

(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
2017年11月23日(23.11.2017)



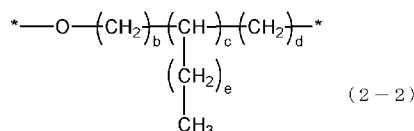
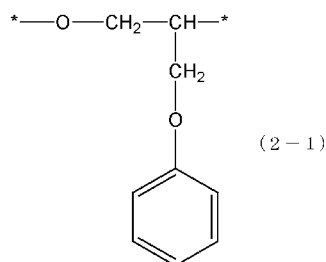
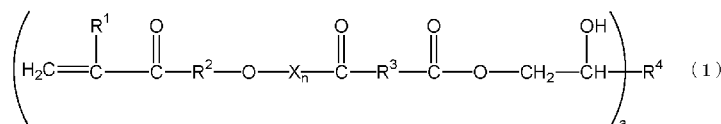
(10) 国際公開番号

WO 2017/199905 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/1339 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018181
- (22) 国際出願日: 2017年5月15日(15.05.2017)
- (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 2016-098916 2016年5月17日(17.05.2016) 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: 松井 慶枝(MATSUI, Chikae); 〒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,

(54) Title: SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENTS, VERTICALLY CONDUCTING MATERIAL AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

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



(57) Abstract: One purpose of the present invention is to provide a sealing agent for liquid crystal display elements, which enables the achievement of a liquid crystal display element that has excellent bonding properties, low possibility of contaminating liquid crystals and excellent display performance. Another purpose of the present invention is to provide: a vertically conducting material which is obtained using this sealing agent for liquid

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

crystal display elements; and a liquid crystal display element. The present invention is a sealing agent for liquid crystal display elements, which contains a curable resin and a polymerization initiator and/or a thermal curing agent, and wherein: the curable resin contains a compound represented by formula (1) and a compound having two or more epoxy groups in each molecule; the content of the compound having two or more epoxy groups in each molecule in 100 parts by weight of the curable resin is from 5 parts by weight to 25 parts by weight (inclusive); and a cured product of this sealing agent for liquid crystal display elements has a bonding strength of 290 N/cm^2 or more with respect to a glass substrate. In formula (1), R^1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R^2 represents a group represented by formula (2-1) or formula (2-2); R^3 represents a structure derived from an acid anhydride; R^4 represents a structure derived from an epoxy compound; X represents a ring-opened structure of a lactone; n represents an integer of 1-6; and a represents an integer of 1-4. In formula (2-1), * represents a bonding position. In formula (2-2), b represents an integer of 0-8; c represents an integer of 0-3; d represents an integer of 0-8; e represents an integer of 0-8; one of b, c and d is 1 or more; and * represents a bonding position.

(57) 要約: 本発明は、接着性に優れ、液晶汚染性が低く、表示性能に優れる液晶表示素子を得ることができ、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、硬化性樹脂と重合開始剤及び／又は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、前記硬化性樹脂は、下記式(1)で表される化合物と、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物とを含有し、硬化性樹脂100重量部中における1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物の含有量が5重量部以上25重量部以下であり、硬化物のガラス基板に対する接着強度が 290 N/cm^2 以上である液晶表示素子用シール剤である。式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は下記式(2-1)又は(2-2)で表される基を表し、 R^3 は酸無水物由来の構造を表し、 R^4 はエポキシ化合物由来の構造を表し、Xはラク톤の開環構造を表し、nは1～6の整数を表し、aは1～4の整数を表す。式(2-1)中、*は結合位置を表す。式(2-2)中、bは0～8の整数を表し、cは0～3の整数を表し、dは0～8の整数を表し、eは0～8の整数を表し、b、c、dのいずれか1つは1以上であり、*は結合位置を表す。

明 細 書

発明の名称：

液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、接着性に優れ、液晶汚染性が低く、表示性能に優れる液晶表示素子を得ることができる液晶表示素子用シール剤に関する。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示素子の製造方法としては、タクトタイム短縮、使用液晶量の最適化といった観点から、特許文献 1、特許文献 2 に開示されているような、硬化性樹脂と光重合開始剤と熱硬化剤とを含有する光熱併用硬化型のシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶滴下方式が用いられている。

[0003] 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上のシール剤の枠内全面に滴下し、すぐに他方の透明基板を重ね合わせ、シール部に紫外線等の光を照射して仮硬化を行う。その後、加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うことで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。

[0004] 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、装置の小型化は最も求められている課題である。装置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）。しかしながら、狭額縁設計ではシール剤がブラックマトリックスの直下に配置されるため、滴下工法を行うと、シール剤を光硬化させる際に照射した光が遮られ、シール剤の内部まで光が到達せ

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

[0005] タブレット端末や携帯端末の普及に伴い、液晶表示素子には衝撃試験、落下試験等に対する耐久性がますます要求されている。また、狭額縁設計に伴い、高温高湿環境下での駆動等における耐湿信頼性が求められており、シール剤には外部からの水の浸入を防止する性能が一層求められている。即ち、液晶表示素子の耐衝撃性、耐湿信頼性を向上させる観点で、シール剤と基板等との接着性を向上させる必要がある。しかしながら、接着性に優れ、かつ、液晶汚染性の低い（低液晶汚染性に優れる）シール剤を作製することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-133794号公報

特許文献2：特開平5-295087号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

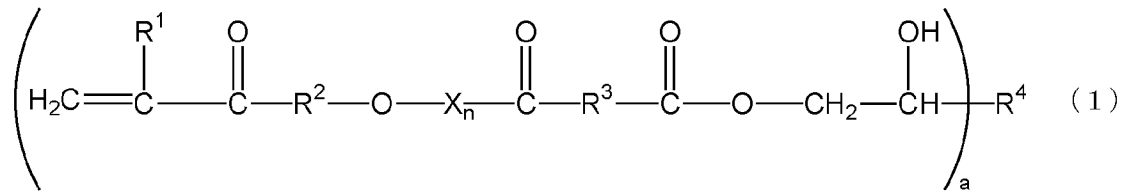
[0007] 本発明は、接着性に優れ、液晶汚染性が低く、表示性能に優れる液晶表示素子を得ることができる液晶表示素子用シール剤に関する。また、本発明は、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、硬化性樹脂と重合開始剤及び／又は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、上記硬化性樹脂は、下記式（1）で表される化合物と、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物とを含有し、硬化性樹脂100重量部中における1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物の含有量が5重量部以上25重量部以下であり、硬化物のガラス基板に

