



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202506952 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21) 申請案號：113118947

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 22 日

(51) Int. Cl. :

C09K3/10 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K5/3445 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

G02F1/1339 (2006.01)

(30) 優先權：2023/06/02 日本

2023-091771

(71) 申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：鈴木啓太 SUZUKI, KEITA (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 31 頁

(54) 名稱

液晶顯示元件用密封劑

(57) 摘要

本發明之目的在於提供一種液晶顯示元件用密封劑，其透明性、接著性、及防透濕性優異。本發明係一種液晶顯示元件用密封劑，其含有硬化性樹脂、無機填充劑、光聚合起始劑、及熱硬化劑，上述液晶顯示元件用密封劑其厚度 100 $\mu$ m 之硬化物的霧度為 60% 以下，且厚度 300 $\mu$ m 之硬化物於 80 $^{\circ}$ C、90%RH 之環境下的透濕度為 90g/m<sup>2</sup>·24 小時以下，其中，上述透濕度係根據 JIS Z 0208 來進行測定。

無



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 液晶顯示元件用密封劑

【英文發明名稱】 無

### 【中文】

本發明之目的在於提供一種液晶顯示元件用密封劑，其透明性、接著性、及防透濕性優異。

本發明係一種液晶顯示元件用密封劑，其含有硬化性樹脂、無機填充劑、光聚合起始劑、及熱硬化劑，上述液晶顯示元件用密封劑其厚度100 $\mu\text{m}$ 之硬化物的霧度為60%以下，且厚度300 $\mu\text{m}$ 之硬化物於80 $^{\circ}\text{C}$ 、90%RH之環境下的透濕度為90g/m $^2$ ·24小時以下，其中，上述透濕度係根據JIS Z 0208來進行測定。

### 【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 液晶顯示元件用密封劑

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種液晶顯示元件用密封劑。

### 【先前技術】

【0002】 近年來，作為液晶顯示單元等液晶顯示元件之製造方法，就產距時間（takt time）縮短、使用之液晶量之最佳化等觀點而言，使用如專利文獻1、專利文獻2中所揭示之使用光熱併用硬化型密封劑之被稱為滴加工法之液晶滴加方式。

於滴加工法中，首先，使用分注器於2片附電極之透明基板之一片形成框狀密封圖案。接著，於密封劑未硬化之狀態，將液晶之微滴滴加於透明基板之整個框內，馬上貼合另一透明基板，對密封部照射紫外線等光線而進行暫時硬化。然後，於液晶退火時加熱而進行正式硬化，從而製作液晶顯示元件。若以在減壓下進行基板之貼合的方式來進行，則可以極高的效率來製造液晶顯示元件，現在此滴加工法成為液晶顯示元件之製造方法之主流。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0003】

專利文獻1：日本特開2001-133794號公報

專利文獻2：國際公開第02/092718號

**【發明內容】****[發明所欲解決之課題]**

**【0004】** 近年來，具有透明性之顯示器之開發持續進行中，伴隨著此開發，透明性優異之液晶顯示元件用密封劑之需求也在增加。通常，液晶顯示元件用密封劑會摻合滑石等無機填充劑，以提高接著性或防透濕性。含有此類無機填充劑之密封劑，由於該無機填充劑會使光散射而導致看起來白色混濁，因此透明性較差。另一方面，於為了提高透明性而減少無機填充劑之含量時，可能會導致密封劑對基板之接著性或防透濕性惡化，過去之密封劑難以形成為透明性、接著性、及防透濕性皆優異者。

**【0005】** 本發明之目的在於提供一種液晶顯示元件用密封劑，其透明性、接著性、及防透濕性優異。

**[解決課題之技術手段]**

**【0006】** 本發明1係一種液晶顯示元件用密封劑，其含有硬化性樹脂、無機填充劑、光聚合起始劑、及熱硬化劑，上述液晶顯示元件用密封劑其厚度100 $\mu\text{m}$ 之硬化物的霧度為60%以下，且厚度300 $\mu\text{m}$ 之硬化物於80°C、90%RH之環境下的透濕度為90g/m<sup>2</sup>·24小時以下，其中，上述透濕度係根據JIS Z 0208來進行測定。

本發明2係如本發明1之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述液晶顯示元件用密封劑之硬化物於25°C之對玻璃之接著力為2.0kgf/cm以上。

本發明3係如本發明1或2之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述無機填充劑之折射率為1.50以上且1.60以下，上述硬化性樹脂之硬化物與上述無機填充劑之折射率之差為0.08以下。

本發明4係如本發明1、2或3之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述無機填充劑係二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物。

本發明5係如本發明1、2、3或4之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述無機

填充劑之M值為20以上。

本發明6係如本發明1、2、3、4或5記載之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述熱硬化劑含有於25°C為液狀之咪唑衍生物。

以下對本發明進行詳細敘述。

**【0007】** 本發明人發現藉由分別調整厚度100 $\mu\text{m}$ 之硬化物之霧度、及厚度300 $\mu\text{m}$ 之硬化物於80°C、90%RH之環境下的透濕度，可得到透明性、接著性、及防透濕性優異之液晶顯示元件用密封劑，從而完成本發明。

**【0008】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑其厚度100 $\mu\text{m}$ 之硬化物之霧度為60%以下。藉由上述硬化物之霧度為60%以下，所得到之液晶顯示元件成為光學特性優異者。上述硬化物之霧度之較佳之上限為40%。

又，上述硬化物之霧度雖無特別之較佳下限，但實際上的下限為1%。

再者，上述硬化物之霧度例如可使用AUTOMATIC HAZE METER MODEL TC-III DPK（東京電色公司製造）等分光計來進行測定。又，作為於上述霧度之測定中使用的硬化物，使用藉由下述方式得到之厚度100 $\mu\text{m}$ 之硬化物，該方式係：使用UV照射機，隔著340nm截止濾光片對密封劑照射30秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線，然後以120°C加熱60分鐘。作為上述UV照射機，例如可使用MB1500T-3（SEN LIGHTS公司製造）等。

**【0009】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑之厚度300 $\mu\text{m}$ 之硬化物於80°C、90%RH之環境下的透濕度為90g/m<sup>2</sup>·24小時以下，上述透濕度係根據JIS Z 0208來進行測定。藉由上述透濕度為90g/m<sup>2</sup>·24小時以下，所得到之液晶顯示元件成為可靠性優異者。上述透濕度之較佳之上限為85g/m<sup>2</sup>·24小時。

又，上述透濕度雖無特別之較佳下限，但實際上的下限為10g/m<sup>2</sup>·24小時。

再者，作為測定上述透濕度之硬化物，使用藉由下述方式得到之厚度300 $\mu\text{m}$ 之硬化物，該方式係：使用UV照射機，隔著340nm截止濾光片對密封劑照射30

秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線，然後以120°C加熱60分鐘。作為上述UV照射機，例如可使用MB1500T-3（SEN LIGHTS公司製造）等。

**【0010】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑其硬化物於25°C之對玻璃之接著力的較佳之下限為2.0kgf/cm。藉由上述對玻璃之接著力為2.0kgf/cm以上，所得到之液晶顯示元件成為可靠性更為優異者。

又，上述對玻璃之接著力雖無特別之較佳上限，但實際上的上限為10.0kgf/cm。

再者，上述對玻璃之接著力可藉由以下方法來進行測定。

即，將密封劑以基板貼合時之直徑成為3mm之方式點塗在2片玻璃基板之其中一片。經由密封劑將點塗了密封劑之玻璃基板與另一片玻璃基板貼合成十字狀。然後，使用UV照射機，隔著340nm截止濾光片照射30秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線，然後以120°C加熱60分鐘，藉此使密封劑硬化，而得到試驗片。針對所得到之試驗片，於25°C之環境下，使用配置在上下方的夾頭以5mm/秒之條件進行拉伸試驗，藉此可測定對玻璃之接著力。作為上述UV照射機，例如可使用MB1500T-3（SEN LIGHTS公司製造）等。

**【0011】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有無機填充劑。

上述無機填充劑其折射率為1.50以上且1.60以下，後述之硬化性樹脂之硬化物之折射率與上述無機填充劑之折射率之絕對差較佳為0.08以下。藉由上述無機填充劑之折射率為1.50以上且1.60以下、後述之硬化性樹脂之硬化物之折射率與上述無機填充劑之折射率之絕對差為0.08以下，所得到之液晶顯示元件用密封劑成為透明性優異者。

上述無機填充劑之折射率之更佳之下限為1.54，更佳之上限為1.58。

又，後述之硬化性樹脂之硬化物之折射率與上述無機填充劑之折射率之絕對差之更佳之上限為0.06，再更佳之上限為0.04。後述之硬化性樹脂之硬化物之

折射率與上述無機填充劑之折射率的絕對差愈小愈好，最佳為0。

再者，本說明書中之上述折射率是指使用阿貝折射計在25°C時測定的對鈉D線的折射率。作為上述阿貝折射計，例如可列舉Universal Abbe Refractometer ER-7MW（ERMA公司製造）等。

又，測定上述折射率之硬化性樹脂之硬化物例如可藉由以下方法來得到。

即，首先，將光聚合起始劑及熱硬化劑與硬化性樹脂混合，而得到硬化性樹脂組成物。使用UV照射機，隔著340nm截止濾光片對所得到之硬化性樹脂組成物照射30秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線，然後以120°C加熱60分鐘，藉此可得到用於上述折射率之測定的硬化物。作為上述UV照射機，例如可使用MB1500T-3（SEN LIGHTS公司製造）等。

**【0012】** 作為上述無機填充劑，例如可列舉二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物、滑石粒子等。當中，較佳為二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物。藉由含有上述二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物，本發明之液晶顯示元件用密封劑成為透明性、接著性、及防透濕性更為優異者。

**【0013】** 上述無機填充劑較佳為經表面處理，更佳為表面具有疏水性基。藉由上述無機填充劑於表面具有疏水性基，所得到之液晶顯示元件用密封劑之配向膜接著性變得更为優異。

**【0014】** 作為上述無機填充劑於表面具有疏水性基之情形時的該疏水性基，例如可列舉：碳數1~20之烷基、環氧基、胺基、烷氧基、乙烯基、(甲基)丙烯醯基、硫醚基、巰基、異氰酸酯基、脲基、吡啶基、苯乙烯基。當中，較佳為碳數1~20之烷基，更佳為甲基。

再者，於本說明書中，上述「(甲基)丙烯醯基」是指丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

**【0015】** 於表面具有上述疏水性基之無機填充劑，可藉由以表面處理劑對

表面未經處理之無機填充劑（基材粒子）進行表面處理之方法來得到。

**【0016】** 作為用於上述基材粒子之表面處理的表面處理劑，例如可列舉：矽氮烷化合物、矽氧烷化合物、各種矽烷偶合劑、各種鈦偶合劑、各種鋁系偶合劑、酸酐、高級脂肪酸、異氰酸酯化合物、醯氯化合物、磷酸酯系化合物、醛化合物等。當中，從提高所得到之液晶顯示元件用密封劑之配向膜接著性之效果優異此方面而言，矽烷偶合劑較佳。

**【0017】** 作為用作上述表面處理劑之矽烷偶合劑，例如可列舉：甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、甲基三氯矽烷、丁基三氯矽烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-（3,4-環氧環己基）乙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-（2-胺基乙基）3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-（2-胺基乙基）3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三（2-甲氧基乙氧基）矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、烯丙基三氯矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、雙（三乙氧基甲矽烷基丙基）四硫化物、3-辛醯硫基-1-丙基三乙氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。

**【0018】** 作為對上述基材粒子進行表面處理之方法，例如可列舉將上述表面處理劑溶解於醇、甲苯等有機溶劑中，將上述基材粒子分散在所得之溶液中

並使其反應之方法等。

【0019】 上述無機填充劑之平均一次粒徑之較佳之上限為 $0.5\mu\text{m}$ 。藉由上述無機填充劑之平均一次粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以下，成為光的散射受到抑制而透明性更為優異者，所得到之液晶顯示元件用密封劑成為透明性更為優異者。上述無機填充劑之平均一次粒徑之更佳之上限為 $0.4\mu\text{m}$ 。

又，從塗佈性等觀點而言，上述無機填充劑之平均一次粒徑之較佳之下限為 $0.01\mu\text{m}$ ，更佳之下限為 $0.05\mu\text{m}$ 。

再者，於本說明書中，上述平均一次粒徑是指使用SEM-EDX測定裝置測得之300個粒子之長徑的平均值。作為上述SEM-EDX測定裝置，例如可列舉S-4800（Hitachi High-Tech公司製造）等。

【0020】 上述無機填充劑其M值之較佳之下限為20。藉由上述無機填充劑之M值為20以上，所得到之液晶顯示元件用密封劑成為對配向膜之接著性更為優異者。上述無機填充劑之M值之更佳之下限為22，再更佳之下限為23。

上述無機填充劑之M值之上限並無特別限定，理論上為99.9，但較佳之上限為70，更佳之上限為50，再更佳之上限為35。若上述無機填充劑之M值超過50，則有摻合了無機填充劑之密封劑的黏度或觸變指數變高而變得難以塗佈之情形，若上述無機填充劑之M值超過70，則有在表面處理時產生無機填充劑之凝集之情形。

