2，5－ピリジンジカルボン酸ジヒドラジド	－	－	－	－	－	－	－	1.9
	光ラジカル重合開始剤		オキシムエステル化合物（ADEKA社製、「アデカアークルズNCI－930」）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	無機充填剤		シリカ（トクヤマ社製、「サンシール SSP07M」）	33	33	33	33	33	33	33	33
	有機充填剤		アクリル重合体微粒子（アイカ工業社製、「ゼフィアックF351－N」）	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
	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（チッソ社製、「サイラエース S－510」）	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	硬化性樹脂100重量部に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（重量部）			1.6	1.6	5.3	1.6	2.0	3.8	1.3	1.9
	エポキシ化合物1当量に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（当量）			1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
評価	保存安定性			○	○	○	○	○	×	×	○
	貯蔵弾性率（GPa）			3.6	1.8	3.3	1.3	3.4	3.4	3.5	3.5
	接着性	25℃におけるガラスに対する接着力（A）（kgf）		0.9	1.3	1.0	1.3	0.9	0.9	0.8	0.8
		25℃におけるポリイミドに対する接着力（B）（kgf）		0.6	1.2	0.7	1.2	0.6	0.6	0.5	0.5
		80℃におけるガラスに対する接着力（C）（kgf）		0.7	0.4	0.6	0.4	0.6	0.6	0.5	0.5
		PCT24h後のガラスに対する接着力（kgf）		0.6	0.9	0.7	0.9	0.6	0.6	0.5	0.5
		B÷A×100（%）		67	92	70	92	67	67	63	63
		C÷A×100（%）		78	31	60	31	67	67	63	63
	低液晶汚染性			×	×	×	×	×	△	×	×

[0095]

[表4]

				比較例			
				9	10	11	12
組成（重量部）	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（ケーエスエム社製、「BAEM－100」）	50	－	33	－
			ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ケーエスエム社製、「BAEA－100」）	－	－	－	17
			エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型エポキシメタクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「KRM9312」）	－	50	－	－
			カプロラクトン変性ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3708」）	33	33	33	67
			部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ダイセル・オルネクス社製、「KRM9487H」）	17	17	17	17
			ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC社製、「EPICLON EXA－850CRP」）	－	－	17	－
		熱硬化剤	その他	ポリアミン型潜在性硬化剤（アミンアダクト化合物）（ADEKA社製、「アデカハードナーEH－5057PK」）	3.5	3.5	11.8	3.5
		光ラジカル重合開始剤		オキシムエステル化合物（ADEKA社製、「アデカアークルズNCI－930」）	1.7	1.7	1.7	1.7
		無機充填剤		シリカ（トクヤマ社製、「サンシール SSP07M」）	33	33	33	33
		有機充填剤		アクリル重合体微粒子（アイカ工業社製、「ゼフィアックF351－N」）	8.3	8.3	8.3	8.3
		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（チッソ社製、「サイラエース S－510」）	1.7	1.7	1.7	1.7
	硬化性樹脂100重量部に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（重量部）				－	－	－	－
	エポキシ化合物1当量に対する本発明1又は本発明2にかかるヒドラジド化合物の含有量（当量）				－	－	－	－
	エポキシ化合物1当量に対するアミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも1種の含有量（当量）				1.0	1.0	1.0	1.0
評価	保存安定性				○	○	○	○
	貯蔵弾性率（GPa_a）				3.7	1.9	3.4	1.4
	接着性	25℃におけるガラスに対する接着力（A）（kgf）			0.6	0.9	0.6	1.1
		25℃におけるポリイミドに対する接着力（B）（kgf）			0.3	0.7	0.4	0.9
		80℃におけるガラスに対する接着力（C）（kgf）			0.3	0.2	0.4	0.2
		PCT24h後のガラスに対する接着力（kgf）			0.4	0.5	0.3	0.5
		B÷A×100（%）			50	78	67	82
		C÷A×100（%）			50	22	67	18
	低液晶汚染性				○	○	○	○

産業上の利用可能性

[0096] 本発明によれば、保存安定性、配向膜に対する接着性や高温環境下における接着性、及び、低液晶汚染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。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。

請求の範囲

[請求項1] 硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、

前記熱硬化剤は、環状構造を有さず、１分子中に１以上の３級アミノ基と、１分子中に２以上のヒドラジド基とを有する化合物を含む

ことを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

[請求項2] 前記環状構造を有さず、１分子中に１以上の３級アミノ基と、１分子中に２以上のヒドラジド基とを有する化合物は、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジドである請求項１記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項3] 前記熱硬化剤は、更に、アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含む請求項１又は２記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項4] 前記硬化性樹脂は、エポキシ化合物を含む請求項１、２又は３記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項5] 前記エポキシ化合物１当量に対する、前記環状構造を有さず、１分子中に１以上の３級アミノ基と、１分子中に２以上のヒドラジド基とを有する化合物の含有量が０．１当量以上０．４当量以下である請求項４記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項6] 前記硬化性樹脂は、エポキシ化合物を含み、

