

(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  
2023年2月2日(02.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/008542 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/62 (2006.01) C09J 201/06 (2006.01)  
C08G 65/18 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)  
C08K 5/13 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)  
C08L 101/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

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, 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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/029220

(22) 国際出願日: 2022年7月29日(29.07.2022)

(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 2021-125561 2021年7月30日(30.07.2021) 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).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 小林 崇希 (KOBAYASHI, Takaki); 〒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).

添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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,

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, SEALANT FOR DISPLAY ELEMENTS, SEALANT FOR ORGANIC EL DISPLAY ELEMENTS, OPTICAL ADHESIVE, AND OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、表示素子用封止剤、有機EL表示素子用封止剤、光学接着剤、及び、光学部材

(57) Abstract: The present invention aims to provide a curable resin composition that has excellent curing characteristics and a high refractive index for cured products. In addition, the present invention aims to provide a sealant for display elements and a sealant for organic EL display elements, that includes this curable resin composition. A further purpose of the present invention is to provide: an optical adhesive containing said curable resin composition; and an optical member including a cured product of said curable resin composition. The present invention is a curable resin composition that contains: a cationic polymerizable compound; a cationic polymerization initiator; and a fluorene compound that has a phenolic hydroxyl group in the molecules thereof.

(57) 要約: 本発明は、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高い硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤を提供することを目的とする。更に、本発明は、該硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤及び該硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材を提供することを目的とする。本発明は、カチオン重合性化合物と、カチオン重合開始剤と、分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物とを含有する硬化性樹脂組成物である。



WO 2023/008542 A1

## 明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、表示素子用封止剤、有機EL表示素子用封止剤、光学接着剤、及び、光学部材

### 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高い硬化性樹脂組成物に関する。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤に関する。更に、本発明は、該硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤及び該硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材にも関する。

### 背景技術

[0002] 従来、光学部材用の硬化性樹脂組成物として、カチオン重合性化合物とカチオン重合開始剤とを含有するカチオン硬化性樹脂組成物が用いられている。具体的には、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機EL」ともいう）表示素子等の表示素子に用いる封止剤等において、カチオン硬化性樹脂組成物及びその硬化物が用いられている。

[0003] 有機EL表示素子は、互いに対向する一対の電極間に有機発光材料層が挟持された積層体構造を有し、この有機発光材料層に一方の電極から電子が注入されるとともに他方の電極から正孔が注入されることにより有機発光材料層内で電子と正孔とが結合して発光する。このように有機EL表示素子は自己発光を行うことから、バックライトを必要とする液晶表示素子等と比較して視認性がよく、より薄型化が可能であり、かつ、直流低電圧駆動が可能であるという利点を有している。

[0004] 有機EL表示素子を構成する有機発光材料層や電極は、水分や酸素等により特性が劣化しやすいという問題がある。従って、実用的な有機EL表示素子を得るためには、有機発光材料層や電極を大気と遮断して長寿命化を図る必要がある。有機発光材料層や電極を大気と遮断する方法としては、封止剤を用いて有機EL表示素子を封止することが行われている（例えば、特許文献

1)。有機EL表示素子を封止剤で封止する場合、通常、水分や酸素等の透過を十分に抑えるため、有機発光材料層を有する積層体上にパッシベーション膜と呼ばれる無機材料膜を設け、該無機材料膜上を封止剤で封止する方法が用いられている。

[0005] 近年、有機発光材料層から発せられた光を、発光素子を形成した基板面側から取り出すボトムエミッション型の有機EL表示素子に代わって、有機発光材料層の上面側から光を取り出すトップエミッション型の有機EL表示素子が注目されている。この方式は、開口率が高く、低電圧駆動となることから、長寿命化に有利であるという利点がある。このようなトップエミッション型の有機EL表示素子では、発光層の上面側が透明であることが必要であることから、発光素子の上面側に透明な封止層を介してガラス等の透明防湿性基材を積層することにより封止している（例えば、特許文献1）。

[0006] また、偏光板等の光学材料の接着に用いられる光学接着剤や、樹脂レンズ等の光学部材にも、カチオン硬化性樹脂組成物が用いられている（例えば、特許文献2、3）。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2007-115692号公報  
特許文献2：特開2014-152194号公報  
特許文献3：国際公開2015/098736号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] トップエミッション型の有機EL表示素子では、透明防湿性基材や封止剤として十分に透明性の高いものを用いた場合であっても、電極やパッシベーション膜と封止剤との屈折率差によって、積層体から発せられた光の取り出し効率に劣るものとなることがある。

また、光学接着剤や光学部材に用いられるカチオン硬化性樹脂組成物にも、

優れた硬化性とさらなる高屈折率が求められている。

本発明は、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高い硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤を提供することを目的とする。更に、本発明は、該硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤及び該硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材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] 本開示1は、カチオン重合性化合物と、カチオン重合開始剤と、分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物とを含有する硬化性樹脂組成物である。

本開示2は、上記分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物は、1分子中にフェノール性水酸基を2つ以上有する本開示1の硬化性樹脂組成物である。

本開示3は、上記分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物は、下記式(1)で表される化合物である本開示1又は2の硬化性樹脂組成物である。

本開示4は、上記硬化性樹脂組成物100重量部中における上記分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物の含有量が3重量部以上60重量部以下である本開示1、2又は3の硬化性樹脂組成物である。

本開示5は、上記カチオン重合性化合物は、ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物、及び、ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の少なくともいずれかを含む本開示1、2、3又は4の硬化性樹脂組成物である。

本開示6は、硬化物の25℃におけるナトリウムD線の屈折率が1.6以上である本開示1、2、3、4又は5の硬化性樹脂組成物である。

本開示7は、E型粘度計を用いて、25℃にて測定した粘度が0.1Pa・s以上5000Pa・s以下である本開示1、2、3、4、5又は6の硬化性樹脂組成物である。

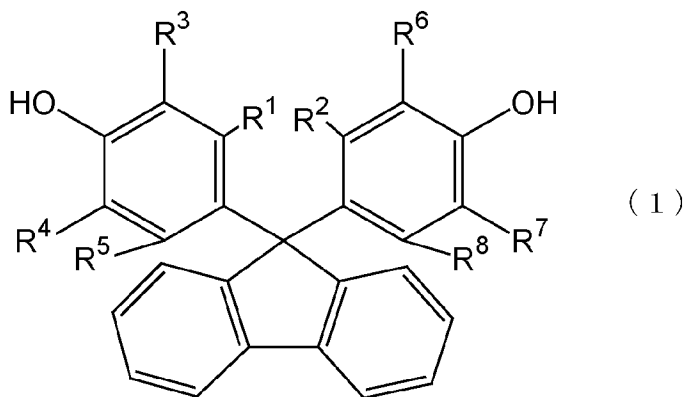
本開示 8 は、本開示 1、2、3、4、5、6 又は 7 の硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤である。

