



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110079259 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 201910136804.7

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2016.10.18

C09J 163/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09J 11/04 (2006.01)

申请公布号 CN 110079259 A

C09J 11/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.08.02

C09J 11/08 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09K 3/10 (2006.01)

2015-219535 2015.11.09 JP

G02F 1/1339 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

201680022135.5 2016.10.18

CN 101978313 A, 2011.02.16

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

CN 101176033 A, 2008.05.07

地址 日本大阪

JP 特开2000258780 A, 2000.09.22

(72) 发明人 林秀幸

JP 特开2005194508 A, 2005.07.21

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

CN 103026292 A, 2013.04.03

代理人 蒋亭

审查员 袁媛

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

液晶显示元件用密封剂、上下导通材料和液  
晶显示元件

(57) 摘要

本发明提供粘接性和防透湿性优异的液晶  
显示元件用密封剂。此外,本发明的目的在于,提  
供使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导  
通材料和液晶显示元件。本发明是一种液晶显示  
元件用密封剂,其含有固化性树脂、以及聚合引  
发剂和/或热固化剂,所述液晶显示元件用密封  
剂的固化物在25℃的储能模量为0.8~3.0GPa。

1. 一种液晶显示元件用密封剂, 其特征在于, 含有固化性树脂、以及聚合引发剂和/或热固化剂,

所述液晶显示元件用密封剂的固化物在25℃的储能模量为0.8GPa～3.0GPa, 所述液晶显示元件用密封剂的固化物的玻璃化转变温度为100℃以下,

对于将所述液晶显示元件用密封剂涂布为200μm～300μm的厚度并使其固化而得的膜, 通过基于JIS Z 0208的防湿包装材料的透湿度试验方法(杯法), 在温度60℃、湿度90%RH的条件下测定的透湿度小于100g/m<sup>2</sup> • 24hr,

所述固化性树脂含有聚合性化合物, 所述聚合性化合物在1分子中具有1个以上聚合性官能团、以及1个以上内酯的开环结构和/或1个以上丙烯腈-丁二烯结构, 并且所述固化性树脂含有单官能聚合性化合物, 所述单官能聚合性化合物在1分子中具有1个聚合性官能团且不具有内酯的开环结构和丙烯腈-丁二烯结构,

其中, 在固化性树脂整体100重量份中, 所述在1分子中具有1个以上聚合性官能团、以及1个以上内酯的开环结构和/或1个以上丙烯腈-丁二烯结构的聚合性化合物的含量为5重量份～80重量份, 所述在1分子中具有1个聚合性官能团且不具有内酯的开环结构和丙烯腈-丁二烯结构的单官能聚合性化合物的含量为1重量份～30重量份。

2. 根据权利要求1所述的液晶显示元件用密封剂, 其特征在于, 所述液晶显示元件用密封剂的固化物在60℃的储能模量为0.04GPa以上。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶显示元件用密封剂, 其特征在于, 含有柔软粒子。

4. 根据权利要求1或2所述的液晶显示元件用密封剂, 其特征在于, 含有遮光剂。

5. 一种上下导通材料, 其特征在于, 含有导电性微粒和权利要求1、2、3或4所述的液晶显示元件用密封剂。

6. 一种液晶显示元件, 其特征在于, 使用权利要求1、2、3或4所述的液晶显示元件用密封剂或者权利要求5所述的上下导通材料而成。

## 液晶显示元件用密封剂、上下导通材料和液晶显示元件

[0001] 本申请是于2017年10月16日进入中国国家阶段的国家申请号为201680022135.5 (国际申请号为PCT/JP2016/080853) 的、发明名称为“液晶显示元件用密封剂、上下导通材料和液晶显示元件”的申请的分案。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及粘接性和防透湿性优异的液晶显示元件用密封剂。此外,本发明涉及使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料和液晶显示元件。

### 背景技术

[0003] 近年来,作为液晶显示元件的制造方法,从缩短节拍时间、使用液晶量的最佳化的观点出发,使用如专利文献1、专利文献2公开那样的、被称为滴加法的液晶滴加方式,所述滴加法使用了含有固化性树脂、光聚合引发剂和热固化剂的光热合用固化型密封剂。