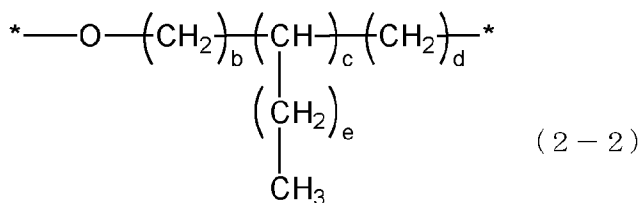
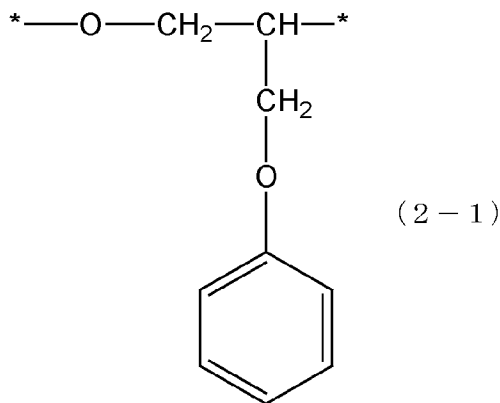
対する接着強度が 290 N/cm^2 以上である液晶表示素子用シール剤である。

[0009] [化1]



[0010] 式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は下記式(2-1)又は(2-2)で表される基を表し、 R^3 は酸無水物由来の構造を表し、 R^4 はエポキシ化合物由来の構造を表し、 X はラクTONの開環構造を表し、 n は1～6の整数を表し、 a は1～4の整数を表す。

[0011] [化2]



[0012] 式(2-1)中、*は結合位置を表す。

式(2-2)中、 b は0～8の整数を表し、 c は0～3の整数を表し、 d は0～8の整数を表し、 e は0～8の整数を表し、 b 、 c 、 d のいずれか1つは1以上であり、*は結合位置を表す。

以下に本発明を詳述する。

[0013] 本発明者は、硬化性樹脂として上記式（１）で表される化合物を用いることにより、液晶表示素子用シール剤の接着性に優れ、かつ、液晶汚染性の低いシール剤を得ることを検討した。しかしながら、得られたシール剤を用いた場合、特に高精細液晶表示素子において、残像が生じたり、コントラストが低下したり、応答速度が低下したりすることがあるという問題があった。本発明者は、表示素子に生じた残像等の原因が、シール剤の硬化物中に残った上記式（１）で表される化合物が析出して配向膜上に付着し、配向規制力の低下を引き起こしていることであると考えた。即ち、画素密度が高いため配線の数が多い高精細液晶表示素子では、配線の下に配置されるシール剤の部分が大きくなり、該配線によってシール剤に光が十分に届かず、未反応の上記式（１）で表される化合物が析出し易くなっていると考えた。そこで本発明者は更に鋭意検討した結果、上記式（１）で表される化合物と１分子中に２つ以上のエポキシ基を有する化合物とを組み合わせ用い、該１分子中に２つ以上のエポキシ基を有する化合物の含有量を特定の範囲とすることにより、接着性に優れ、液晶汚染性が低く、表示性能に優れる液晶表示素子を得ることができ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。

[0014] 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、上記式（１）で表される化合物を含有する。上記式（１）で表される化合物を含有することにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、接着性に優れ、液晶汚染性が低いものとなる。

[0015] 上記式（１）中、 R^2 は、上記式（２－１）又は（２－２）で表される基を表す。なかでも、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性や硬化物の柔軟性の観点から、上記 R^2 は、 b が１～４、 c が０、 d が０である化学式（２－２）で表される基（炭素数１～４の直鎖状のオキシアルキレン基）であることが好ましい。

[0016] 上記式（１）中、 R^3 は、酸無水物由来の構造を表す。

上記酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハ

ク酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。なかでも、無水フタル酸が好ましい。

[0017] 上記式(1)中、 R^4 は、エポキシ化合物由来の構造を表す。

上記エポキシ化合物としては、後述する1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物と同様のものが好適に用いられる。

[0018] 上記式(1)中、 X は、ラク톤の開環構造を表す。

上記ラク톤としては、例えば、 β -プロピオラク톤、 β -ブチロラク톤、 γ -ブチロラク톤、 γ -バレロラク톤、 δ -バレロラク톤、 ϵ -カプロラク톤、 γ -ヘプタラク톤、 γ -ノナラク톤、 γ -デカラクトン、 δ -デカラクトン、 γ -ドデカラクトン、 δ -ドデカラクトン、 γ -ウンデカラクトン、 δ -ウンデカラクトン、7-ブチル-2-オキセパノン等が挙げられる。なかでも、開環したときに主骨格の直鎖部分の炭素数が3～7となるものが好ましい。

[0019] 上記式(1)中、 n は1～6の整数を表す。なかでも、得られる液晶表示素子用シール剤の接着性や硬化物の柔軟性の観点から、上記 n は1～5の整数であることが好ましい。

[0020] 上記式(1)中、 a は1～4の整数を表す。なかでも、得られる液晶表示素子用シール剤の硬化物の耐熱性を向上させる観点から、上記 a は2～4の整数であることが好ましく、保存安定性の観点から、2であることがより好ましい。

[0021] 上記式(1)で表される化合物の分子量の好ましい下限は700、好ましい上限は2100である。上記式(1)で表される化合物の分子量がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤が接着性及び低液晶汚染性により優れるものとなる。

[0022] 上記硬化性樹脂100重量部中における上記式(1)で表される化合物の含有量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は50重量部である。上記式(1)で表される化合物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接着性及び低液晶汚染性により優れるものとなる。

上記式（１）で表される化合物の含有量のより好ましい上限は３０重量部である。

[0023] 上記硬化性樹脂は、１分子中に２以上のエポキシ基を有する化合物（以下、「多官能エポキシ化合物」ともいう）を含有する。上記多官能エポキシ化合物は、液晶汚染の原因となりやすいため、通常は接着性に影響を与えない範囲で配合量を少なくすることが好ましいとされる。一方、本発明の液晶表示素子用シール剤では、上記多官能エポキシ化合物の含有量を、単に接着性と液晶汚染性とを両立させることを目的としたのみの範囲ではなく、後述する範囲とする。その結果、上記式（１）で表される化合物を用いても硬化物から上記式（１）で表される化合物が析出することを抑制することができ、得られる液晶表示素子が残像の発生等を抑制して表示性能に優れるものとなる。

[0024] 上記多官能エポキシ化合物としては、例えば、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。