本開示 9 は、本開示 1、2、3、4、5、6 又は 7 の硬化性樹脂組成物を含む有機 EL 表示素子用封止剤である。

本開示 10 は、本開示 1、2、3、4、5、6 又は 7 の硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤である。

本開示 11 は、本開示 1、2、3、4、5、6 又は 7 の硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材である。

[0010] [化1]



[0011] 式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ水素原子であるか、又は、結合して 1 つの酸素原子を表し、 $R^3 \sim R^8$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。

以下に本発明を詳述する。

[0012] 本発明者は、カチオン重合性化合物とカチオン重合開始剤とを含有するカチオン硬化性樹脂組成物において、更に、分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物を含有するものとすることを検討した。その結果、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高い硬化性樹脂組成物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。本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の屈折率が高いため、有機 EL 表示素子等の表示素子に用いる封止剤として用いた場合に、得られる表示素子が光取り出し効率に優れるものとなる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高

いことから、光学接着剤や光学部材としても好適に用いることができるものとなる。

[0013] 本発明の硬化性樹脂組成物は、分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物（以下、「フェノール性水酸基含有フルオレン化合物」ともいう）を含有する。上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物を含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高いものとなる。原理は不明であるが、特に上記フェノール性水酸基の有無により硬化性が大きく向上することから、上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物中のフェノール性水酸基が硬化性の向上に寄与していると考えられる。

なお、本明細書において上記「フェノール性水酸基」は、芳香族置換基上に存在するヒドロキシ基を意味する。

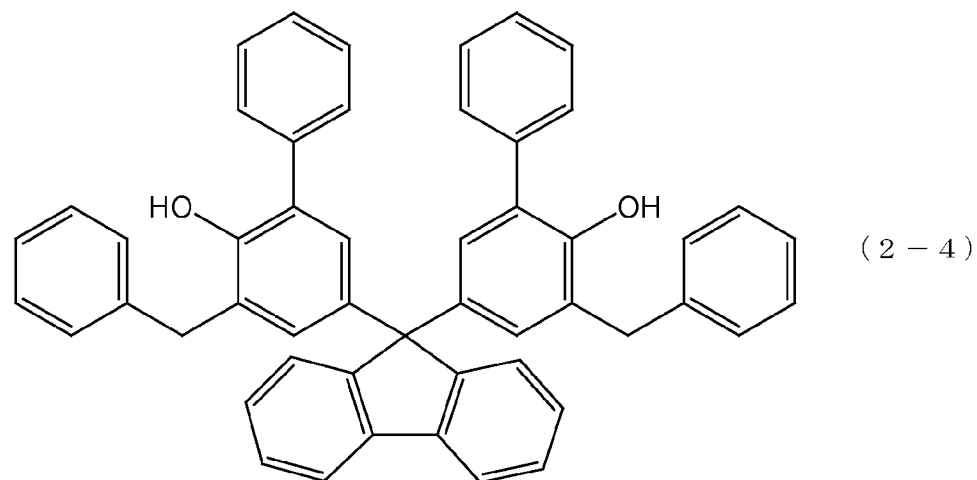
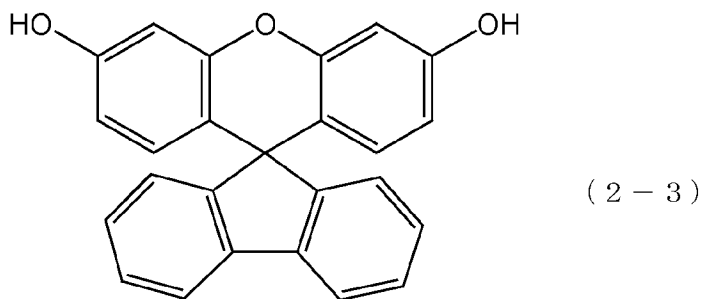
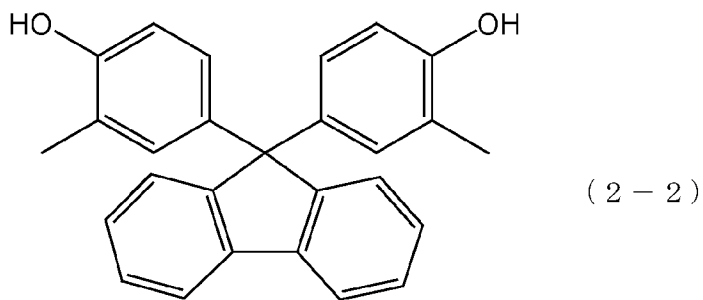
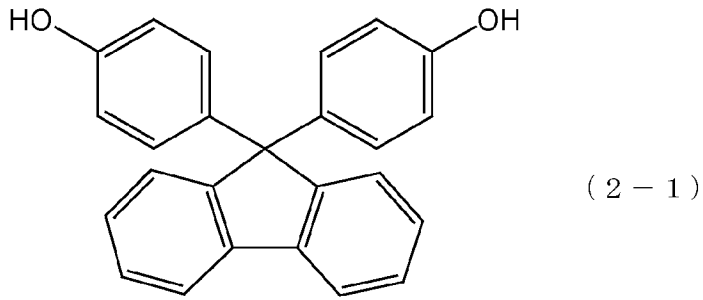
[0014] 上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物は、硬化後の物性を良好にするという観点から、1分子中にフェノール性水酸基を2つ以上有することが好ましい。

また、上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物は、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率をより高くする観点から、フルオレン骨格に含まれるもの以外の芳香環を有することが好ましい。硬化性の観点からは、フルオレン骨格に含まれるもの以外の芳香環がフェノール性水酸基を有することが好ましい。