[0004] 在滴加法中,首先,通过分配对两片带电极的透明基板中的一者形成长方形的密封图案。接着,在密封剂未固化的状态下将液晶的微小液滴滴加至透明基板的框内整个面,立即重叠另一个透明基板,对密封部照射紫外线等光来进行预固化。其后加热来进行主固化,制作液晶显示元件。通过在减压下进行基板的贴合,能够以极高的效率制造液晶显示元件,该滴加法现在成为液晶显示元件的制造方法的主流。

[0005] 随着平板终端、便携终端的普及,对液晶显示元件越来越要求对于冲击试验、下落试验等的耐久性,越来越要求其与基板粘接的粘接性。此外,随着面板的窄框边缘化,要求在高温高湿环境下的驱动等的耐湿可靠性,对密封剂进一步要求防止水从外部浸入的性能。为了提高液晶显示元件的耐冲击性、耐湿可靠性,需要提高密封剂与基板等的粘接性、且降低密封剂的固化物的透湿性。然而,难以制作粘接性和防透湿性这两者均优异的密封剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2001-133794号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平5-295087号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明涉及粘接性和防透湿性优异的液晶显示元件用密封剂。此外,本发明的目的在于,提供使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料和液晶显示元件。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明是含有固化性树脂、以及聚合引发剂和/或热固化剂的液晶显示元件用密封剂,所述液晶显示元件用密封剂的固化物在25℃的储能模量为0.8~3.0GPa。

[0014] 以下详述本发明。

[0015] 本发明人发现:通过使固化物在25℃的储能模量达到特定的范围,能够得到粘接

性和防透湿性这两者优异的液晶显示元件用密封剂,从而完成了本发明。

[0016] 本发明的液晶显示元件用密封剂的固化物在25℃的储能模量的下限为0.8GPa、上限为3.0GPa。通过使上述固化物在25℃的储能模量为该范围,本发明的液晶显示元件用密封剂的粘接性和防透湿性这两者均优异。上述固化物在25℃的储能模量的优选下限为1.0GPa、优选上限为2.8GPa,更优选下限为1.2GPa、更优选上限为2.6GPa。

[0017] 需要说明的是,作为测定上述25℃的储能模量和后述60℃的储能模量的固化物,可使用采用金属卤化物灯对密封剂照射30秒的100mW/cm<sup>2</sup>紫外线(波长为365nm)后,以120℃加热1小时使其固化而得到的产物。

[0018] 此外,上述储能模量可使用动态粘弹性测定装置(例如,IT计测控制株式会社制、“DVA-200”等),在各测定温度下,在试验片宽度为5mm、厚度为0.35mm、夹持宽度为25mm、升温速度为10℃/分钟、频率为10Hz的条件下进行测定。

[0019] 本发明的液晶显示元件用密封剂的固化物在60℃的储能模量的优选下限为0.04GPa。通过使上述固化物在60℃的储能模量为0.04GPa以上,本发明的液晶显示元件用密封剂的防透湿性更优异。上述固化物在60℃的储能模量的更优选下限为0.1GPa。

[0020] 此外,从粘接性的观点出发,上述固化物在60℃的储能模量的优选上限为2.5GPa。

[0021] 本发明的液晶显示元件用密封剂含有固化性树脂、以及聚合引发剂和/或热固化剂。

[0022] 就本发明的液晶显示元件用密封剂而言,作为使上述固化物在25℃的储能模量成为0.8~3.0GPa的方法,优选为使用含有下述聚合性化合物(以下也称为“聚合性化合物(a)”)的物质作为上述固化性树脂的方法:所述聚合性化合物在1分子中具有1个以上聚合性官能团、以及1个以上内酯的开环结构和/或1个以上丙烯腈-丁二烯结构,更优选为使用在含有上述聚合性化合物(a)的基础上还含有下述单官能聚合性化合物(以下也称为“聚合性化合物(b)”)的物质的方法:所述单官能聚合性化合物在1分子中具有1个聚合性官能团且不具有内酯的开环结构和丙烯腈-丁二烯结构。

[0023] 作为上述聚合性化合物(a)所具有的聚合性官能团,可列举出例如(甲基)丙烯酰基、环氧基等。其中,优选为(甲基)丙烯酰基。

[0024] 需要说明的是,本说明书中,上述“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0025] 上述聚合性化合物(a)优选为1分子中具有2个以上上述聚合性官能团的多官能聚合性化合物。