再者，於本說明書中，上述M值係表現粒子粉體表面之疏水性之值，係當改變水與甲醇之混合液之混合比率時（增加甲醇比率時），粒子粉體開始在混合液中潤濕時之甲醇的體積百分比值。具體而言，在容量300mL之燒杯中加入50mL的水，進一步加入無機填充劑0.2g，在 $23^{\circ}\text{C}$ 之條件下用磁力攪拌器攪拌，並同時從滴定管滴加甲醇直至無機填充劑懸浮為止。以無機填充劑在溶液中懸浮之時刻為終點，可求出作為終點時燒杯中之液體混合物之甲醇體積百分比值。由於測

定值會隨無機填充劑的量或溫度而變化，因此於本說明書中，將上述測定條件下的值應用作為上述M值。

**【0021】** 相對於後述之硬化性樹脂100質量份，上述無機填充劑之含量之較佳之下限為6質量份。藉由上述無機填充劑之含量為6質量份以上，所得到之液晶顯示元件用密封劑成為接著性及防透濕性更為優異者。上述無機填充劑之含量之更佳之下限為9質量份。

又，從進一步提高透明性之觀點而言，上述無機填充劑之含量之較佳之上限為30質量份，更佳之上限為20質量份，進而較佳之上限為15質量份。

**【0022】** 在不妨礙本發明之目的之範圍，本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可含有有機填充劑。

作為上述有機填充劑，例如可列舉：聚酯微粒子、聚胺酯（polyurethane）微粒子、乙烯基聚合物微粒子、（甲基）丙烯酸聚合物微粒子等。

再者，於本說明書中，上述「（甲基）丙烯酸」意指丙烯酸或甲基丙烯酸。

**【0023】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有硬化性樹脂。

作為上述硬化性樹脂，較佳選自由（甲基）丙烯酸化合物及環氧化合物所組成之群中之至少1種，更佳為含有（甲基）丙烯酸化合物及環氧化合物。

**【0024】** 作為上述（甲基）丙烯酸化合物，例如可列舉：（甲基）丙烯酸酯化合物、環氧（甲基）丙烯酸酯、胺酯（甲基）丙烯酸酯（urethane（meth）acrylate）等。其中，較佳為環氧（甲基）丙烯酸酯。又，就反應性之觀點而言，上述（甲基）丙烯酸化合物較佳為於1分子中具有2個以上（甲基）丙烯醯基者。

再者，於本說明書中，上述「（甲基）丙烯酸酯」意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，上述「環氧（甲基）丙烯酸酯」意指使環氧化合物中所有環氧基與（甲基）丙烯酸反應所得到之化合物。

**【0025】** 作為上述（甲基）丙烯酸酯化合物中之單官能者，例如可列舉：

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸異肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-苯氧基乙酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸-1H,1H,5H-八氟戊酯、醯亞胺(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯、琥珀酸-2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、六氫鄰苯二甲酸-2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、2-羥基丙基鄰苯二甲酸-2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、磷酸-2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯等。

**【0026】** 又，作為上述(甲基)丙烯酸酯化合物中之2官能者，例如可列舉：1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧

乙烷加成雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成雙酚F二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二羥甲基二環戊二烯酯、環氧乙烷改質異三聚氰酸二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基丙酯、碳酸酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚醚二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚己內酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

**【0027】** 又，作為上述(甲基)丙烯酸酯化合物中之3官能以上者，例如可列舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成甘油三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、磷酸參(甲基)丙烯醯氧基乙酯、二三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

**【0028】** 作為上述環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉藉由利用常規方法於鹼性觸媒之存在下使環氧化合物與(甲基)丙烯酸反應而獲得者等。

**【0029】** 作為用於合成上述環氧(甲基)丙烯酸酯之原料的環氧化合物，例如可列舉：雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚S型環氧化合物、2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧化合物、氫化雙酚型環氧化合物、環氧丙烷加成雙酚A型環氧化合物、間苯二酚型環氧化合物、聯苯型環氧化合物、硫醚型環氧化合物、二苯醚型環氧化合物、二環戊二烯型環氧化合物、萘型環氧化合物、苯酚酚醛清漆型環氧化合物、鄰甲酚酚醛清漆型環氧化合物、二環戊二烯酚醛清漆型環氧化合物、聯苯酚醛清漆型環氧化合物、萘酚酚醛清漆型環氧化合物、環氧丙基胺型環氧化合物、烷基多元醇型環氧化合物、橡膠改質型環氧化合物、環氧丙酯

化合物等。

【0030】 作為上述雙酚A型環氧化合物中之市售者，例如可列舉：jER 828EL、jER 1004（均為三菱化學公司製造）；EPICLON EXA-850CRP（DIC公司製造）等。

作為上述雙酚F型環氧化合物中之市售者，例如可列舉：jER 806、jER 4004（均為三菱化學公司製造）等。

作為上述雙酚S型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EPICLON EXA1514（DIC公司製造）等。

作為上述2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧化合物中之市售者，例如可列舉RE-810NM（日本化藥公司製造）等。

作為上述氫化雙酚型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EPICLON EXA7015（DIC公司製造）等。

作為上述環氧丙烷加成雙酚A型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EP-4000S（ADEKA公司製造）等。

作為上述間苯二酚型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EX-201（長瀨化成公司製造）等。

作為上述聯苯型環氧化合物中之市售者，例如可列舉jER YX-4000H（三菱化學公司製造）等。

作為上述硫醚型環氧化合物中之市售者，例如可列舉YSLV-50TE（日鐵化學材料公司製造）等。

作為上述二苯醚型環氧化合物中之市售者，例如可列舉YSLV-80DE（日鐵化學材料公司製造）等。

作為上述二環戊二烯型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EP-4088S（ADEKA公司製造）等。

作為上述萘型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EPICLON HP4032、EPICLON EXA-4700（均為DIC公司製造）等。

作為上述苯酚酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EPICLON N-770（DIC公司製造）等。

作為上述鄰甲酚酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EPICLON N-670-EXP-S（DIC公司製造）等。

作為上述二環戊二烯酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可列舉EPICLON HP7200（DIC公司製造）等。

作為上述聯苯酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可列舉NC-3000P（日本化藥公司製造）等。

作為上述萘酚酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可列舉ESN-165S（日鐵化學材料公司製造）等。

作為上述環氧丙基胺型環氧化合物中之市售者，例如可列舉：jER 630（三菱化學公司製造）、EPICLON 430（DIC公司製造）、TETRAD-X（三菱瓦斯化學公司製造）等。