[0015] 上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物としては、上記式（1）で表される化合物が好ましい。

[0016] 上記式（1）で表される化合物としては、例えば、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（下記式（2-1）で表される化合物）、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン（下記式（2-2）で表される化合物）、スピロ〔フルオレン-9,9'-キサンテン〕-3',6'-ジオール（下記式（2-3）で表される化合物）、下記式（2-4）で表される化合物等が挙げられる。

[0017] [化2]



[0018] 本発明の硬化性樹脂組成物100重量部中における上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物の含有量の好ましい下限は3重量部、好ましい上限は60重量部である。上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物の含有量

が3重量部以上であることにより、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率がより高いものとなる。上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物の含有量が60重量部以下であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が塗布性により優れるものとなる。上記フェノール性水酸基含有フルオレン化合物の含有量のより好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は50重量部である。

[0019] 本発明の硬化性樹脂組成物は、カチオン重合性化合物を含有する。

上記カチオン重合性化合物は、ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物、及び、ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の少なくともいずれかを含むことが好ましい。上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物、及び、上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の少なくともいずれかを含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の屈折率をより高くすることができる。

[0020] 上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物としては、粘度、屈折率、硬化性等の観点から各種の上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物を適宜選択することが可能である。

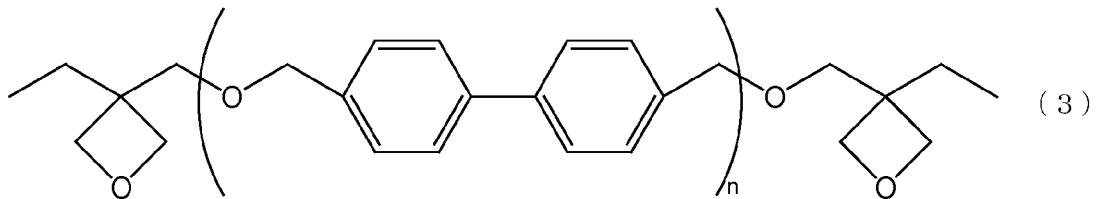
[0021] 上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物としては、具体的には例えば、*o*-フェニルフェノールグリシジルエーテル、*p*-フェニルフェノールグリシジルエーテル、4,4'-ビフェニルジイルビス(グリシジルエーテル)、4,4'-ビス(グリシジルオキシ)-1,1'-ビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビス(グリシジルオキシ)-1,1'-ビフェニル等が挙げられる。なかでも、*o*-フェニルフェノールグリシジルエーテルが好適である。

上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物としては、具体的には例えば、下記式(3)で表される化合物等が挙げられる。

上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格

とオキセタニル基とを有する化合物は、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。

[0022] [化3]



[0023] 式(3)中、 $n$ は、繰り返し数である。

該 $n$ は、式(3)で表される化合物が後述するオキセタニル当量の範囲を満たすものとなる値であることが好ましい。

[0024] 上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物のエポキシ当量及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物のオキセタニル当量の好ましい下限は110、好ましい上限は500である。上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物のエポキシ当量及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物のオキセタニル当量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が接着性、低アウトガス性、及び、塗布性により優れるものとなる。

なお、本明細書において、上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物のエポキシ当量は、(ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物の分子量) / (ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物1分子中のエポキシ基の数)を意味する。また、本明細書において、上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物のオキセタニル当量は、(ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の分子量) / (ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物1分子中のオキセタニル基の数)を意味する。

[0025] 上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物の分子量及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の分子量の好ましい下限は200、好ましい上限は1000である。上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物の分子量及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する

化合物の分子量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が接着性、低アウトガス性、及び、塗布性により優れるものとなる。

なお、本明細書において上記「分子量」は、分子構造が特定される化合物については、構造式から求められる分子量であるが、重合度の分布が広い化合物及び変性部位が不特定の化合物については、重量平均分子量を用いて表す場合がある。また、上記「重量平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で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重量平均分子量を測定する際に用いるカラムとしては、例えば、Shodex LF-804（昭和電工社製）等が挙げられる。

[0026] 上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物は25℃で液状であることが好ましい。上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物が25℃で液状であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が塗布性により優れるものとなる。

[0027] 上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物のうち市販されているものとしては、例えば、OPP-EP（四日市合成社製）等が挙げられる。上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物のうち市販されているものとしては、例えば、ETERNACOLL OXBP（宇部興産社製）等が挙げられる。

[0028] 上記カチオン重合性化合物は、上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の少なくともいずれかに加えて、その他のカチオン重合性化合物を含んでいてもよい。

上記その他のカチオン重合性化合物としては、例えば、上記カチオン重合性化合物は、上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物以外のその他のエポキシ化合物、上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物以外のその他のオキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0029] 上記その他のカチオン重合性化合物を含む場合、上記カチオン重合性化合物全体100重量部中における上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の含有量の好ましい下限は30重量部、好ましい上限は97重量部である。上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の含有量が30重量部以上であることにより、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率がより高いものとなる。上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の含有量が97重量部以下であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化性、低アウトガス性、及び、塗布性により優れるものとなる。上記ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物及び上記ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の含有量のより好ましい下限は50重量部であり、より好ましい上限は90重量部、更に好ましい上限は80重量部である。

[0030] 上記その他のエポキシ化合物としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、4,4'-ビス(1,2-エポキシシクロヘキサン)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、アジピン酸ビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イルメチル)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物、メタクリル酸[(3,4-エポキシシクロヘキサン)-1-イル]メチル、フルオレン型エポキシ化合物、1,7-オクタジエンジエポキシド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジ

グリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェニレンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0031] 上記その他のオキセタン化合物としては、例えば、3-エチル-3-((3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ)メチル)オキセタン、3-エチル-3-((2-エチルヘキシルオキシ)メチル)オキセタン、3-エチル-3-((3-(トリエトキシシリル)プロポキシ)メチル)オキセタン、フェノールノボラックオキセタン、1,4-ビス(((3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ)メチル)ベンゼン等が挙げられる。

[0032] 上記ビニルエーテル化合物としては、例えば、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジシクロペンタジエンビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