[0026] 上述聚合性化合物(a)具有内酯的开环结构时,作为该内酯,可列举出例如 $\gamma$ -十一内酯、 $\epsilon$ -己内酯、 $\gamma$ -癸内酯、 $\sigma$ -十二内酯、 $\gamma$ -壬内酯( $\gamma$ -nonalactone)、 $\gamma$ -壬内酯( $\gamma$ -nonanolactone)、 $\gamma$ -戊内酯、 $\sigma$ -戊内酯、 $\beta$ -丁内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\beta$ -丙内酯、 $\sigma$ -己内酯、7-丁基-2-氧杂卓酮等。其中,优选为开环时主骨架的直链部分的碳数达到5~7的内酯,更优选为 $\epsilon$ -己内酯。上述聚合性化合物(a)可以具有这些之中的1种内酯的开环结构,也可以具有2种以上内酯的开环结构。

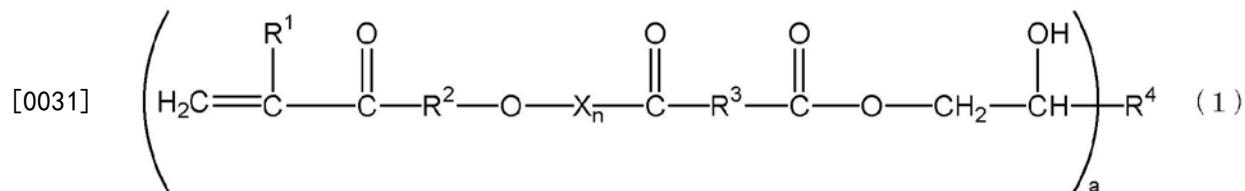
[0027] 上述聚合性化合物(a)具有内酯的开环结构时,该内酯的开环结构在1分子中可以仅为1个,也可以形成重复结构。内酯的开环结构形成重复结构时,重复数的优选上限为5。

[0028] 上述聚合性化合物(a)的分子量的优选下限为800、优选上限为4000。通过使上述

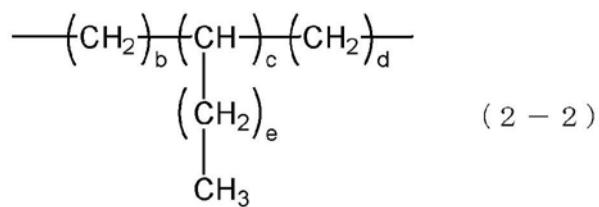
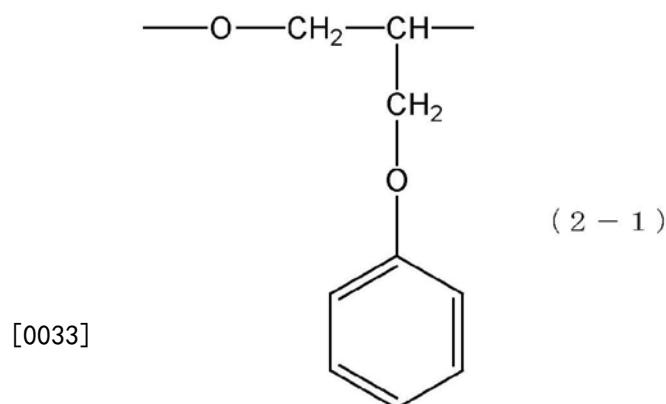
聚合性化合物(a)的分子量为该范围,所得液晶显示元件用密封剂的柔软性和防透湿性更优异。上述聚合性化合物(a)的分子量的更优选上限为2000。

[0029] 需要说明的是,本说明书中,上述“分子量”对于分子结构已确定的化合物而言是由结构式求出的分子量,但对于聚合度的分布宽泛的化合物和改性部位不确定的化合物而言有时使用重均分子量来表示。此外,上述“重均分子量”是通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,并基于聚苯乙烯换算求出的值。作为通过GPC测定基于聚苯乙烯换算的重均分子量时使用的柱,可列举出例如Shodex LF-804(昭和电工株式会社制)等。

[0030] 上述聚合性化合物(a)之中,作为具有内酯的开环结构的聚合性化合物,优选为向后述环氧(甲基)丙烯酸酯的骨架中导入内酯的开环结构而得到的聚合性化合物。作为向上述环氧(甲基)丙烯酸酯的骨架中导入内酯的开环结构而得到的聚合性化合物,可列举出例如式(1)所示的化合物等。