[0025] 上記硬化性樹脂１００重量部中における上記多官能エポキシ化合物の含有量の下限は５重量部、上限は２５重量部である。上記多官能エポキシ化合物の含有量が５重量部以上であることにより、上記式（１）で表される化合物の

析出を抑制する効果に優れ、得られる液晶表示素子が残像の発生等を抑制することができる。上記多官能エポキシ化合物の含有量が25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低液晶汚染性に優れるものとなる。上記多官能エポキシ化合物の含有量の好ましい下限は7重量部、好ましい上限は23重量部、より好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は20重量部である。

[0026] 上記硬化性樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲において、式(1)で表される化合物及び上記多官能エポキシ化合物に加えて、その他の硬化性樹脂を含有してもよい。

[0027] 上記その他の硬化性樹脂としては、例えば、式(1)で表される化合物以外のその他の(メタ)アクリル化合物や、1分子中に1つのエポキシ基を有する化合物(以下、「単官能エポキシ化合物」ともいう)等が挙げられる。

なお、本明細書において、上記「(メタ)アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを意味し、上記「(メタ)アクリル化合物」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。

[0028] 上記その他の(メタ)アクリル化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られる(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ(メタ)アクリレート、イソシアネート化合物に水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。なかでも、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。

[0029] 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、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、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。

[0030] 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-ヒドロキシー-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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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、上述した多官能エポキシ化合物と同様のものを用いることができる。

[0034] 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、EBECRYL 860、EBECRYL 3200、EBECRYL 3201、EBECRYL 3412、EBECRYL 3600、EBECRYL 3700、EBECRYL 3701、EBECRYL 3702、EBECRYL 3703、EBECRYL 3800、EBECRYL 6040、EBECRYL RDX 63182（いずれもダイセル・オルネクス社製）、EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020（いずれも新中村化学工業社製）、エポキシエステルM-600A、エポキシエステル40EM、エポキシエステル70PA、エポキシエステル200PA、エポキシエステル80MFA、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3002A、エポキシエステル1600A、エポキシエステル3000M、エポキシエステル3000A、エポキシエステル200EA、エポキシエステル400EA（いずれも共栄社化学社製）、デナコールアクリレートDA-141、デナコールアクリレートDA-314、デナコールアクリレートDA-911（いずれもナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

[0035] 上記イソシアネート化合物に水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を反

応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、2つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物1当量に対して水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体2当量を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

[0036] 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。

[0037] 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、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリオールと過剰のイソシアネート化合物との反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。

[0038] 上記ウレタン（メタ）アクリレートの原料となる、水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体としては、例えば、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）アクリレート等のヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレートや、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコー

ルのモノ（メタ）アクリレートや、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート又はジ（メタ）アクリレートや、ビスフェノールA型エポキシアクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0039] 上記ウレタン（メタ）アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、M-1100、M-1200、M-1210、M-1600（いずれも東亜合成社製）、EBECRYL 210、EBECRYL 220、EBECRYL 230、EBECRYL 270、EBECRYL 1290、EBECRYL 2220、EBECRYL 4827、EBECRYL 4842、EBECRYL 4858、EBECRYL 5129、EBECRYL 6700、EBECRYL 8402、EBECRYL 8803、EBECRYL 8804、EBECRYL 8807、EBECRYL 9260（いずれもダイセル・オルネクス社製）、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（いずれも根上工業社製）、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（いずれも新中村化学工業社製）、AH-600、AI-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T（いずれも共栄社化学社製）等が挙げられる。

[0040] 上記単官能エポキシ化合物としては、例えば、部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

なお、本明細書において上記部分（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂とは、

1分子中に1つのエポキシ基と1つ以上の（メタ）アクリロイル基とを有する化合物を意味し、例えば、上述した多官能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。

[0041] 上記その他の硬化性樹脂は、液晶汚染を抑制する観点から、 $-OH$ 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。

[0042] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、重合開始剤及び／又は熱硬化剤を含む。

上記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好適に用いられる。

[0043] 上記ラジカル重合開始剤としては、加熱によりラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤、光照射によりラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

[0044] 上記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、チオキサントン等が挙げられる。

[0045] 上記光ラジカル重合開始剤のうち市販されているものとしては、例えば、IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE01、ルシリンTPO（いずれもBASF社製）、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル（いずれも東京化成工業社製）、KR-02（ライトケミカル社製）等が挙げられる。

[0046] 上記熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物等からなるものが挙げられる。なかでも、高分子アゾ化合物からなる高分子アゾ開始剤が好ましい。

なお、本明細書において高分子アゾ開始剤とは、アゾ基を有し、熱によって（メタ）アクリロイルオキシ基を硬化させることができるラジカルを生成する、数平均分子量が300以上の化合物を意味する。

[0047] 上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量の好ましい下限は1000、好ましい上限は30万である。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量がこの範囲であることにより、液晶への悪影響を防止しつつ、硬化性樹脂へ容易に混合することができる。上記高分子アゾ開始剤の数平均分子量のより好ましい下限は5000、より好ましい上限は10万であり、更に好ましい下限は1万、更に好ましい上限は9万である。

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

[0048] 上記高分子アゾ開始剤としては、例えば、アゾ基を介してポリアルキレンオキサイドやポリジメチルシロキサン等のユニットが複数結合した構造を有するものが挙げられる。

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

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

[0049] 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。

- [0050] 上記重合開始剤の含有量は、硬化性樹脂全体 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 30 重量部である。上記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優れた保存安定性を維持したまま、硬化性により優れるものとなる。上記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 10 重量部であり、更に好ましい上限は 5 重量部である。
- [0051] 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、固形の有機酸ヒドラジドが好適に用いられる。
- [0052] 上記固形の有機酸ヒドラジドとしては、例えば、1,3-ビス（ヒドラジノカルボエチルー5-イソプロピルヒダントイン）、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、市販されているものとしては、例えば、SDH、ADH（大塚化学社製）、MDH（日本ファインケム社製）、アミキュアVDH、アミキュアVDH-J、アミキュアUDH（いずれも味の素ファインテクノ社製）等が挙げられる。
- [0053] 上記熱硬化剤の含有量は、硬化性樹脂全体 100 重量部に対して、好ましい下限が 1 重量部、好ましい上限が 50 重量部である。上記熱硬化剤の含有量が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優れた塗布性や保存安定性を維持したまま、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 重量部である。
- [0054] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、保存安定性を向上させる等の観点から、重合禁止剤を含有することが好ましい。
- [0055] 上記重合禁止剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチルクレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリルβ-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェ

ノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-(β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*sec*-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、ハイドロキノン、*p*-メトキシフェノール等が挙げられる。

[0056] 上記重合禁止剤の含有量は、硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.005重量部、好ましい上限が0.2重量部である。上記重合禁止剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の優れた硬化性を維持したまま、保存安定性の向上等の効果をより発揮することができる。上記重合禁止剤の含有量のより好ましい下限は0.007重量部、より好ましい上限は0.18重量部である。

[0057] 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更なる接着性の向上、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することが好ましい。

[0058] 上記充填剤としては、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、珪酸カルシウム等の無機充填剤や、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等の有機充填剤が挙げられる。

[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、塗布性等の悪化を抑制しつつ、接着性の向上等の効果をより発揮することができる。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。

[0060] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、接着性を更に向上させることを目的として、シランカップリング剤を含有することが好ましい。上記シランカップリング剤は、主にシール剤と基板等とを良好に接着するための接着助剤としての役割を有する。

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。

[0061] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記シランカップリング剤の含有量の好ましい下限は0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。上記シランカップリング剤の含有量がこの範囲であることにより、液晶汚染の発生を抑制しつつ、接着性を向上させる効果をより発揮することができる。上記シランカップリング剤の含有量のより好ましい下限は0.3重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0062] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、遮光剤を含有してもよい。上記遮光剤を含有することにより、本発明の液晶表示素子用シール剤は、遮光シール剤として好適に用いることができる。

[0063] 上記遮光剤としては、例えば、酸化鉄、チタンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、フラーレン、カーボンブラック、樹脂被覆型カーボンブラック等が挙げられる。なかでも、チタンブラックが好ましい。

[0064] 上記チタンブラックは、波長300～800nmの光に対する平均透過率と比較して、紫外線領域付近、特に波長370～450nmの光に対する透過率が高くなる物質である。即ち、上記チタンブラックは、可視光領域の波長の光を十分に遮蔽することで本発明の液晶表示素子用シール剤に遮光性を付与する一方、紫外線領域付近の波長の光は透過させる性質を有する遮光剤である。本発明の液晶表示素子用シール剤に含有される遮光剤としては、絶縁

性の高い物質が好ましく、絶縁性の高い遮光剤としてもチタンブラックが好適である。

[0065] 上記チタンブラックは、表面処理されていないものでも十分な効果を発揮するが、表面がカップリング剤等の有機成分で処理されているものや、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の無機成分で被覆されているもの等、表面処理されたチタンブラックを用いることもできる。なかでも、有機成分で処理されているものは、より絶縁性を向上できる点で好ましい。

また、遮光剤として上記チタンブラックを含有する本発明の液晶表示素子用シール剤を用いて製造した液晶表示素子は、十分な遮光性を有するため、光の漏れ出しがなく高いコントラストを有し、優れた画像表示品質を有する液晶表示素子を実現することができる。

[0066] 上記チタンブラックのうち市販されているものとしては、例えば、1 2 S、1 3 M、1 3 M-C、1 3 R-N、1 4 M-C（いずれも三菱マテリアル社製）、ティラックD（赤穂化成社製）等が挙げられる。

[0067] 上記チタンブラックの比表面積の好ましい下限は $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましい上限は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましい下限は $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましい上限は $25 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

また、上記チタンブラックの体積抵抗の好ましい下限は $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましい上限は $3 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、より好ましい下限は $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましい上限は $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。

[0068] 上記遮光剤の一次粒子径は、液晶表示素子の基板間の距離以下であれば特に限定されないが、好ましい下限は 1 nm 、好ましい上限は $5 \mu\text{m}$ である。上記遮光剤の一次粒子径がこの範囲であることにより、得られる液晶表示素子用シール剤の粘度やチクソトロピーが大きく増大することなく、塗布性により優れるものとなる。上記遮光剤の一次粒子径のより好ましい下限は 5 nm 、より好ましい上限は 200 nm 、更に好ましい下限は 10 nm 、更に好ましい上限は 100 nm である。

なお、上記遮光剤の一次粒子径は、粒度分布計（例えば、PARTICLE SIZING SYSTEMS社製、「NICOMP 380ZLS」）を用いて測定することができる。

[0069] 本発明の液晶表示素子用シール剤100重量部中における上記遮光剤の含有量の好ましい下限は5重量部、好ましい上限は80重量部である。上記遮光剤の含有量が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、描画性が低下することなく、遮光性を向上させる効果をより発揮できる。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。

[0070] 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、レベリング剤等の添加剤を含有してもよい。

[0071] 本発明の液晶表示素子用シール剤を製造する方法としては、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、硬化性樹脂と、重合開始剤及び／又は熱硬化剤と、必要に応じて添加するシランカップリング剤等の添加剤とを混合する方法等が挙げられる。

[0072] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化物のガラス基板に対する接着強度の下限が 290 N/cm^2 である。上記接着強度が 290 N/cm^2 以上であることにより、得られる液晶表示素子が耐衝撃性に優れるものとなる。上記接着強度の好ましい下限は 310 N/cm^2 、より好ましい下限は 330 N/cm^2 である。

上記接着強度は高いほどよく、好ましい上限はないが、実質的な上限は 400 N/cm^2 である。

なお、上記硬化物のガラス基板に対する接着強度は、以下の方法で測定できる。

まず、液晶表示素子用シール剤をガラス基板に塗布し、別のガラス基板をそ

の上に重ね合わせて液晶表示素子用シール剤を押し広げ、 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を30秒照射した後、 120°C で1時間加熱を行うことにより接着試験片を作製する。次いで、得られた接着試験片について、テンションゲージを用いることにより、上記硬化物のガラス基板に対する接着強度を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は高温での硬化に適しており、 100°C 以上で硬化させて用いることが好ましく、 110°C 以上で硬化させて用いることがより好ましい。

[0074] 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。本発明の液晶表示素子用シール剤と導電性微粒子とを含有する上下導通材料もまた、本発明の1つである。

[0075] 上記導電性微粒子としては、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。

[0076] 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。

[0077] 本発明の液晶表示素子用シール剤は、得られる液晶表示素子におけるシール剤の開口率が低い場合でも、残像の発生等を抑制して該液晶表示素子が表示性能に優れるものとなるため、シール剤の開口率の低い液晶表示素子に好適に用いられる。具体的には、本発明の液晶表示素子用シール剤は、シール剤の開口率が50%以下の液晶表示素子に好適に用いられ、シール剤の開口率が30%以下の液晶表示素子により好適に用いられる。