[0033] 本発明の硬化性樹脂組成物は、カチオン重合開始剤を含有する。

アニオン重合触媒を用いた場合、得られる硬化性樹脂組成物が保存安定性や硬化性や変色防止性に劣るものとなることがあるところ、本発明の硬化性樹脂組成物は、上記カチオン重合開始剤を用いることにより、これらの特性にも優れるものとなる。

上記カチオン重合開始剤としては、熱カチオン重合開始剤や光カチオン重合開始剤が挙げられる。

[0034] 上記熱カチオン重合開始剤としては、アニオン部分が $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、又は、 $(\text{BX}_4)^-$ （但し、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）で構成される、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。なかでも、スルホニウム塩が好ましい。

[0035] 上記スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボ

レート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

[0036] 上記ホスホニウム塩としては、エチルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

[0037] 上記アンモニウム塩としては、例えば、ジメチルフェニル（4-メトキシベンジル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル（4-メトキシベンジル）アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル（4-メトキシベンジル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルフェニル（4-メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ジメチルフェニル（4-メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェニル（4-メチルベンジル）アンモニウムヘキサフルオロテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネート、メチルフェニルジベンジルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェニルトリベンジルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチルフェニル（3, 4-ジメチルベンジル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチル-N-ベンジルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート、N, N-ジエチル-N-ベンジルアニリニウムテトラフルオロボレート、N, N-ジメチル-N-ベンジルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、N, N-ジエチル-N-ベンジルピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。

[0038] 上記熱カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、三新化学工業社製の熱カチオン重合開始剤、King Industries社製の熱カチオン重合開始剤等が挙げられる。

上記三新化学工業社製の熱カチオン重合開始剤としては、例えば、サンエイ

ドS I - 6 0、サンエイドS I - 8 0、サンエイドS I - B 3、サンエイドS I - B 3 A、サンエイドS I - B 4等が挙げられる。

上記King Industries社製の熱カチオン重合開始剤としては、例えば、CXC-1612、CXC-1821等が挙げられる。

[0039] 上記光カチオン重合開始剤は、光照射によりプロトン酸又はルイス酸を発生するものであれば特に限定されず、イオン性光酸発生型であってもよい、非イオン性光酸発生型であってもよい。

[0040] 上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤のアニオン部分としては、例えば、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $(\text{BX}_4)^-$ （但し、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）等が挙げられる。また、上記アニオン部分としては、 $\text{PF}_m(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_{6-m}^-$ （但し、式中、mは0以上5以下の整数であり、nは1以上6以下の整数である）等も挙げられる。

上記イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、上記アニオン部分を有する、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族アンモニウム塩、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）（（1-メチルエチル）ベンゼン）-Fe塩等が挙げられる。

[0041] 上記芳香族スルホニウム塩としては、例えば、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルス

ルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドビステトラフルオロボレート、ビス（4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル）スルフィドテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（4-（4-アセチルフェニル）チオフェニル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。なかでも、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等のトリアリールスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが好ましい。

[0042] 上記芳香族ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペン

タフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0043] 上記芳香族ジアゾニウム塩としては、例えば、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0044] 上記芳香族アンモニウム塩としては、例えば、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート、1-(ナフチルメチル)-2-シアノピリジニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0045] 上記 (2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe 塩としては、例えば、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe (II) ヘキサフルオロホスフェート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe (II) ヘキサフルオロアンチモネート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe (II) テトラフルオロボレート、(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) ((1-メチルエチル) ベンゼン) -Fe (II) テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0046] 上記非イオン性光酸発生型の光カチオン重合開始剤としては、例えば、ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホネート等が挙げられる。

[0047] 上記光カチオン重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、みどり化学社製の光カチオン重合開始剤、ユニオンカーバイド社製の光カチオン重合開始剤、ADEKA社製の光カチオン重合開始剤、3M社製の光カチオン重合開始剤、BASF社製の光カチオン重合開始剤、ソルベイ社製の光カチオン重合開始剤、サンアプロ社製の光カチオン重合開始剤等が挙げられる。

上記みどり化学社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、DTS-200等が挙げられる。

上記ユニオンカーバイド社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、UVI6990、UVI6974等が挙げられる。

上記ADEKA社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、SP-150、SP-170等が挙げられる。

上記3M社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、FC-508、FC-512等が挙げられる。

上記BASF社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、IRGACURE261、IRGACURE290等が挙げられる。

上記ソルベイ社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、PI2074等が挙げられる。

上記サンアプロ社製の光カチオン重合開始剤としては、例えば、CPI-100P、CPI-200K、CPI-210S等が挙げられる。

[0048] 上述したカチオン重合開始剤のなかでも、対アニオンがボレート系である第4級アンモニウム塩（以下、「ボレート系第4級アンモニウム塩」ともいう）が好適に用いられる。

上記ボレート系第4級アンモニウム塩の対アニオンは、 $\text{BF}_4^-$ 又は $(\text{BX}_4)^-$ （ただし、Xは、少なくとも2つ以上のフッ素若しくはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基を表す）であることが好ましい。

[0049] 上記カチオン重合開始剤の含有量は、上記カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましい下限が0.05重量部、好ましい上限が10重量部で

ある。上記カチオン重合開始剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化性、保存安定性、及び、硬化物の耐湿性により優れるものとなる。上記カチオン重合開始剤の含有量のより好ましい下限は0.1重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0050] 本発明の硬化性樹脂組成物は、安定剤を含有することが好ましい。上記安定剤を含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、より保存安定性に優れるものとなる。

[0051] 上記安定剤としては、例えば、トリエタノールアミン、ベンジルアミン、トリグリシジル-p-アミノフェノール等が挙げられる。  
これらの安定剤は、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。

[0052] 上記安定剤の含有量は、上記カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましい下限が0.001重量部、好ましい上限が2重量部である。上記安定剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が優れた硬化性を維持したまま保存安定性により優れるものとなる。上記安定剤の含有量のより好ましい下限は0.005重量部、より好ましい上限は1重量部である。

[0053] 本発明の硬化性樹脂組成物は、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、本発明の硬化性樹脂組成物と基板等との接着性を向上させる役割を有する。

[0054] 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挙げられる。  
これらの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。