[0032] 式(1)中,R<sup>1</sup>表示氢原子或甲基;R<sup>2</sup>表示下述式(2-1)或(2-2)所示的基团;R<sup>3</sup>表示来源于酸酐的结构;R<sup>4</sup>表示来源于环氧化合物的结构;X表示内酯的开环结构;n表示1~5的整数;a表示1~4的整数。



[0034] 式(2-2)中,b表示0~8的整数;c表示0~3的整数;d表示0~8的整数;e表示0~8的整数;b、c、d中的任一个为1以上。

[0035] 作为上述聚合性化合物(a),具体可列举出例如己内酯改性双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯、含有末端羧基的聚丁二烯-丙烯腈(CTBN)改性环氧(甲基)丙烯酸酯、乙二醇改性A型环氧(甲基)丙烯酸酯等。上述聚合性化合物(a)可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0036] 上述固化性树脂整体100重量份中的上述聚合性化合物(a)的含量的优选下限为5重量份、优选上限为80重量份。通过使上述聚合性化合物(a)的含量为该范围,容易将固化物在25℃的储能模量设为上述范围。上述聚合性化合物(a)的含量的更优选下限为10重量份、更优选上限为60重量份。

[0037] 作为上述聚合性化合物(b)所具有的聚合性官能团,可列举出与上述聚合性化合物(a)相同的聚合性官能团,优选为(甲基)丙烯酰基。

[0038] 从抑制液晶污染的观点出发,上述聚合性化合物(b)优选具有氢键性官能团。

[0039] 作为上述氢键性官能团,可列举出例如-OH基、-NH<sub>2</sub>基、-NHR基(R表示芳香族或脂肪族烃、以及它们的衍生物)、-COOH基、-CONH<sub>2</sub>基、-NHOH基等官能团;分子内存在的-NHC0-键、-NH-键、-CONHCO-键、-NH-NH-键等。其中优选为-OH基。

[0040] 上述聚合性化合物(b)的分子量的优选下限为100、优选上限为2000。通过使上述聚合性化合物(b)的分子量为100以上,其不易溶出至液晶中。通过使上述聚合性化合物(b)的分子量为2000以下,所得液晶显示元件用密封剂的涂布性更优异。上述聚合性化合物(b)的分子量的更优选下限为150、更优选上限为1000。

[0041] 作为上述聚合性化合物(b),具体可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、(甲基)丙烯酸2-(((丁基氨基)羧基)氧基)乙酯、脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯(例如EBECRYL112(DAICEL-ALLNEX LTD.制))、己内酯(甲基)丙烯酸酯(例如SR495(SARTOMER公司制))、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯(例如SR604(SARTOMER公司制))、己内酯改性氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(例如KUA-C2I(KSM Co.,Ltd.制))、聚碳酸酯改性氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(例如KUA-PEA2I、KUA-PEB2I、KUA-PEC2I(均为KSM Co.,Ltd.制))、(甲基)丙烯酸β-羧基乙酯(例如β-CEA(DAICEL-ALLNEX LTD.制))、羧基(甲基)丙烯酸酯(例如EBECRYL770(DAICEL-ALLNEX LTD.制))、(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)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(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)丙烯酸四氢糠酯、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、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯等。其中,优选为单官能的环氧(甲基)丙烯酸酯、更优选为(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯。上述聚合性化合物(b)可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0042] 需要说明的是,本说明书中,上述“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,上述“环氧(甲基)丙烯酸酯”是指使环氧化合物中的所有环氧基与(甲基)丙烯酸反应得到的化合物。

[0043] 上述单官能的环氧(甲基)丙烯酸酯通过使单官能的环氧化合物与(甲基)丙烯酸反应等来获得,具有来源于该单官能的环氧化合物的结构和来源于该(甲基)丙烯酸的结构。

[0044] 作为上述单官能的环氧化合物,可列举出例如丁基缩水甘油醚(例如DY-BP(四日市合成株式会社制))、2-乙基己基缩水甘油醚(例如Epogose 2EH(四日市合成株式会社制))、烯丙基缩水甘油醚(例如EX-101(Nagase ChemteX Corporation制))、2-乙基己基缩水甘油醚(例如EX-121(Nagase ChemteX Corporation制))、EO改性苯酚缩水甘油醚(例如EX-145(Nagase ChemteX Corporation制))、EO改性月桂醇缩水甘油醚(例如EX-171(Nagase ChemteX Corporation制))、苯基缩水甘油醚(例如EX-141(Nagase ChemteX Corporation制))、对叔丁基苯基缩水甘油醚(例如EX-146(Nagase ChemteX Corporation制))、二溴苯基缩水甘油醚(例如EX-147(Nagase ChemteX Corporation制))等。