なお、上記「シール剤の開口率」は、シール剤が配線等によって隠れていない部分の割合を意味し、光学顕微鏡を用いてシール剤の上部に配置される金属配線の形状を観察することにより測定することができる。

[0078] 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、具体的には例えば、基板に本発明の液晶表示素子用シール剤等をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により枠状のシールパターンを形成する工程、本発明の液晶表示素子用シール剤等が未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板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、及び、本発明の液晶表示素子用シール剤等のシールパターン部分に紫外線等の光を照射してシール剤を仮硬化させる工程、及び、仮硬化させたシール剤を加熱して本硬化させる工程を有する方法等が挙げられる。

発明の効果

- [0079] 本発明によれば、接着性に優れ、液晶汚染性が低く、表示性能に優れる液晶表示素子を得ることができる液晶表示素子用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導通材料及び液晶表示素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0080] 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。

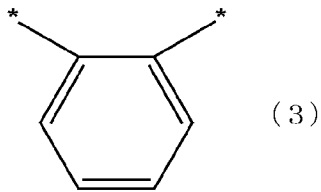
- [0081] (硬化性樹脂Aの作製)

反応フラスコに、2-ヒドロキシエチルアクリレート116重量部と、 β -プロピオラクトン114重量部と、重合禁止剤としてハイドロキノン0.3重量部とを加え、マントルヒーターを用いて90℃で5時間攪拌した後、無水フタル酸148重量部を加えて更に5時間攪拌した。次いで、得られた反応物にビスフェノールAジグリシジルエーテル170重量部を加え、90℃で5時間攪拌することにより、硬化性樹脂Aを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Aは、上記式(1)で表される化合物(R^1 が水素原子、 R^2 が上記式(2-2)で表される基($b=2$ 、 $c=0$ 、 $d=0$)、 R^3 が下記式(3)で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が下記式(4)で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル由来の構造、Xが下記式(5)で表される β -プロピオラ

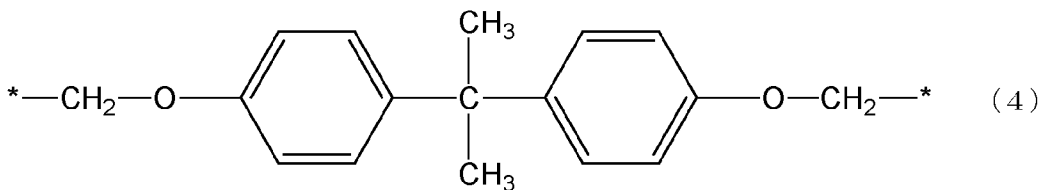
クトンの開環構造、 $n = 2$ 、 $a = 2$)であることを確認した。

[0082] [化3]



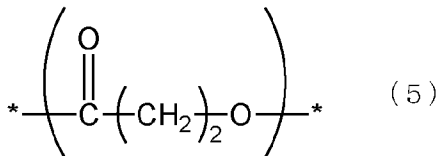
[0083] 式(3)中、*は結合位置を表す。

[0084] [化4]



[0085] 式(4)中、*は結合位置を表す。

[0086] [化5]



[0087] 式(5)中、*は結合位置を表す。

[0088] (硬化性樹脂Bの作製)

β -プロピオラクトンの配合量を360重量部に変更したこと以外は、上記「(硬化性樹脂Aの作製)」と同様にして硬化性樹脂Bを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Bは、上記式(1)で表される化合物(R^1 が水素原子、 R^2 が上記式(2-2)で表される基($b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$)、 R^3 が上記式(3)で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式(4)で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル由来の構造、Xが上記式(5)で表される β -プロピオラクトンの開環構造、 $n = 5$ 、 $a = 2$)であることを確認した。

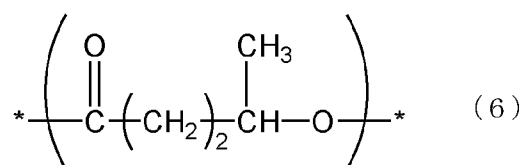
[0089] (硬化性樹脂Cの作製)

β -プロピオラクトン114重量部に代えて γ -バレロラクトン200重量

部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬化性樹脂Cを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Cは、上記式（1）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（2-2）で表される基（ $b=2$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ ）、 R^3 が上記式（3）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（4）で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル由来の構造、Xが下記式（6）で表される γ -バレロラクTONの開環構造、 $n=2$ 、 $a=2$ ）であることを確認した。

[0090] [化6]



[0091] 式（6）中、*は結合位置を表す。

[0092] （硬化性樹脂Dの作製）

β -プロピオラクTON 114重量部に代えて γ -バレロラクTON 500重量部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬化性樹脂Dを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Dは、上記式（1）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（2-2）で表される基（ $b=2$ 、 $c=0$ 、 $d=0$ ）、 R^3 が上記式（3）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（4）で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル由来の構造、Xが上記式（6）で表される γ -バレロラクTONの開環構造、 $n=5$ 、 $a=2$ ）であることを確認した。

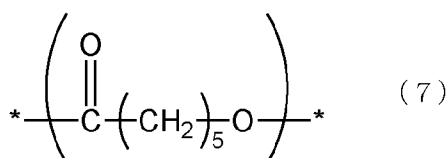
[0093] （硬化性樹脂Eの作製）

β -プロピオラクTON 114重量部に代えて ϵ -カプロラクTON 114重量部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬化性樹脂Eを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Eは

、上記式（１）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（２－２）で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（３）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（４）で表されるビスフェノールＡジグリシジルエーテル由来の構造、 X が下記式（７）で表される ϵ －カプロラクトンの開環構造、 $n = 1$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

[0094] [化7]



[0095] 式（７）中、＊は結合位置を表す。

[0096] （硬化性樹脂Fの作製）

β －プロピオラクトン１１４重量部に代えて ϵ －カプロラクトン２２８重量部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬化性樹脂Fを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Fは、上記式（１）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（２－２）で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（３）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（４）で表されるビスフェノールＡジグリシジルエーテル由来の構造、 X が上記式（７）で表される ϵ －カプロラクトンの開環構造、 $n = 2$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

[0097] （硬化性樹脂Gの作製）

β －プロピオラクトン１１４重量部に代えて ϵ －カプロラクトン３４２重量部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬化性樹脂Gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Gは、上記式（１）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（２－２）で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（３）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（４）で表されるビスフェノールＡジグリシジルエーテル由来の構造、 X が上記式（７）で表される ϵ －カプロラクトンの開環構造、 $n = 2$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