[0055] 上記シランカップリング剤の含有量は、上記カチオン重合性化合物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、余剰のシランカップリング剤がブリードアウトすることを抑制しつつ、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0.5重量部、より好ましい上限は5重量部である。

また、低アウトガス性の観点からは、上記シランカップリング剤の含有量は、上記カチオン重合性化合物100重量部に対して、好ましい上限が0.5重量部であり、より好ましい上限が0.1重量部であり、更に好ましい上限が0.01重量部である。

[0056] 本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、本発明の目的を阻害しない範囲において、表面改質剤を含有してもよい。上記表面改質剤を含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の塗膜の平坦性を向上させることができる。

上記表面改質剤としては、例えば、界面活性剤やレベリング剤等が挙げられる。

[0057] 上記表面改質剤としては、例えば、シリコン系、アクリル系、フッ素系等のものが挙げられる。

上記表面改質剤のうち市販されているものとしては、例えば、ビックケミー・ジャパン社製の表面改質剤、AGCセイミケミカル社製の表面改質剤等が挙げられる。

上記ビックケミー・ジャパン社製の表面改質剤としては、例えば、BYK-330、BYK-340、BYK-345等が挙げられる。

上記AGCセイミケミカル社製の表面改質剤としては、例えば、サーフロンS-611等が挙げられる。

[0058] 本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、素子電極の耐久性を向上させる等のために、硬化性樹脂組成物中に発生した酸と反応する化合物又はイオン交換樹脂を含有してもよい。

[0059] 上記発生した酸と反応する化合物としては、酸と中和する物質、例えば、アルカリ金属の炭酸塩若しくは炭酸水素塩、又は、アルカリ土類金属の炭酸塩

若しくは炭酸水素塩等が挙げられる。具体的には例えば、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が用いられる。

- [0060] 上記イオン交換樹脂としては、陽イオン交換型、陰イオン交換型、両イオン交換型のいずれも使用することができるが、特に塩化物イオンを吸着することのできる陽イオン交換型又は両イオン交換型が好適である。
- [0061] 本発明の硬化性樹脂組成物は、粘度調整等を目的として溶剤を含有してもよいが、残存した溶剤によりアウトガスが発生したり、有機EL表示素子用封止剤として用いた場合に有機発光材料層が劣化したりする等の問題が生じるおそれがあるため、溶剤を含有しない、又は、溶剤の含有量が0.05重量%以下であることが好ましい。
- [0062] また、本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、硬化遅延剤、補強剤、軟化剤、可塑剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の公知の各種添加剤を含有してもよい。
- [0063] 本発明の硬化性樹脂組成物は、E型粘度計を用いて、25℃にて測定した粘度の好ましい下限が0.1 Pa・s、好ましい上限が5000 Pa・sである。上記粘度がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が塗布性に優れるものとなる。上記粘度のより好ましい下限は0.2 Pa・s、より好ましい上限は2000 Pa・sである。
- 上記粘度は、例えば、E型粘度計としてVISCOMETER TV-22（東機産業社製）、No. 7のローターを用いて1.0 rpmの条件にて測定することができる。
- [0064] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の25℃におけるナトリウムD線の屈折率の好ましい下限が1.6である。上記屈折率が1.6以上であることにより、有機EL表示素子等の表示素子に用いる封止剤として用いた場合に、電極やパッシベーション膜との屈折率差が小さいものとなり、その結果、得られる表示素子が光取り出し効率に優れるものとなる。上記屈折率のより好ましい下限は1.61である。

上記屈折率の好ましい上限は特にはないが、実質的な上限は1.9である。  
上記「ナトリウムD線の屈折率」は、アッベ式屈折率計を用いて測定することができる。  
また、上記屈折率を測定する硬化物としては、例えば、長さ20mm、幅10mm、厚さ100 $\mu$ mの測定片が用いられる。上記屈折率を測定する硬化物は、光硬化性樹脂組成物であれば1500mJ/cm<sup>2</sup>程度の紫外線を照射することで得ることができ、熱硬化性樹脂組成物であれば150 $^{\circ}$ Cで10分加熱することで得ることができ、光熱硬化性樹脂組成物であれば1500mJ/cm<sup>2</sup>程度の紫外線を照射した後に150 $^{\circ}$ Cで10分加熱することで得ることができる。

[0065] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化収縮率が7.0%以下であることが好ましい。上記硬化収縮率が7.0%以下であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、被着体の反りや剥がれを防止することができるものとなる。上記硬化収縮率のより好ましい上限は5.0%、更に好ましい上限は4.0%、特に好ましい上限は3.5%、最も好ましい上限は2.5%である。  
また、上記硬化収縮率の好ましい下限は特にはないが、実質的な下限は1.0%である。

なお、本明細書において上記「硬化収縮率」は、硬化前の硬化性樹脂組成物の25 $^{\circ}$ Cにおける密度をD<sub>A</sub>、硬化性樹脂組成物の硬化物の25 $^{\circ}$ Cにおける密度をD<sub>B</sub>としたとき、下記式により算出される値である。

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = ((D_B - D_A) / D_B) \times 100$$

上記密度の測定に用いる硬化物は、光硬化性樹脂組成物であれば1500mJ/cm<sup>2</sup>程度の紫外線を照射することで得ることができ、熱硬化性樹脂組成物であれば150 $^{\circ}$ Cで10分加熱することで得ることができ、光熱硬化性樹脂組成物であれば1500mJ/cm<sup>2</sup>程度の紫外線を照射した後に150 $^{\circ}$ Cで10分加熱することで得ることができる。

[0066] 本発明の硬化性樹脂組成物は、表示素子用封止剤として好適に用いることができ、有機EL表示素子用封止剤として特に好適に用いることができる。本

発明の硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤もまた、本発明の1つである。

[0067] 本発明の有機EL表示素子用封止剤は、有機発光材料層を有する積層体を被覆して封止する面内封止剤として特に好適に用いられる。

また、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、トップエミッション型の有機EL表示素子の封止に好適に用いられる。

[0068] 本発明の有機EL表示素子用封止剤を用いて有機EL表示素子を封止する方法としては、例えば、印刷、ディスペンス法、インクジェット法等により、本発明の有機EL表示素子用封止剤を基材に塗布する工程、及び、塗布した有機EL表示素子用封止剤を、加熱及び光照射の少なくともいずれかにより硬化させる工程を有する方法等が挙げられる。