作為上述烷基多元醇型環氧化合物中之市售者，例如可列舉：ZX-1542（日鐵化學材料公司製造）、EPICLON 726（DIC公司製造）、Epolight 80MFA（共榮社化學公司製造）、DENACOL EX-611（長瀨化成公司製造）等。

作為上述橡膠改質型環氧化合物中之市售者，例如可列舉：YR-450、YR-207（均為日鐵化學材料公司製造）；Epolead PB（Daicel公司製造）等。

作為上述環氧丙酯化合物中之市售者，例如可列舉DENACOL EX-147（長瀨化成公司製造）等。

作為上述環氧化合物中之其他市售者，例如可列舉：YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR（均為日鐵化學材料公司製造）；XAC4151（旭化成公司製

造); jER 1031、jER 1032 (均為三菱化學公司製造); EXA-7120 (DIC公司製造); TEPIC (日產化學公司製造) 等。

**【0031】** 作為上述環氧(甲基)丙烯酸酯中之市售者, 例如可列舉: DAICEL-ALLNEX公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯、新中村化學工業公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯、共榮社化學公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯、長瀨化成公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述DAICEL-ALLNEX公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯, 例如可列舉: EBECRYL 860、EBECRYL 3200、EBECRYL 3201、EBECRYL 3412、EBECRYL 3600、EBECRYL 3700、EBECRYL 3701、EBECRYL 3702、EBECRYL 3703、EBECRYL 3708、EBECRYL 3800、EBECRYL 6040、EBECRYL RDX 63182等。

作為上述新中村化學工業公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯, 例如可列舉: EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020等。

作為上述共榮社化學公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯, 例如可列舉: EPOXYESTER M-600A、EPOXYESTER 40EM、EPOXYESTER 70PA、EPOXYESTER 200PA、EPOXYESTER 80MFA、EPOXYESTER 3002M、EPOXYESTER 3002A、EPOXYESTER 1600A、EPOXYESTER 3000M、EPOXYESTER 3000A、EPOXYESTER 200EA、EPOXYESTER 400EA等。

作為上述長瀨化成公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯, 例如可列舉DENACOL ACRYLATE DA-141、DENACOL ACRYLATE DA-314、DENACOL ACRYLATE DA-911等。

**【0032】** 上述胺酯(甲基)丙烯酸酯例如可藉由在觸媒量之錫系化合物之存在下, 對於多官能異氰酸酯化合物, 使其與具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物反應而獲得。

**【0033】** 作為上述多官能異氰酸酯化合物, 例如可列舉: 異佛酮二異氰酸

酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯 (MDI)、氫化MDI、聚合MDI、1,5-萘二異氰酸酯、降莖烷二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯(XDI)、氫化XDI、離胺酸二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、參(異氰酸基苯基)硫代磷酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯等。

**【0034】** 又，作為上述多官能異氰酸酯化合物，亦可使用藉由多元醇與過量之多官能異氰酸酯化合物之反應所得到之經鏈伸長的異氰酸酯化合物。

作為上述多元醇，例如可列舉：乙二醇、丙二醇、甘油、山梨醇、三羥甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇、聚己內酯二醇等。

**【0035】** 作為上述具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物，例如可列舉：單(甲基)丙烯酸羥基烷基酯、二元醇之單(甲基)丙烯酸酯、三元醇之單(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述單(甲基)丙烯酸羥基烷基酯，例如可列舉：(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羥基丁酯等。

作為上述二元醇，例如可列舉：乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇等。

作為上述三元醇，例如可列舉：三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油等。

作為上述環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉雙酚A型環氧丙烯酸酯等。

**【0036】** 作為上述胺酯(甲基)丙烯酸酯中之市售者，例如可列舉：東亞合成公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯、DAICEL-ALLNEX公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯、根上工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯、新中村化學工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯、共榮社化學公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯

等。

作為上述東亞合成公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯,例如可列舉:M-1100、M-1200、M-1210、M-1600等。

作為上述DAICEL-ALLNEX公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯,例如可列舉: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等。

作為上述根上工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯,例如可列舉:Artresin UN-330、Artresin SH-500B、Artresin UN-1200TPK、Artresin UN-1255、Artresin UN-3320HB、Artresin UN-7100、Artresin UN-9000A、Artresin UN-9000H等。

作為上述新中村化學工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯,例如可列舉:U-2HA、U-2PHA、U-3HA、U-4HA、U-6H、U-6HA、U-6LPA、U-10H、U-15HA、U-108、U-108A、U-122A、U-122P、U-324A、U-340A、U-340P、U-1084A、U-2061BA、UA-340P、UA-4000、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-5201P、UA-7100、UA-7200、UA-W2A等。

作為上述共榮社化學公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯,例如可列舉:AH-600、AI-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T等。

**【0037】** 作為上述環氧化合物,例如可列舉:上述之用於合成環氧(甲基)丙烯酸酯之原料之環氧化合物、或部分(甲基)丙烯酸改質環氧化合物等。

再者,於本說明書中,上述部分(甲基)丙烯酸改質環氧化合物意指例如1分子中分別具有1個以上之環氧基及(甲基)丙烯醯基之化合物,該化合物可藉由使1分子中具有2以上環氧基之環氧化合物的一部分之環氧基與(甲基)丙烯酸反應而獲得。

【0038】 作為上述硬化性樹脂，於含有上述（甲基）丙烯酸化合物及上述環氧化合物之情形時，或含有上述部分（甲基）丙烯酸改質環氧化合物之情形時，較佳為使上述硬化性樹脂中之（甲基）丙烯醯基與環氧基之合計中的（甲基）丙烯醯基之比率成為30莫耳%以上95莫耳%以下。藉由上述（甲基）丙烯醯基之比率在此範圍，可抑制發生液晶污染，且所得到之液晶顯示元件用密封劑成為接著性更為優異者。

【0039】 從使所得到之液晶顯示元件用密封劑成為低液晶污染性更為優異者之觀點而言，上述硬化性樹脂較佳為具有-OH基、-NH-基、-NH<sub>2</sub>基等氫鍵結性單元者。

【0040】 上述硬化性樹脂可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0041】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有光聚合起始劑。

作為上述光聚合起始劑，例如可列舉：二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、醯基氧化膦化合物、二茂鈦化合物、肪酯化合物、安息香醯化合物、9-氧硫吡啶化合物等。