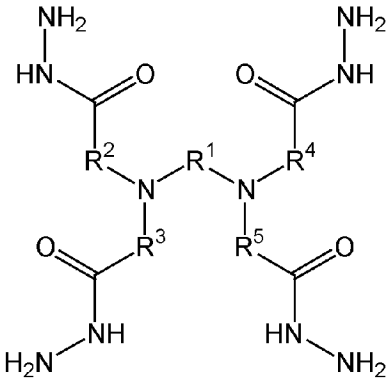
前記エポキシ化合物１当量に対する前記アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種の含有量が０．３当量以上０．８当量以下である請求項３記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項7] 硬化性樹脂と熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、

前記熱硬化剤は、下記式（１）で表される化合物及び下記式（２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含む

ことを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

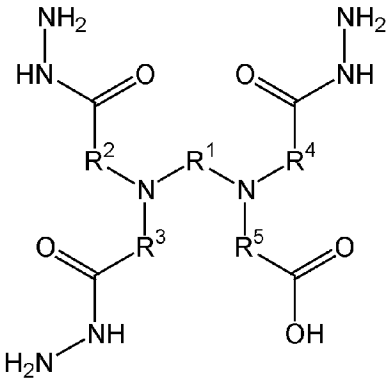
[化1]



（１）

式（１）中、Ｒ^{1}は、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表し、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、それぞれ独立して、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表す。

[化2]



（２）

式（２）中、Ｒ^{1}は、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表し、Ｒ^{2}～Ｒ^{5}は、それぞれ独立して、炭素数１以上４以下のアルキレン基を表す。

[請求項8] 前記熱硬化剤は、更に、アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種を含む請求項７記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項9] 前記硬化性樹脂は、エポキシ化合物を含む請求項７又は８記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項10] 前記エポキシ化合物１当量に対する、前記式（１）で表される化合物

及び前記式（２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の含有量が０．１当量以上０．４当量以下である請求項９記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項11] 前記硬化性樹脂は、エポキシ化合物を含み、
前記エポキシ化合物１当量に対する前記アミンアダクト化合物及びウレアアダクト化合物からなる群より選択される少なくとも１種の含有量が０．３当量以上０．８当量以下である請求項８記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項12] 前記液晶表示素子用シール剤の硬化物の２５℃におけるポリイミドに対する接着力が２５℃におけるガラスに対する接着力の５０％以上である請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０又は１１記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項13] 前記液晶表示素子用シール剤の硬化物の８０℃におけるガラスに対する接着力が２５℃におけるガラスに対する接着力の３０％以上である請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１又は１２記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項14] 前記液晶表示素子用シール剤の硬化物の２５℃における貯蔵弾性率が３．５ＧＰａ以下である請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２又は１３記載の液晶表示素子用シール剤。

[請求項15] 請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３又は１４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上下導通材料。

[請求項16] 請求項１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３若しくは１４記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項１５記載の上下導通材料を用いてなる液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/031323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F 1/1339(2006.01)i; ***C08G 59/50***(2006.01)i; ***C08K 5/17***(2006.01)i; ***C08K 5/21***(2006.01)i; ***C08K 5/24***(2006.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i; ***C09K 3/10***(2006.01)i
FI: G02F1/1339 505; C09K3/10 B; C09K3/10 E; C09K3/10 L; C08L101/00; C08K5/24; C08K5/17; C08K5/21; C08G59/50

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; C08G59/50; C08K5/17; C08K5/21; C08K5/24; C08L101/00; 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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/114184 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD) 11 October 2007 (2007-10-11) paragraphs [0006]-[0086]	1-2, 4-5, 7, 9-10, 12-16
Y	paragraphs [0006]-[0086]	3, 6, 8, 11
Y	KR 10-2008-0072321 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 06 August 2008 (2008-08-06) paragraphs [0009]-[0133]	3, 6, 8, 11
A	JP 2008-116825 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 22 May 2008 (2008-05-22) entire text	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 October 2021	**26 October 2021**
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/JP2021/031323

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2007/114184 A1	11 October 2007	US 2010/0230638 A1 paragraphs [0010]-[0106] CN 101416104 A KR 10-2008-0105173 A TW 200736772 A	
KR 10-2008-0072321 A	06 August 2008	(Family: none)	
JP 2008-116825 A	22 May 2008	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/031323

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; C08G 59/50(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/21(2006.01)i; C08K 5/24(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i
FI: G02F1/1339 505; C09K3/10 B; C09K3/10 E; C09K3/10 L; C08L101/00; C08K5/24; C08K5/17; C08K5/21; C08G59/50

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; C08G59/50; C08K5/17; C08K5/21; C08K5/24; C08L101/00; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2007/114184 A1 (積水化学工業株式会社) 11.10.2007 (2007-10-11) 段落［０００６］－［００８６］	1-2,4-5,7,9-10,12-16
Y	段落［０００６］－［００８６］	3,6,8,11
Y	KR 10-2008-0072321 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 06.08.2008 (2008-08-06) 段落［9］－［１３３］	3,6,8,11
A	JP 2008-116825 A (積水化学工業株式会社) 22.05.2008 (2008-05-22) 全文	1-16

☐ 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	国際調査報告の発送日
08.10.2021	26.10.2021

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）
磯崎　忠昭 2L 5709
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/JP2021/031323

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2007/114184 A1	11.10.2007	US 2010/0230638 A1 段落［００１０］－［０１０６］ CN 101416104 A KR 10-2008-0105173 A TW 200736772 A	
KR 10-2008-0072321 A	06.08.2008	（ファミリーなし）	
JP 2008-116825 A	22.05.2008	（ファミリーなし）	