[0069] 本発明の有機EL表示素子用封止剤を基材に塗布する工程において、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、基材の全面に塗布してもよく、基材の一部に塗布してもよい。塗布により形成される本発明の有機EL表示素子用封止剤の封止部の形状としては、有機発光材料層を有する積層体を外気から保護しうる形状であれば特に限定されず、該積層体を完全に被覆する形状であってもよいし、該積層体の周辺部に閉じたパターンを形成してもよいし、該積層体の周辺部に一部開口部を設けた形状のパターンを形成してもよい。

[0070] 上記有機EL表示素子用封止剤を加熱により硬化させる場合、有機発光材料層を有する積層体へのダメージを低減させつつ十分に硬化させる観点から、50℃以上120℃以下で加熱することが好ましい。

[0071] 本発明の有機EL表示素子用封止剤を光照射により硬化させる場合、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、300nm以上400nm以下の波長及び300mJ/cm<sup>2</sup>以上3000mJ/cm<sup>2</sup>以下の積算光量の光を照射することによって好適に硬化させることができる。

[0072] 上記光照射に用いる光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマレーザ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウム

ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LEDランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。これらの光源は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

これらの光源は、上記光カチオン重合開始剤の吸収波長に合わせて適宜選択される。

[0073] 本発明の有機EL表示素子用封止剤への光の照射手段としては、例えば、各種光源の同時照射、時間差をおいての逐次照射、同時照射と逐次照射との組み合わせ照射等が挙げられ、いずれの照射手段を用いてもよい。

[0074] 上記有機EL表示素子用封止剤を加熱及び光照射の少なくともいずれかにより硬化させる工程により得られる硬化物は、更に無機材料膜で被覆されていてもよい。

上記無機材料膜を構成する無機材料としては、従来公知のものを用いることができ、例えば、窒化珪素 ( $\text{SiN}_x$ ) や酸化珪素 ( $\text{SiO}_x$ ) 等が挙げられる。上記無機材料膜は、1層であってもよく、複数種の層を積層したものであってもよい。また、上記無機材料膜と本発明の有機EL表示素子用封止剤により構成される樹脂膜とを、交互に繰り返して上記積層体を被覆してもよい。

[0075] 上記有機EL表示素子を製造する方法は、本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布した基材（以下、「一方の基材」ともいう）と他方の基材とを貼り合わせる工程を有していてもよい。

上記一方の基材は、有機発光材料層を有する積層体の形成されている基材であってもよく、該積層体の形成されていない基材であってもよい。

上記一方の基材が上記積層体の形成されていない基材である場合、上記他方の基材を貼り合わせた際に、上記積層体を外気から保護できるように上記一方の基材に本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布すればよい。即ち、他方の基材を貼り合わせた際に上記積層体の位置となる場所に全面的に塗布するか、又は、他方の基材を貼り合わせた際に上記積層体の位置となる場所が完全に収まる形状に、閉じたパターンの封止剤部を形成してもよい。

また、上記有機EL表示素子を封止する方法として、いわゆるダム・フィル封止の方法を用いてもよい。即ち、まず、有機EL表示素子の基板上に表示部の周縁を囲むように硬化性のペーストを塗布する。次いで、塗布した硬化性のペーストの内側に本発明の有機EL表示素子用封止剤を塗布し、周縁の硬化性ペーストにより封止剤のはみ出しを防止しながら対向する封止基板を貼り合わせる。その後、周縁の硬化性ペーストと内側に押し拡げられた本発明の有機EL表示素子用封止剤とを、加熱及び光照射の少なくともいずれかにより硬化させる方法を用いてもよい。

[0076] 上記有機EL表示素子用封止剤を加熱及び光照射の少なくともいずれかにより硬化させる工程は、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程の前に行なってもよいし、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程の後に行なってもよい。

上記有機EL表示素子用封止剤を加熱及び光照射の少なくともいずれかにより硬化させる工程を、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程の前に行なう場合、本発明の有機EL表示素子用封止剤は、加熱及び光照射の少なくともいずれかを行ってから硬化反応が進行して接着ができなくなるまでの可使用時間が1分以上であることが好ましい。上記可使用時間が1分以上であることにより、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる前に硬化が進行し過ぎることなく、より高い接着強度を得ることができる。

[0077] 上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる工程において、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる方法は特に限定されないが、減圧雰囲気下で貼り合わせることを好ましい。

上記減圧雰囲気下の真空度の好ましい下限は0.01kPa、好ましい上限は10kPaである。上記減圧雰囲気下の真空度がこの範囲であることにより、真空装置の気密性や真空ポンプの能力から真空状態を達成するのに長時間を費やすことなく、上記一方の基材と上記他方の基材とを貼り合わせる際の本発明の有機EL表示素子用封止剤中の気泡をより効率的に除去することができる。

[0078] 本発明の硬化性樹脂組成物は、光学接着剤としても好適に用いることができる。本発明の硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤もまた、本発明の1つである。

[0079] 本発明の光学接着剤の被着体としては、例えば、光学用レンズ、光学シート、フィルター、回折格子、プリズム、光ファイバー等の光学部材が挙げられる。本発明の光学接着剤は、光学用レンズ、光学シート、フィルター、回折格子、プリズム、光ファイバー等の光学部材を接着するために用いられることが好ましい。

[0080] 本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は、光学部材としても好適に用いることができる。本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材もまた、本発明の1つである。

[0081] 本発明の光学部材は、成形体であることが好ましい。本発明の光学部材としては、例えば、光学用レンズ、オプトデバイス部材、表示デバイス部材等が挙げられる。

### 発明の効果

[0082] 本発明によれば、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高い硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤を提供することができる。更に、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤及び該硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0083] 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。

[0084] (実施例1～10、比較例1～3)

表1、2に記載された配合比に従い、各材料を、攪拌混合機を用いて攪拌速度2000rpmで攪拌混合することにより、実施例1～10、比較例1～3の各硬化性樹脂組成物を作製した。攪拌混合機としては、AR-250(シンキー社製)を用いた。