作為上述光聚合起始劑，具體而言，例如可列舉：1-羥基環己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-（4-（N-咪啉基）苯基）-1-丁酮、2-（二甲基胺基）-2-（（4-甲基苯基）甲基）-1-（4-（4-咪啉基）苯基）-1-丁酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、雙（2,4,6-三甲基苯甲醯基）苯基氧化膦、2-甲基-1-（4-甲硫基苯基）-2-（N-咪啉基）丙烷-1-酮、1-（4-（2-羥基乙氧基）苯基）-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1-（4-（苯硫基）苯基）-1,2-辛二酮2-（O-苯甲醯基肪）、2-（乙醯氧基亞胺基）-1-（4-（4-（2-羥基乙氧基）苯硫基）苯基）丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,4-二甲基硫吡啶-9-酮等。

【0042】 相對於上述硬化性樹脂100質量份，上述光聚合起始劑之含量之較佳的下限為0.01質量份，較佳的上限為10質量份。藉由上述光聚合起始劑之含

量為此範圍，所得到之液晶顯示元件用密封劑成為保存穩定性及光硬化性更為優異者。上述光聚合起始劑之含量之更佳的下限為0.1質量份，更佳的上限為5質量份。

**【0043】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可含有熱聚合起始劑。

作為上述熱聚合起始劑，例如可列舉由偶氮化合物、有機過氧化物等所構成者。其中，較佳為由高分子偶氮化合物所構成之高分子偶氮起始劑。

上述熱聚合起始劑可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

再者，於本說明書中，上述「高分子偶氮化合物」意指具有偶氮基且產生能夠藉由熱而使（甲基）丙烯酸基氧基硬化之自由基的數量平均分子量為300以上之化合物。

**【0044】** 上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量之較佳的下限為1000，較佳的上限為30萬。藉由上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量在此範圍，可抑制液晶污染，並且容易與硬化性樹脂混合。上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量之更佳的下限為5000，更佳的上限為10萬，進而較佳的下限為1萬，進而較佳的上限為9萬。

**【0045】** 作為上述高分子偶氮化合物，例如可列舉具有經由偶氮基鍵結有複數個聚環氧烷或聚二甲基矽氧烷等單元之結構者。

作為具有上述經由偶氮基鍵結有複數個聚環氧烷等單元之結構的高分子偶氮化合物，較佳為具有聚環氧乙烷結構者。

作為上述高分子偶氮化合物，具體而言，例如可列舉：4,4'-偶氮雙（4-氰基戊酸）與聚伸烷基二醇之縮聚物、或4,4'-偶氮雙（4-氰基戊酸）與具有末端胺基之聚二甲基矽氧烷之縮聚物等。

作為上述高分子偶氮化合物中之市售者，例如可列舉：VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001（均為富士膠片和光純藥公司製造）等。

又，作為非高分子之偶氮化合物，例如可列舉：V-65、V-501（均為富士膠片和光純藥公司製造）等。

【0046】 作為上述有機過氧化物，例如可列舉：酮過氧化物、過氧化縮酮、氫過氧化物、二烷基過氧化物、過氧化酯、二醯基過氧化物、過氧化二碳酸酯等。

【0047】 相對於上述硬化性樹脂100質量份，上述熱聚合起始劑之含量之較佳的下限為0.05質量份，較佳的上限為10質量份。藉由上述熱聚合起始劑之含量為0.05質量份以上，本發明之液晶顯示元件用密封劑成為熱硬化性更為優異者。藉由上述熱聚合起始劑之含量為10質量份以下，本發明之液晶顯示元件用密封劑成為低液晶污染性或保存穩定性更為優異者。上述熱聚合起始劑之含量之更佳的下限為0.1質量份，更佳的上限為5質量份。

【0048】 本發明之液晶顯示元件用密封劑進一步含有熱硬化劑。

作為上述熱硬化劑，例如可列舉：有機酸醯肼、咪唑衍生物、胺化合物、多酚系化合物、酸酐等。當中，從兼具接著性與透濕性之觀點而言，適合使用有機酸醯肼、咪唑衍生物。

又，從兼具透明性與透濕性之觀點而言，上述熱硬化劑較佳為於25°C為液狀，更適合使用於25°C為液狀之咪唑衍生物。認為藉由使用於25°C為液狀之熱硬化劑，變得可均勻地硬化，可降低硬化不均，所得到之液晶顯示元件用密封劑之硬化物的透明性提高。

【0049】 作為上述有機酸醯肼，例如可列舉：癸二酸二醯肼、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、丙二酸二醯肼等。

作為上述有機酸醯肼中之市售者，例如可列舉大塚化學公司製造之有機酸醯肼、Ajinomoto Fine-Techno公司製造之有機酸醯肼、JAPAN FINECHEM公司製造之有機酸醯肼等。

作為上述大塚化學公司製造之有機酸醯肼，例如可列舉SDH、ADH等。

作為上述 Ajinomoto Fine-Techno 公司製造之有機酸醯肼，例如可列舉 AJICURE VDH、AJICURE VDH-J、AJICURE UDH、AJICURE UDH-J 等。

作為上述 JAPAN FINECHEM 公司製造之有機酸醯肼，例如可列舉 MDH 等。

**【0050】** 相對於上述硬化性樹脂 100 質量份，上述熱硬化劑之含量之較佳的下限為 1 質量份，較佳的上限為 50 質量份。藉由上述熱硬化劑之含量在此範圍，所得到之液晶顯示元件用密封劑可維持保存穩定性或塗佈性，並且成為熱硬化性更為優異者。上述熱硬化劑之含量之更佳上限為 30 質量份。

**【0051】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為含有矽烷偶合劑。上述矽烷偶合劑主要具有「作為用於使液晶顯示元件用密封劑與基板等良好地接著之接著助劑」之作用。

作為上述矽烷偶合劑，例如適合使用 3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等。

**【0052】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑 100 質量份中之上述矽烷偶合劑之含量之較佳的下限為 0.1 質量份，較佳的上限為 10 質量份。藉由上述矽烷偶合劑之含量為該範圍，所得到之液晶顯示元件用密封劑成為抑制液晶污染之產生、並且提高接著性之效果更為優異者。上述矽烷偶合劑之含量之更佳下限為 0.3 質量份，更佳上限為 5 質量份。

**【0053】** 本發明之液晶顯示元件用密封劑進而可視需要含有應力緩和劑、反應性稀釋劑、硬化促進劑、消泡劑、調平劑、聚合抑制劑等添加劑。

**【0054】** 作為製造本發明之液晶顯示元件用密封劑之方法，例如可列舉使用混合機將硬化性樹脂、無機填充劑、及光聚合起始劑等其他成分混合之方法等。

作為上述混合機，例如可列舉勻相分散機 (homo disper)、均質攪拌機 (homo mixer)、萬能攪拌機、行星式混合機、捏合機、三輥研磨機等。

【0055】 又，藉由於本發明之液晶顯示元件用密封劑中摻合導電性微粒子，可製造上下導通材料。

作為上述導電性微粒子，可使用金屬球、於樹脂微粒子之表面形成有導電金屬層者等。其中，於樹脂微粒子之表面形成有導電金屬層者由於樹脂微粒子之優異之彈性而可於不損傷透明基板等之情況下進行導電連接，故而較佳。