リシジルエーテル由来の構造、Xが上記式（7）で表される ϵ -カプロラク
トンの開環構造、 $n = 3$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

[0098]（硬化性樹脂Hの作製）

β -プロピオラクトン114重量部に代えて ϵ -カプロラクトン456重量
部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬
化性樹脂Hを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Hは
、上記式（1）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（2-2）
で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（3）で表される無
水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（4）で表されるビスフェノールAジグ
リシジルエーテル由来の構造、Xが上記式（7）で表される ϵ -カプロラク
トンの開環構造、 $n = 4$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

[0099]（硬化性樹脂Iの作製）

β -プロピオラクトン114重量部に代えて ϵ -カプロラクトン570重量
部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬
化性樹脂Iを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Iは
、上記式（1）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（2-2）
で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（3）で表される無
水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（4）で表されるビスフェノールAジグ
リシジルエーテル由来の構造、Xが上記式（7）で表される ϵ -カプロラク
トンの開環構造、 $n = 5$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

[0100]（硬化性樹脂Jの作製）

β -プロピオラクトン114重量部に代えて ϵ -カプロラクトン684重量
部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬
化性樹脂Jを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Jは
、上記式（1）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（2-2）

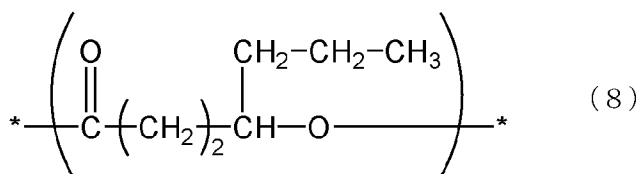
で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（3）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（4）で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル由来の構造、 X が上記式（7）で表される ϵ -カプロラクトンの開環構造、 $n = 6$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

[0101]（硬化性樹脂Kの作製）

β -プロピオラクトン114重量部に代えて γ -ヘブタラクトン256重量部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬化性樹脂Kを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Kは、上記式（1）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（2-2）で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（3）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（4）で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル由来の構造、 X が下記式（8）で表される γ -ヘブタラクトンの開環構造、 $n = 2$ 、 $a = 2$ ）であることを確認した。

[0102] [化8]



[0103] 式（8）中、*は結合位置を表す。

[0104]（硬化性樹脂Lの作製）

β -プロピオラクトン114重量部に代えて γ -ヘブタラクトン640重量部を配合したこと以外は、上記「（硬化性樹脂Aの作製）」と同様にして硬化性樹脂Lを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR分析により、硬化性樹脂Lは、上記式（1）で表される化合物（ R^1 が水素原子、 R^2 が上記式（2-2）で表される基（ $b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$ ）、 R^3 が上記式（3）で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が上記式（4）で表されるビスフェノールAジグリシジルエーテル由来の構造、 X が上記式（8）で表される γ -ヘブタラク

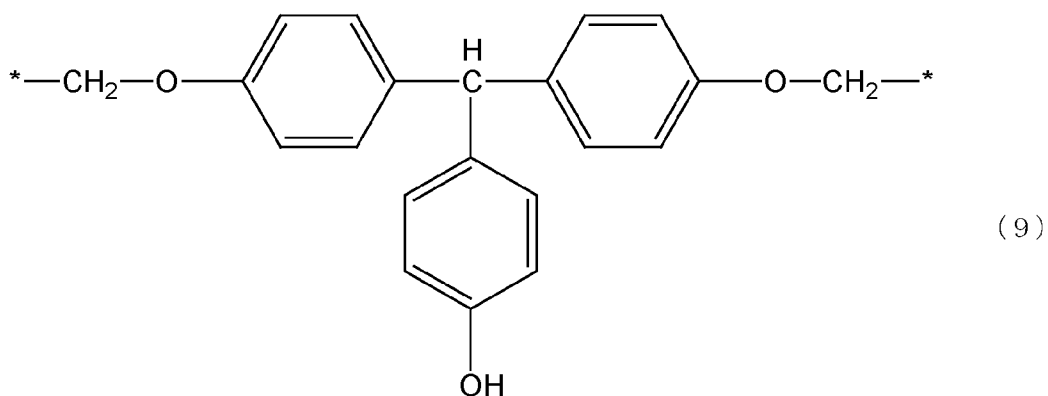
トンの開環構造、 $n = 5$ 、 $a = 2$)であることを確認した。

[0105] (硬化性樹脂Mの作製)

β -プロピオラクトン 114 重量部に代えて ϵ -カプロラクトン 342 重量部を配合し、ビスフェノールAジグリシジルエーテル 170 重量部に代えて トリス (p-ヒドロキシフェニル) メタンジグリシジルエーテル 230 重量部を配合したこと以外は、上記「(硬化性樹脂Aの作製)」と同様にして硬化性樹脂Mを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、及び、FT-IR 分析により、硬化性樹脂Mは、上記式(1)で表される化合物 (R^1 が水素原子、 R^2 が上記式(2-2)で表される基 ($b = 2$ 、 $c = 0$ 、 $d = 0$)、 R^3 が上記式(3)で表される無水フタル酸由来の構造、 R^4 が下記式(9)で表されるトリス (p-ヒドロキシフェニル) メタンジグリシジルエーテル由来の構造、Xが上記式(7)で表される ϵ -カプロラクトンの開環構造、 $n = 3$ 、 $a = 2$)であることを確認した。

[0106] [化9]



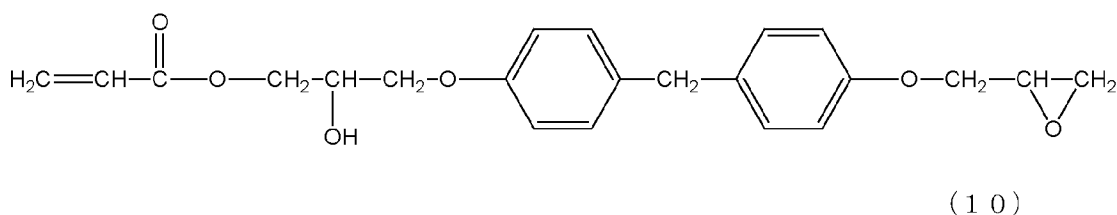
[0107] 式(9)中、*は結合位置を表す。

[0108] (部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂の作製)

ビスフェノールFジグリシジルエーテル 312 重量部をトルエン 600 mL に溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン 0.2 g を加え、均一な溶液とした。得られた溶液にアクリル酸 72 重量部を還流撹拌下において2時間かけて滴下した後、更に還流撹拌を6時間行った。次に、トルエンを除去