## [0085] &lt;評価&gt;

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物について以下の評価を行った。結果を表1、2に示した。

## [0086] (粘度及び保存安定性)

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物について、E型粘度計を用いて、25℃、1.0rpmの条件における粘度(初期粘度)を測定した。E型粘度計としては、VISCOMETER TV-22(東機産業社製)を用い、ローターとしては、No.7のローターを用いた。

また、実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を40℃で72時間保管したときの粘度を初期粘度と同様にして測定し、 $(40℃、72時間保管後の粘度) - (初期粘度) / (初期粘度)$ を粘度変化率として導出した。

粘度変化率が1.10未満であった場合を「○」、1.10以上2.00未満であった場合を「△」、2.00以上であった場合又はゲル化した場合を「×」として保存安定性を評価した。

## [0087] (硬化性)

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を、ガラス基板上に0.3g滴下した。次いで、実施例1~4、8~10、及び、比較例1~3で得られた硬化性樹脂組成物については、100℃で30分加熱し、実施例5~7で得られた硬化性樹脂組成物については、UV-LEDを用いて波長365nmの紫外線を1500mJ/cm<sup>2</sup>照射した。加熱又は光照射後の硬化性樹脂組成物について、硬化しているかどうか、及び、表面タック又は粘着性を有しているかどうかを確認した。

硬化し、表面タック及び粘着性を有していなかった場合を「○」、硬化しているが、表面タック又は粘着性を有していた場合を「△」、硬化しなかった場合を「×」として硬化性を評価した。

## [0088] (硬化収縮率)

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物及び硬化物の密度を、乾式

密度計（島津製作所社製、「アキュピックⅡ 1345」）を用いて測定した。なお、実施例1～4、8～10、及び、比較例1～3で得られた硬化性樹脂組成物については、150℃で10分加熱し、実施例5～7で得られた硬化性樹脂組成物については、UV-LEDを用いて波長365nmの紫外線を1500mJ/cm<sup>2</sup>照射することにより、硬化物を得た。得られた各密度から、上述した式により硬化収縮率を算出した。

[0089]（低アウトガス性）

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を、バイアル瓶中に300mg計量して封入した後、硬化させた。実施例1～4、8～10、及び、比較例1～3で得られた硬化性樹脂組成物については、100℃で30分間加熱して硬化させ、実施例5～7で得られた硬化性樹脂組成物については、UV-LEDを用いて波長365nmの紫外線を1500mJ/cm<sup>2</sup>照射して硬化させた。次いで、トルエン換算によるバイアル瓶中のアウトガス量を、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定した。ガスクロマトグラフ質量分析計としては、JMS-Q1050（日本電子社製）を用いた。アウトガス量が100ppm未満であった場合を「○○」、100ppm以上200ppm未満であった場合を「○」、200ppm以上400ppm未満であった場合を「△」、400ppm以上であった場合を「×」として低アウトガス性を評価した。

[0090]（屈折率）

厚さ100μmのシリコンゴムシートを長さ20mm、幅10mmの長方形にくり抜いて型を作製した。この型を離型PETフィルム上に置き、型の中に実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を充填した後、もう1枚の離型PETフィルムを気泡が残らないように重ね、積層体を得た。得られた積層体を2枚のガラス板に挟み込んで固定し、硬化性樹脂組成物を硬化させた。実施例1～4、8～10、及び、比較例1～3で得られた硬化性樹脂組成物については、150℃で10分間加熱して硬化させ、実施例5～7で得られた硬化性樹脂組成物については、UV-LEDを用いて波長365

n mの紫外線を1500 mJ / c m<sup>2</sup>照射して硬化させた。その後、PETフィルムを剥がしてシリコンゴムシートから封止剤の硬化物を取り出し、長さ10 mm、幅20 mm、厚さ100 μmの試験片を得た。得られた試験片について、アッベ式屈折率計を用いて、25℃におけるナトリウムD線の屈折率を測定した。アッベ式屈折率計としては、NAR-4T（アタゴ社製）を用いた。

屈折率が1.60以上であった場合を「○」、1.58以上1.60未満であった場合を「△」、1.58未満であった場合を「×」として屈折率を評価した。

[0091] (変色防止性)

100 μm厚みのPETフィルムで作製した型をガラス基板上に置き、型の中に実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を充填した後、もう1枚のガラス基板を気泡が残らないように重ね、硬化性樹脂組成物を硬化させて試験片を得た。実施例1~4、8~10、及び、比較例1~3で得られた硬化性樹脂組成物については、100℃で30分間加熱して硬化させ、実施例5~7で得られた硬化性樹脂組成物については、UV-LEDを用いて波長365 nmの紫外線を1500 mJ / c m<sup>2</sup>照射して硬化させた。

得られた試験片について、25℃において、分光光度計（日立ハイテクサイエンス社製、「U-3900」）を用いて、430 nmの波長における透過率を測定した。

透過率が97%以上であった場合を「○」、92%以上97%未満であった場合を「△」、92%未満であった場合を「×」として、変色防止性を評価した。

[0092]



[0093] [表2]

		比較例			
		1	2	3	
組成 (重量部)	カチオン 重合性化合物	ビフェニル骨格とエポキシ基とを 有する化合物	80	80	50
		その他	—	—	50
	フルオレン 化合物	フェノール性水酸基含有 フルオレン化合物	—	20	—
		フェノール性水酸基でない水酸基を 有するフルオレン化合物	20	—	—
	カチオン 重合開始剤 アニオン 重合触媒	熱カチオン重合開始剤	2	—	—
		2-メチルイミダゾール	—	2	2
		安定剤	0.01	0.01	0.01
	評価	粘度 (Pa・s)	5.4	5.7	0.2
		粘度変化率 (保存安定性)	1.00 (O)	ゲル化 (x)	1.11 (Δ)
		硬化性	x	x	O
硬化収縮率		3.1	3.8	4.5	
低アウトガス性		Δ	O	OO	
屈折率		1.63 (O)	1.64 (O)	1.57 (x)	
変色防止性		O	x	O	