【0056】 作為使用本發明之液晶顯示元件用密封劑來製造液晶顯示元件之方法，適合使用液晶滴加工法，具體而言，例如可列舉具有以下各步驟之方法等。

首先，進行下述步驟：藉由網版印刷、分注器（dispenser）塗佈等將本發明之液晶顯示元件用密封劑塗佈於2片具有ITO薄膜等電極之透明基板之其中一片上，形成框狀之密封圖案之步驟。繼而，進行下述步驟：將液晶之微滴滴加塗佈至密封圖案之框內整個面，並於真空下與另一片透明基板重合之步驟。其後，進行對密封圖案部分照射紫外線等光而使密封劑暫時硬化之步驟（光硬化步驟）、及對經暫時硬化之密封劑進行加熱而使其正式硬化之步驟（熱硬化步驟）之方法，藉此可獲得液晶顯示元件。

#### [發明之效果]

【0057】 根據本發明，可提供一種液晶顯示元件用密封劑，其透明性、接著性、及防透濕性優異。

#### 【圖式簡單說明】

無

#### 【實施方式】

【0058】 以下列舉實施例對本發明進而詳細說明，但本發明並不僅限於該

等實施例。

**【0059】** （雙酚A型環氧甲基丙烯酸酯的合成）

將雙酚A型環氧化合物（DIC公司製造，「EPICLON EXA-850CRP」）173g溶解於甲苯500mL中，於此溶液中加入三苯基膦0.1g，形成均勻的溶液。在回流攪拌下，花費2小時向所得之溶液滴加甲基丙烯酸84g後，進一步進行8小時回流攪拌。接著，藉由去除甲苯，得到全部的環氧基改質成甲基丙烯醯基之雙酚A型環氧甲基丙烯酸酯。

**【0060】** （含有柔性骨架之雙酚A型環氧丙烯酸酯的合成）

於反應燒瓶中加入丙烯酸2-羥乙酯116質量份及 $\epsilon$ -己內酯114質量份，加入作為聚合抑制劑之氫醌0.3質量份，以加熱包加熱至90°C並攪拌5小時。將鄰苯二甲酸酐148質量份加入所得之生成物中並進一步攪拌5小時。接著，加入雙酚A二環氧丙基醚170質量份，於90°C攪拌5小時，藉此得到含有柔性骨架之雙酚A型環氧丙烯酸酯。

**【0061】** （部分丙烯酸改質雙酚E型環氧化合物的合成）

將雙酚E型環氧化合物（三井化學公司製造，「R-710」）173g溶解於甲苯500mL中，於此溶液中加入三苯基膦0.1g，形成均勻的溶液。在回流攪拌下，花費2小時向所得之溶液滴加丙烯酸52.5g後，進一步進行6小時回流攪拌。接著，藉由去除甲苯，得到75mol%之環氧基與丙烯酸反應而得之部分丙烯酸改質雙酚E型環氧化合物。再者，環氧基之改質率係藉由以下方法進行測定，即：將所得之化合物溶解於鹽酸-二噁烷溶液後，使用KOH滴定環氧基所消耗之鹽酸量。

**【0062】** （二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A的合成）

將水9.0g及矽酸四乙酯（tetraethyl silicate）208g溶於甲醇1.2L中。將所得之溶液於室溫攪拌約2小時並進行水解後，一邊攪拌一邊添加到將鈦酸四丁酯（tetrabutyl titanate）90.0g溶解於異丙醇1.0L而得之溶液中，從而製備矽酸四乙

酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液。接著，在附攪拌機之內容積10L的玻璃製反應器內加入甲醇2.5L，添加500g之氨水溶液（濃度25質量%）而製備含氨甲醇溶液。一邊將反應容器之溫度保持在20°C，一邊將事先製備之矽酸四乙酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液花費約2小時添加到所得到之含氨甲醇溶液中。添加開始後幾分鐘內反應溶液變成乳白色。添加完成後，再繼續攪拌1小時，使用蒸發器從乳白色之反應液中去除溶液，並進一步以80°C進行減壓乾燥，藉此得到乳白色之粉體（二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A）。

針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A，於25°C，藉由使用阿貝折射計（ERMA公司製造，「Universal Abbe Refractometer ER-7MW」）與紫外可見光分光光度計（島津製作所公司製造，「UV-3101PC」）之液浸法，測定對鈉D線之折射率，其結果，折射率為1.60。

又，針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A，使用SEM-EDX測定裝置（Hitachi High-Tech公司製造，「S-4800」）而測得之平均一次粒徑為0.3 $\mu$ m。進一步，針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A，在容量300mL之燒杯中加入50mL的水，進一步加入無機填充劑0.2g，在23°C之條件下用磁力攪拌器攪拌，並同時從滴定管滴加甲醇直至無機填充劑懸浮為止。以無機填充劑在溶液中懸浮之時刻為終點，測定終點時燒杯中之液體混合物之甲醇體積百分比值，以此得到的M值為0。

#### 【0063】（二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物B的合成）

將水7.2g及矽酸四乙酯208g溶於甲醇1.2L中。將所得到之溶液於室溫攪拌約2小時並進行水解後，一邊攪拌一邊添加到將鈦酸四丁酯72.0g溶解於異丙醇1.0L而得之溶液中，從而製備矽酸四乙酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液。接著，在附攪拌機之內容積10L的玻璃製反應器內加入甲醇2.5L，添加500g之氨水溶液（濃度25質量%）而製備含氨甲醇溶液。一邊將反應容器之溫度保持在20°C，一

邊將事先製備之矽酸四乙酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液花費約2小時添加到所得到之含氨甲醇溶液中。添加開始後幾分鐘內反應溶液變成乳白色。添加完成後，再繼續攪拌1小時，使用蒸發器從乳白色之反應液中去除溶液，並進一步以80°C進行減壓乾燥，藉此得到乳白色之粉體（二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物B）。

針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物B，於25°C，藉由使用阿貝折射計（ERMA公司製造，「Universal Abbe Refractometer ER-7MW」）與紫外可見光分光光度計（島津製作所公司製造，「UV-3101PC」）之液浸法，測定對鈉D線之折射率，其結果，折射率為1.56。

又，針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物B，使用SEM-EDX測定裝置（Hitachi High-Tech公司製造，「S-4800」）而測得之平均一次粒徑為0.3 $\mu$ m。進一步，針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物B，藉由與上述二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A相同之方法而測得的M值為0。