することによって、下記式（１０）で表される部分アクリル変性ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂を得た。

[0109] [化10]



[0110] （実施例１～１７、比較例１～５）

表１～３に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式攪拌装置（シンキー社製、「あわとり練太郎」）にて攪拌した後、セラミック３本ロールにて均一に混合して実施例１～１７、比較例１～５の液晶表示素子用シール剤を得た。

[0111] ＜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１～３に示した。

[0112] （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をシリンジに入れ、真空脱泡装置（シンキー社製、「ＡＲＶ－２００」）で、１５００ｒｐｍ、３ｔｏｒｒの条件で１０分間真空脱泡し、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下に２週間放置した後、少量をスパチュラで取り出しガラス基板に手作業で塗布し、シール剤のゲル化が進んでいないかを調べた。

ゲル化せず、容易にガラス基板に塗布できたものを「○」、ゲル化して塗布性が悪化したものを「△」、塗布できなかったものを「×」として保存安定性を評価した。

[0113] （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径５μｍのポリマービーズ（積水化学工業社製、「ミクロパールＳＰ」）３重量部を遊星式攪拌装置によって分散させ均一な液とした。得られ

た液の極微量をガラス基板（ $20\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$ ）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て液晶表示素子用シール剤を押し広げた。その状態で 100 mW/cm^2 の紫外線を30秒照射した後、 120°C で1時間加熱を行い、接着試験片を得た。

得られた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を測定した。

[0114]（液晶表示素子の表示性能（残像防止性））

サンプル瓶に液晶（チッソ社製、「JC-5001LA」） 0.5 g を入れ、実施例及び比較例で得られた各液晶滴下工法用シール剤 0.1 g を加えて振とうした後、 120°C で1時間加熱し、室温（ 25°C ）に戻した。

透明電極と配向膜（日産化学社製、「SE7492」）とを有するガラス基板の配向膜上に、実施例及び比較例で得られた各液晶滴下工法用シール剤を正方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布した。続いて、上記サンプル瓶から取り出した液晶の微小滴を基板上の枠内全面に滴下塗布し、真空中にて別のガラス基板を重ね合わせた。真空を解除し、 100 mW/cm^2 の紫外線を30秒照射した後、 120°C で1時間加熱することによりシール剤を硬化させて液晶表示素子（シール剤の開口率20%）を得た。

得られた液晶表示素子について、 1.5 V の交流電圧を印加しながら 1 V の直流電圧を印加した際の残像の発生具合を目視にて確認した。その結果、残像が全く確認されなかった場合を「○」、わずかに残像が確認された場合を「△」、酷い残像が確認された場合を「×」として液晶表示素子の表示性能（残像防止性）を評価した。

[0115]（液晶表示素子の表示性能（低液晶汚染性））

透明電極と配向膜（日産化学社製、「SE7492」）とを有するガラス基板の配向膜上に、実施例及び比較例で得られた各液晶滴下工法用シール剤を正方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布した。続いて、液晶（チッソ社製、「JC-5001LA」）の微小滴を基板上の枠内全面に滴下塗布し、真空中にて別のガラス基板を重ね合わせた。真空を解除し、表示部にマス

クをして 100 mW/cm^2 の紫外線を 30 秒照射した後、 120°C で 1 時間加熱することによりシール剤を硬化させて液晶表示素子（シール剤の開口率 20%）を得た。得られた液晶表示素子について、偏光顕微鏡を用いて表示部のシール剤周辺を確認した。その結果、表示ムラが全く確認されなかった場合を「○」、わずかに表示ムラが確認された場合を「△」、酷い表示ムラが確認された場合を「×」として液晶表示素子の表示性能（低液晶汚染性）を評価した。

[0116] （液晶表示素子の耐衝撃性）

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、上記「（液晶表示素子の表示性能（低液晶汚染性）」と同様にして液晶表示素子をそれぞれ 10 セルずつ作製した。

各液晶表示素子を 2 m の高さから落下させる落下試験を行い、落下試験後、全てのセルに剥がれや割れによる液晶漏れがなかった場合を「○」、1 セル以上 9 セル以下の液晶表示素子に液晶漏れがあった場合を「△」、全ての液晶表示素子に液晶漏れがあった場合を「×」として液晶表示素子の耐衝撃性を評価した。

[0117]

[表1]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
組成 (重量部)	硬化性樹脂	式(1)で 表される化合物	硬化性樹脂A						
			硬化性樹脂B						
			硬化性樹脂C						
			硬化性樹脂D						
		多官能 エポキシ化合物	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DIC社製、「エピクロン850」)						
	その他	部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ビスフェノールA型エポキシアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3700」)							
			KR-02 (ライトケミカル社製)						
			マロン酸ジブトラジド (日本ファインケム社製、「MDH」)						
	光重合開始剤		2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール						
	熱硬化剤								
評価	重合禁止剤								
	充填剤								
	シリカ カップリング剤								
	保存安定性								
	接着性(接着強度(N/cm ²))								
	液晶表示素子の表示性能(残像防止性)								
	液晶表示素子の表示性能(低液晶汚染性)								
	液晶表示素子の耐衝撃性								

[0118] [表2]

		実施例															
		9	10	11	12	13	14	15	16	17							
組成 (重量部)	硬化性樹脂	式(1)で 表される化合物	硬化性樹脂E														
			硬化性樹脂F														
			硬化性樹脂G														
			硬化性樹脂H														
			硬化性樹脂I														
			硬化性樹脂J														
			硬化性樹脂K														
			硬化性樹脂L														
			硬化性樹脂M														
		多官能 エポキシ化合物	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DIC社製、「エピクロン850」)														
		その他	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、「EBECRYL3700」)														
			ビスフェノールA型エポキシアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3700」)														
		光重合開始剤	KR-02 (ライオンケミカル社製)														
		熱硬化剤	マロン酸ジヒドランド (日本フアインケム社製、「MDH」)														
		重合禁止剤	2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール														
	充填剤	シリカ (アドマテックス社製、「SO-C1」)															
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 (信越化学工業社製、「KBM-403」)																
		保存安定性															
		接着性(接着強度(N/cm ²))															
		液晶表示素子の表示性能(残像防止性)															
		液晶表示素子の表示性能(低液晶汚染性)															
		液晶表示素子の耐衝撃性															
評価																	

[0119]

[表3]