[0045] 此外,作为上述单官能的环氧(甲基)丙烯酸酯中的市售品,可列举出例如Epoxy Ester M-600A(共荣社化学株式会社制)等。

[0046] 上述固化性树脂整体100重量份中的上述聚合性化合物(b)的含量的优选下限为1重量份、优选上限为30重量份。通过使上述聚合性化合物(b)的含量为该范围,容易将固化物在25℃的储能模量设为上述范围。上述聚合性化合物(b)的含量的更优选下限为5重量份、更优选上限为25重量份。

[0047] 本发明的液晶显示元件用密封剂中,作为上述固化性树脂,优选在含有上述聚合性化合物(a)和上述聚合性化合物(b)的基础上,还含有具有(甲基)丙烯酰基和环氧基的聚合性化合物(以下也称为“聚合性化合物(c)”)。通过含有上述聚合性化合物(c),本发明的液晶显示元件用密封剂的粘接性更优异。

[0048] 作为上述聚合性化合物(c),可列举出例如通过使具有2个以上环氧基的环氧化合物的一部分环氧基与(甲基)丙烯酸发生反应而得到的部分(甲基)丙烯酰基改性环氧树脂等。

[0049] 需要说明的是,本说明书中,上述“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0050] 作为成为上述聚合性化合物(c)的原料的环氧化合物,可列举出例如双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、双酚S型环氧化合物、2,2'-二烯丙基双酚A型环氧化合物、氢化双酚型环氧化合物、环氧丙烷加成双酚A型环氧化合物、间苯二酚型环氧化合物、联苯型环氧化合物、硫醚型环氧化合物、二苯醚型环氧化合物、二环戊二烯型环氧化合物、萘型环氧化合物、苯酚酚醛清漆型环氧化合物、邻甲酚酚醛清漆型环氧化合物、二环戊二烯酚醛清漆型环氧化合物、联苯酚酚醛清漆型环氧化合物、萘酚酚醛清漆型环氧化合物、缩水甘油胺型环氧化合物、烷基多元醇型环氧化合物、橡胶改性型环氧化合物、缩水甘油酯化合物等。

[0051] 作为上述聚合性化合物(c)中的市售品,可列举出例如KRM8287(DAICEL-ALLNEX LTD.制)。

[0052] 上述聚合性化合物(c)的含量相对于固化性树脂整体100重量份,优选下限为5重量份、优选上限为50重量份。通过使上述聚合性化合物(c)的含量为该范围,能够进一步发挥出抑制液晶污染的发生且提高粘接性的效果。上述聚合性化合物(c)的含量的更优选下限为10重量份、更优选上限为40重量份。

[0053] 本发明的液晶显示元件用密封剂在不损害本发明目的的范围内,可以进一步含有其它聚合性化合物作为聚合性化合物。

[0054] 上述其它聚合性化合物是除了涵盖于上述聚合性化合物(a)、上述聚合性化合物(b)和上述聚合性化合物(c)之外的聚合性化合物,可列举出例如多官能(甲基)丙烯酸类化合物、多官能环氧化合物等。

[0055] 作为属于上述其它聚合性化合物的多官能(甲基)丙烯酸类化合物,可列举出例如通过使(甲基)丙烯酸与具有羟基的化合物反应而得到的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、通过使(甲基)丙烯酸与环氧化合物反应而得到的多官能环氧(甲基)丙烯酸酯、通过使异氰酸酯化合物与具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物反应而得到的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0056] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的二官能化合物,可列举出不具有内酯的开环结构和丙烯腈-丁二烯结构的化合物,可列举出例如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、环氧乙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊二烯二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、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、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0057] 此外,作为上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的三官能以上的化合物,可列举出不具有内酯的开环结构和丙烯腈-丁二烯结构的化合物,可列举出例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0058] 作为上述多官能环氧(甲基)丙烯酸酯,可列举出二官能以上且不具有内酯的开环结构、丙烯腈-丁二烯结构的多官能环氧(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如按照常规方法使环氧化合物与(甲基)丙烯酸在碱性催化剂的存在下发生反应而得到的产物等。