#### 【0064】（二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物C的合成）

將水5.4g及矽酸四乙酯208g溶於甲醇1.2L中。將所得到之溶液於室溫攪拌約2小時並進行水解後，一邊攪拌一邊添加到將鈦酸四丁酯36.0g溶解於異丙醇1.0L而得之溶液中，從而製備矽酸四乙酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液。接著，在附攪拌機之內容積10L的玻璃製反應器內加入甲醇2.5L，添加500g之氨水溶液（濃度25質量%）而製備含氨甲醇溶液。一邊將反應容器之溫度保持在20°C，一邊將事先製備之矽酸四乙酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液花費約2小時添加到所得到之含氨甲醇溶液中。添加開始後幾分鐘內反應溶液變成乳白色。添加完成後，再繼續攪拌1小時，使用蒸發器從乳白色之反應液中去除溶液，並進一步以80°C進行減壓乾燥，藉此得到乳白色之粉體（二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物C）。

針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物C，於25°C，藉由使用阿貝折射計（ERMA公司製造，「Universal Abbe Refractometer ER-7MW」）與紫外可見光分光光度計（島津製作所公司製造，「UV-3101PC」）之液浸法，測定對鈉D線之折射率，其結果，折射率為1.50。

又，針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物C，使用SEM-EDX測定裝置（Hitachi High-Tech公司製造，「S-4800」）而測得之平均一次粒徑為0.3 $\mu\text{m}$ 。進一步，針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物C，藉由與上述二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A相同之方法而測得的M值為0。

#### 【0065】（表面處理二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物D的合成）

將水7.2g及矽酸四乙酯208g溶於甲醇1.2L中。將所得到之溶液於室溫攪拌約2小時並進行水解後，一邊攪拌一邊添加到將鈦酸四丁酯72.0g溶解於異丙醇1.0L而得之溶液中，從而製備矽酸四乙酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液。接著，在附攪拌機之內容積10L的玻璃製反應器內加入甲醇2.5L，添加500g之氨水溶液（濃度25質量%）而製備含氨甲醇溶液。一邊將反應容器之溫度保持在20°C，一邊將事先製備之矽酸四乙酯之水解物與鈦酸四丁酯之混合溶液花費約2小時添加到所得到之含氨甲醇溶液中。添加開始後幾分鐘內反應溶液變成乳白色。添加完成後，再繼續攪拌1小時，使用蒸發器從乳白色之反應液中去掉溶液，並進一步以80°C進行減壓乾燥，藉此得到乳白色之粉體（二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物）。

將所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物10質量份分散至溶解有甲基三乙氧基矽烷5質量份之乙醇溶液100質量份中，在乙醇回流下反應1小時，藉此得到在表面具有甲基作為疏水性基之表面處理二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物D。

針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物D，於25°C，藉由使用阿貝折射計（ERMA公司製造，「Universal Abbe Refractometer ER-7MW」）與紫外可見

光分光光度計(島津製作所公司製造,「UV-3101PC」)之液浸法,測定對鈉D線之折射率,其結果,折射率為1.56。

又,針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物D,使用SEM-EDX測定裝置(Hitachi High-Tech公司製造,「S-4800」)而測得之平均一次粒徑為0.3 $\mu\text{m}$ 。進一步,針對所得到之二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物D,藉由與上述二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物A相同之方法而測得的M值為31。

**【0066】** (實施例1~10、比較例1~4)

依據表1中所記載之摻合比,藉由行星式攪拌裝置對各材料進行混合後,進一步使用三輥研磨機進行混合,藉此製備實施例1~10及比較例1~4之液晶顯示元件用密封劑。使用去泡攪拌太郎(Thinky公司製造)作為行星式攪拌裝置。

**【0067】** (霧度之測定)

將所得到之各液晶顯示元件用密封劑塗佈在玻璃基板上後,使用UV照射機,隔著340nm截止濾光片照射30秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線,然後以120°C加熱60分鐘,藉此得到厚度100 $\mu\text{m}$ 之硬化物。針對所得到之硬化物,使用分光計進行霧度之測定。使用MB1500T-3(SEN LIGHTS公司製造)作為上述UV照射機,使用AUTOMATIC HAZE METER MODEL TC-III DPK(東京電色公司製造)作為上述分光計。將結果示於表1。

**【0068】** (透濕度之測定)

使用塗佈機將所得到之各液晶顯示元件用密封劑塗佈在平滑的脫模膜上。接著,使用UV照射機,隔著340nm截止濾光片對塗佈後之密封劑照射30秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線,然後以120°C加熱60分鐘,藉此得到(厚度300 $\mu\text{m}$ )。使用MB1500T-3(SEN LIGHTS公司製造)作為上述UV照射機。利用根據JIS Z 0208之防濕包裝材料之透濕度試驗方法(杯法)之方法來製作透濕度試驗用杯,安裝所得到之硬化物,放入80°C、90%RH之恆溫恆濕烘箱,測定

透濕度。將結果示於表1。

**【0069】** （對玻璃之接著力之測定）

將所得到之各液晶顯示元件用密封劑以基板貼合時之直徑成為3mm之方式點塗在2片玻璃基板之其中一片。經由密封劑將點塗了密封劑之玻璃基板與另一片玻璃基板貼合成十字狀。然後，使用UV照射機，隔著340nm截止濾光片照射30秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線，然後以120°C加熱60分鐘，藉此使密封劑硬化，而得到試驗片。使用MB1500T-3（SEN LIGHTS公司製造作為上述UV照射機）。針對所得到之試驗片，於25°C之環境下，使用配置在上下方的夾頭以5mm/秒之條件進行拉伸試驗，藉此測定對玻璃之接著力。將結果示於表1。

**【0070】** （對配向膜之接著力之測定）

以旋轉塗佈將醯亞胺樹脂（日產化學公司製造）塗佈在與上述「（對玻璃之接著力之測定）」中所使用之玻璃基板相同的玻璃基板上，以80°C進行預烘烤後，以230°C鍛燒，從而製作具有配向膜之基板。使用所得到之基板，以與上述「（對玻璃之接著力之測定）」相同的方式製作試驗片。針對所得到之試驗片，於25°C之環境下，使用配置在上下方的夾頭以5mm/秒之條件進行拉伸試驗，藉此測定對配向膜之接著力。將結果示於表1。