			比較例				
			1	2	3	4	5
組成 (重量部)	硬化性樹脂	式(1)で表される化合物	硬化性樹脂A				
		多官能エポキシ化合物	—	—	30	30	30
		その他	—	15	—	1	30
	硬化性樹脂	部分アクリル変性ビスフェノールF型エポキシ樹脂	25	25	25	25	25
			75	60	45	44	15
		ビスフェノールA型エポキシアクリレート (ダイセル・オルネクス社製、「EBECRYL3700」)	3	3	3	3	3
		KR-02 (ライトケミカル社製)	3	3	3	3	3
		マロン酸ジヒドランジド (日本ファインケム社製、「MDH」)	3	3	3	3	3
		2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		シリカ (アドマテックス社製、「SO-C1」)	15	15	15	15	15
評価	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 (信越化学工業社製、「KBM-403」)	1	1	1	1	1
	保存安定性		○	○	○	○	○
	接着性(接着強度(N/cm ²))		285	293	311	318	362
	液晶表示素子の表示性能(残像防止性)		○	○	×	×	○
	液晶表示素子の表示性能(低液晶汚染性)		○	×	○	○	×
	液晶表示素子の耐衝撃性		×	△	○	○	○

産業上の利用可能性

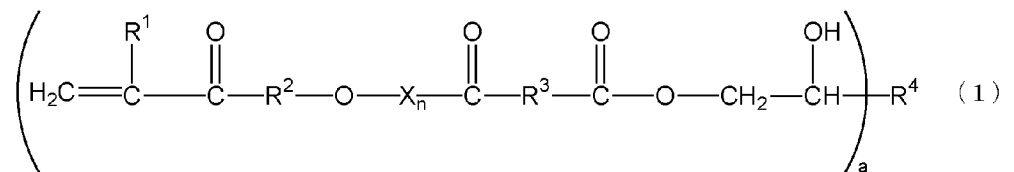
[0120] 本発明によれば、接着性に優れ、液晶汚染性が低く、表示性能に優れる液晶表示素子を得ることができる液晶表示素子用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶表示素子用シール剤を用いてなる上下導

通材料及び液晶表示素子を提供することができる。

請求の範囲

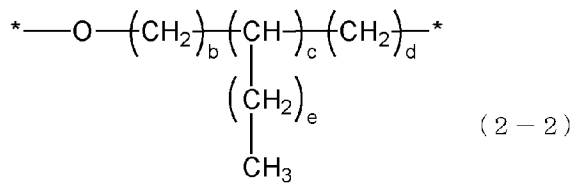
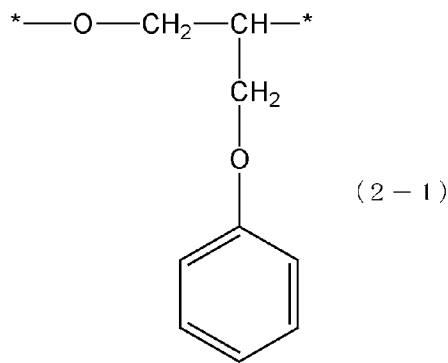
[請求項1] 硬化性樹脂と重合開始剤及び／又は熱硬化剤とを含有する液晶表示素子用シール剤であって、
前記硬化性樹脂は、下記式（１）で表される化合物と、１分子中に２つ以上のエポキシ基を有する化合物とを含有し、
硬化性樹脂１００重量部中における１分子中に２つ以上のエポキシ基を有する化合物の含有量が５重量部以上２５重量部以下であり、
硬化物のガラス基板に対する接着強度が２９０Ｎ／ｃｍ^２以上であることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

[化1]



式（１）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は下記式（２－１）又は（２－２）で表される基を表し、 R^3 は酸無水物由来の構造を表し、 R^4 はエポキシ化合物由来の構造を表し、 X はラク톤の開環構造を表し、 n は１～６の整数を表し、 a は１～４の整数を表す。

[化2]



式(2-1)中、*は結合位置を表す。

式(2-2)中、bは0～8の整数を表し、cは0～3の整数を表し、dは0～8の整数を表し、eは0～8の整数を表し、b、c、dのいずれか1つは1以上であり、*は結合位置を表す。

- [請求項2] 硬化性樹脂100重量部中における式(1)で表される化合物の含有量が5～50重量部であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項3] 重合禁止剤を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項4] 遮光剤を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の液晶表示素子用シール剤。
- [請求項5] 請求項1、2、3又は4記載の液晶表示素子用シール剤と導電性微粒子とを含有することを特徴とする上下導通材料。
- [請求項6] 請求項1、2、3若しくは4記載の液晶表示素子用シール剤又は請求項5記載の上下導通材料を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1339(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G59/14(2006.01)i,
C08G59/24(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1339, C08F290/06, C08G59/14, C08G59/24, C08L63/00, C09K3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-41559 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claim 1; paragraphs [0104] to [0131] & US 2009/0061117 A1 claim 16; paragraphs [0156] to [0229]	1-6
A	JP 2008-88167 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0194], [0608] to [0610], [0615] & KR 10-2009-0067159 A & CN 101512421 A	1-6
A	WO 2012/137749 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraphs [0095], [0098] to [0099] & CN 103026292 A & KR 10-2013-0030275 A	1-6

☒ 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
"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
02 August 2017 (02.08.17)

Date of mailing of the international search report
15 August 2017 (15.08.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-25177 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraph [0056] & CN 103688215 A & KR 10-2014-0058538 A	1-6
A	WO 2016/013214 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 January 2016 (28.01.2016), paragraphs [0103], [0114] & KR 10-2017-0002632 A & CN 106662781 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1339(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G59/14(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02F1/1339, C08F290/06, C08G59/14, C08G59/24, C08L63/00, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-41559 A (積水化学工業株式会社) 2007.02.15, 請求項 1, 段落[0104]-[0131] & US 2009/0061117 A1, 請求項 16, 段落[0156]-[0229]	1-6
A	JP 2008-88167 A (三井化学株式会社) 2008.04.17, 段落[0194], [0608]-[0610], [0615] & KR 10-2009-0067159 A & CN 101512421 A	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.08.2017

国際調査報告の発送日

15.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩村 貴

2 L

6007

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/137749 A1 (積水化学工業株式会社) 2012.10.11, 段落[0095], [0098]-[0099] & CN 103026292 A & KR 10-2013-0030275 A	1-6
A	JP 2013-25177 A (日本化薬株式会社) 2013.02.04, 段落[0056] & CN 103688215 A & KR 10-2014-0058538 A	1-6
A	WO 2016/013214 A1 (三井化学株式会社) 2016.01.28, 段落[0103], [0114] & KR 10-2017-0002632 A & CN 106662781 A	1-6