産業上の利用可能性

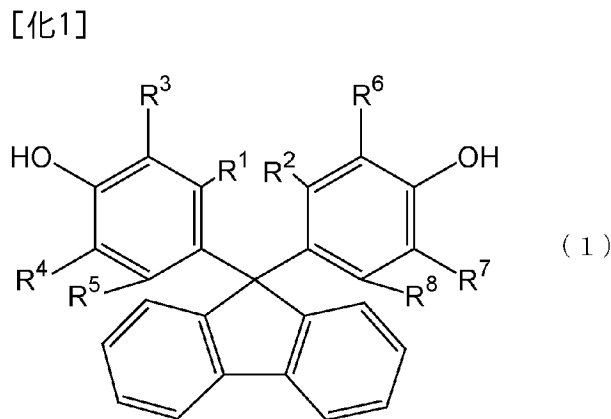
[0094] 本発明によれば、硬化性に優れ、硬化物の屈折率が高い硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤及び有機EL表示素子用封止剤を提供することができる。更に、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤及び該硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材を提供することができる。

## 請求の範囲

[請求項1] カチオン重合性化合物と、カチオン重合開始剤と、分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物は、1分子中にフェノール性水酸基を2つ以上有する請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物は、下記式(1)で表される化合物である請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。



式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ水素原子であるか、又は、結合して1つの酸素原子を表し、 $R^3 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。

[請求項4] 前記硬化性樹脂組成物100重量部中における前記分子内にフェノール性水酸基を有するフルオレン化合物の含有量が3重量部以上60重量部以下である請求項1、2又は3記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 前記カチオン重合性化合物は、ビフェニル骨格とエポキシ基とを有する化合物、及び、ビフェニル骨格とオキセタニル基とを有する化合物の少なくともいずれかを含む請求項1、2、3又は4記載の硬化性樹脂組成物。

- [請求項6] 硬化物の25℃におけるナトリウムD線の屈折率が1.6以上である請求項1、2、3、4又は5記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] E型粘度計を用いて、25℃にて測定した粘度が0.1Pa・s以上5000Pa・s以下である請求項1、2、3、4、5又は6記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の硬化性樹脂組成物を含む表示素子用封止剤。
- [請求項9] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の硬化性樹脂組成物を含む有機EL表示素子用封止剤。
- [請求項10] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の硬化性樹脂組成物を含む光学接着剤。
- [請求項11] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の硬化性樹脂組成物の硬化物を含む光学部材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/029220**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08G 59/62</i>(2006.01)i; <i>C08G 65/18</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/06</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/13</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/00</i>(2006.01)i; <i>C09J 201/06</i>(2006.01)i; <i>C09K 3/10</i>(2006.01)i; <i>H01L 27/32</i>(2006.01)i; <i>H05B 33/04</i>(2006.01)i; <i>H01L 51/50</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C08G59/62; H05B33/04; H05B33/14 A; H01L27/32; C08G65/18; C08L101/00; C08K5/13; C09K3/10 L; C09J201/06; C09J11/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08G59/62; C08G65/18; C09J11/06; C08K5/13; C08L101/00; C09J201/06; C09K3/10; H01L27/32; H05B33/04; H01L51/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-203169 A (AJINOMOTO KK) 16 November 2017 (2017-11-16) claim 1, paragraphs [0079]-[0100], synthesis examples 1-3	1-7
A		8-11
A	JP 2001-181385 A (KANSAI PAINT CO LTD) 03 July 2001 (2001-07-03) paragraph [0077]	1-11
A	JP 2004-059836 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 26 February 2004 (2004-02-26) claim 1, paragraph [0020]	1-11
P, A	WO 2022/107800 A1 (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 27 May 2022 (2022-05-27) paragraphs [0133]-[0174], P-1	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 October 2022		18 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/029220**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-203169 A	16 November 2017	(Family: none)	
JP 2001-181385 A	03 July 2001	(Family: none)	
JP 2004-059836 A	26 February 2004	(Family: none)	
WO 2022/107800 A1	27 May 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 59/62(2006.01)i; C08G 65/18(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i;                  C08L 101/00(2006.01)i; C09J 201/06(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i;                  H05B 33/04(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i                  FI: C08G59/62; H05B33/04; H05B33/14 A; H01L27/32; C08G65/18; C08L101/00; C08K5/13; C09K3/10 L;                  C09J201/06; C09J11/06</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G59/62; C08G65/18; C09J11/06; C08K5/13; C08L101/00; C09J201/06; C09K3/10; H01L27/32; H05B33/04;                  H01L51/50</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-203169 A（味の素株式会社）16.11.2017（2017-11-16） 請求項1, [0079]-[0100]合成例1-3</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-181385 A（関西ペイント株式会社）03.07.2001（2001-07-03） [0077]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-059836 A（住友ベークライト株式会社）26.02.2004（2004-02-26） 請求項1, [0020]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2022/107800 A1（昭和電工マテリアルズ株式会社）27.05.2022（2022-05-27） [0133]-[0174]P-1</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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	JP 2017-203169 A（味の素株式会社）16.11.2017（2017-11-16） 請求項1, [0079]-[0100]合成例1-3	1-7	A		8-11	A	JP 2001-181385 A（関西ペイント株式会社）03.07.2001（2001-07-03） [0077]	1-11	A	JP 2004-059836 A（住友ベークライト株式会社）26.02.2004（2004-02-26） 請求項1, [0020]	1-11	P, A	WO 2022/107800 A1（昭和電工マテリアルズ株式会社）27.05.2022（2022-05-27） [0133]-[0174]P-1	1-11
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	JP 2017-203169 A（味の素株式会社）16.11.2017（2017-11-16） 請求項1, [0079]-[0100]合成例1-3	1-7																		
A		8-11																		
A	JP 2001-181385 A（関西ペイント株式会社）03.07.2001（2001-07-03） [0077]	1-11																		
A	JP 2004-059836 A（住友ベークライト株式会社）26.02.2004（2004-02-26） 請求項1, [0020]	1-11																		
P, A	WO 2022/107800 A1（昭和電工マテリアルズ株式会社）27.05.2022（2022-05-27） [0133]-[0174]P-1	1-11																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.10.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>18.10.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中村 英司 4J 4772</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/029220

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2017-203169 A	16.11.2017	(ファミリーなし)	
JP 2001-181385 A	03.07.2001	(ファミリーなし)	
JP 2004-059836 A	26.02.2004	(ファミリーなし)	
WO 2022/107800 A1	27.05.2022	(ファミリーなし)	