**【0071】** （硬化性樹脂之硬化物之折射率之測定）

將作為光聚合起始劑之1-（4-（苯硫基）苯基）-1,2-辛二酮2-（O-苯甲醯肟）1.3質量份、及作為熱硬化劑之丙二酸二醯肟4質量份與和所得到之各液晶顯示元件用密封劑中所含者相同的硬化性樹脂100質量份混合，從而得到硬化性樹脂組成物。對所得到之硬化性樹脂組成物，使用UV照射機，隔著340nm截止濾光片照射30秒之波長365nm、照度100mW/cm<sup>2</sup>之紫外線，然後以120°C加熱60分鐘，藉此得到硬化物。使用MB1500T-3（SEN LIGHTS公司製造）作為上述UV照射機。針對所得到之硬化物，於25°C，藉由使用阿貝折射計（ERMA公司製造，

「Universal Abbe Refractometer ER-7MW」，測定對鈉D線之折射率。將結果示於表1。

**【0072】** <評價>

針對實施例及比較例所得到之各液晶顯示元件用密封劑進行以下評價。將結果示於表1。

**【0073】** (透明性)

將利用上述「(霧度之測定)」而測得之霧度為40%以下之情形設為「◎」，將超過40%且60%以下之情形設為「○」，將超過60%之情形設為「×」，從而評價透明性。

**【0074】** (接著性)

將利用上述「(對玻璃之接著力之測定)」而測得之接著力為2.3kgf/cm以上之情形設為「◎」，將2.0kgf/cm以上且未達2.3kgf/cm之情形設為「○」，將未達2.0kgf/cm之情形設為「×」，從而評價對玻璃之接著性。

將利用上述「(對配向膜之接著力之測定)」而測得之接著力為1.5kgf/cm以上之情形設為「◎」，將1.0kgf/cm以上且未達1.5kgf/cm之情形設為「○」，將未達1.0kgf/cm之情形設為「×」，從而評價對配向膜之接著性。

**【0075】** (防透濕性)

將利用上述「(透濕度之測定)」而測得之透濕度為80g/m<sup>2</sup>·24小時以下之情形設為「◎」，將超過80g/m<sup>2</sup>·24小時且85g/m<sup>2</sup>·24小時以下之情形設為「○」，將超過85g/m<sup>2</sup>·24小時且90g/m<sup>2</sup>·24小時以下之情形設為「△」，將超過90g/m<sup>2</sup>·24小時之情形設為「×」，從而評價防透濕性。

【0076】 [表1]

		實施例										比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	
組成 (質 量 份)	硬化性樹 脂	雙酚 A 型環氧甲基丙烯酸酯	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
		含有柔性骨架之雙酚 A 型環氧丙烯酸酯	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		部分丙烯酸改質雙酚 E 型環氧化合物	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	光聚合起 始劑	雙酚 F 型環氧化合物 (DIC 公司製造,「EPICLON EXA-830CRP」)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		1-(4-(苯硫基)苯基)-1,2-辛二酮 2-(O-苯甲 醯肼) (BASF 公司製造,「IRGACURE OXE-01」)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
	熱硬化劑	丙二酸二醯肼 (JAPAN FINECHEM 公司製造,「MDH」)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	4	4	4	
		咪唑衍生物 (T&K TOKA 公司製造,「Fujicure-7000」,於 25°C為液狀)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	
	無機填充 劑	二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物 A (折射率 1.60, 平均一次粒徑 0.3 $\mu$ m, M 值:0)	3	6	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物 B (折射率 1.56, 平均一次粒徑 0.3 $\mu$ m, M 值:0)	-	-	-	6	9	15	-	-	-	6	-	-	-	
		二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物 C (折射率 1.50, 平均一次粒徑 0.3 $\mu$ m, M 值:0)	-	-	-	-	-	-	6	9	-	-	-	-	-	
		表面處理二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物 D (折射率 1.56, 平均一次粒徑 0.3 $\mu$ m, M 值:31)	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	
		二氧化矽 (德山公司製造,「sansil SP-04」, 折射率 1.46, 平均一次粒徑 0.4 $\mu$ m)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
		二氧化矽 (德山公司製造,「sansil SP-07」, 折射率 1.46, 平均一次粒徑 0.7 $\mu$ m)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	6
	矽烷偶合 劑	3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (Chisso 公司製造,「Sila-Ace S510」)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	厚度 100 $\mu$ m 之硬化物之霧度 (%)		48.3	52.7	57.3	49.5	53.6	59.5	53.9	57.5	49.8	28.7	65.4	37.5	96.0	95.7
	厚度 300 $\mu$ m 之硬化物於 80°C、90%RH 之環境下的透濕度 (g/m <sup>2</sup> · 24 小時)		88	85	80	84	79	76	85	80	84	87	90	95	84	85
	硬化物於 25°C 之對玻璃之接著力 (kgf/cm)		2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.3	2.0	2.0	1.8	2.2	2.2
硬化物於 25°C 之對配向膜之接著力 (kgf/cm)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	1.7	1.0	1.0	0.9	1.1	1.1	
硬化性樹脂之硬化物之折射率		1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	
硬化性樹脂之硬化物之折射率與無機填充劑之折射率的絕對差		0.03	0.04	0.04	0	0	0	0.06	0.06	0	0	0.10	-	0.10	0.10	
評價	透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	×	◎	×	×	
	對玻璃之接著性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○	○	
	對配向膜之接著性	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	○	○	×	○	○	
	防透濕性	△	○	◎	○	◎	◎	○	◎	○	△	△	×	○	○	

[產業上之可利用性]

【0077】 根據本發明，可提供一種液晶顯示元件用密封劑，其透明性、接著性、及防透濕性優異。

【符號說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種液晶顯示元件用密封劑，其含有硬化性樹脂、無機填充劑、光聚合起始劑、及熱硬化劑，上述液晶顯示元件用密封劑其厚度 $100\mu\text{m}$ 之硬化物的霧度為60%以下，且厚度 $300\mu\text{m}$ 之硬化物於 $80^{\circ}\text{C}$ 、90%RH之環境下的透濕度為 $90\text{g}/\text{m}^2\cdot 24$ 小時以下，其中，上述透濕度係根據JIS Z 0208來進行測定。

【請求項2】如請求項1之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述液晶顯示元件用密封劑之硬化物於 $25^{\circ}\text{C}$ 之對玻璃之接著力為 $2.0\text{kgf}/\text{cm}$ 以上。

【請求項3】如請求項1或2之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述無機填充劑之折射率為1.50以上且1.60以下，上述硬化性樹脂之硬化物與上述無機填充劑之折射率之差為0.08以下。

【請求項4】如請求項1、2或3之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述無機填充劑係二氧化矽·二氧化鈦複合氧化物。

【請求項5】如請求項1、2、3或4之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述無機填充劑之M值為20以上。

【請求項6】如請求項1、2、3、4或5之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述熱硬化劑含有於 $25^{\circ}\text{C}$ 為液狀之咪唑衍生物。