[0059] 作为成为用于合成上述多官能环氧(甲基)丙烯酸酯的原料的环氧化合物,可列举出与成为上述聚合性化合物(c)的原料的环氧化合物相同的环氧化合物。

[0060] 作为上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,可通过使例如具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物2当量相对于具有2个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物1当量在催化剂量的锡系化合物的存在下发生反应等来获得。

[0061] 作为成为上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯化合物,可列举出例如异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化MDI、聚合

性MDI、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化XDI、赖氨酸二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯等。

[0062] 此外,作为成为上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯化合物,也可以使用例如通过乙二醇、丙二醇、甘油、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇等多元醇与过量的异氰酸酯化合物的反应而得到的链延长的异氰酸酯化合物。

[0063] 作为成为上述多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的、具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物,可列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯等;乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇等二元醇的单(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油等三元醇的单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯;双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯等环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0064] 作为属于上述其它聚合性化合物的多官能环氧化合物,可列举出与成为上述聚合性化合物(c)的原料的环氧化合物相同的环氧化合物。

[0065] 本发明的液晶显示元件用密封剂含有聚合引发剂和/或热固化剂。

[0066] 作为上述聚合引发剂,可列举出例如自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂等。

[0067] 作为上述自由基聚合引发剂,可列举出通过加热而产生自由基的热自由基聚合引发剂、通过光照射而产生自由基的光自由基聚合引发剂等。

[0068] 作为上述光自由基聚合引发剂,可列举出例如二苯甲酮系化合物、苯乙酮系化合物、酰基氧化膦系化合物、二茂钛系化合物、肟酯系化合物、苯偶姻醚系化合物、噻吨酮等。

[0069] 作为上述光自由基聚合引发剂中的市售品,可列举出例如IRGACURE184、IRGACURE369、IRGACURE379、IRGACURE651、IRGACURE819、IRGACURE907、IRGACURE2959、IRGACURE OXE01、Lucirin TPO(均为BASF公司制);苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚(均为东京化成工业株式会社制)等。

[0070] 作为上述热自由基聚合引发剂,可列举出例如包含偶氮化合物、有机过氧化物等的热自由基聚合引发剂。其中,优选为包含高分子偶氮化合物的高分子偶氮引发剂。

[0071] 需要说明的是,本说明书中,高分子偶氮引发剂是指:具有偶氮基、且通过热而生成能够使(甲基)丙烯酰氧基进行固化的自由基的、数均分子量为300以上的化合物。

[0072] 上述高分子偶氮引发剂的数均分子量的优选下限为1000、优选上限为30万。通过使上述高分子偶氮引发剂的数均分子量为该范围,能够防止对液晶造成不良影响,并且容易混合至固化性树脂中。上述高分子偶氮引发剂的数均分子量的更优选下限为5000、更优选上限为10万,进一步优选下限为1万、进一步优选上限为9万。

[0073] 需要说明的是,本说明书中,上述数均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,并基于聚苯乙烯换算而求出的值。作为通过GPC测定基于聚苯乙烯换算的数均分子量时的柱,可列举出例如Shodex LF-804(昭和电工株式会社制)等。

[0074] 作为上述高分子偶氮引发剂,可列举出例如具有借助偶氮基键合有多个聚环氧烷烃、聚二甲基硅氧烷等单元的结构的高分子偶氮引发剂。

[0075] 作为上述具有借助偶氮基键合有多个聚环氧烷烃等单元的结构的高分子偶氮引

发剂,优选为具有聚环氧乙烷结构的高分子偶氮引发剂。作为这样的高分子偶氮引发剂,可列举出例如4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)与聚亚烷基二醇的缩聚物、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)与具有末端氨基的聚二甲基硅氧烷的缩聚物等,具体可列举出例如VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001(均为和光纯药工业株式会社制)等。

[0076] 此外,作为非高分子的偶氮化合物的例子,可列举出V-65、V-501(均为和光纯药工业株式会社制)等。

[0077] 作为上述有机过氧化物,可列举出例如过氧化酮、过氧化缩酮、过氧化氢、过氧化二烷基、过氧化酯、过氧化二酰基、过氧化二碳酸酯等。

[0078] 作为上述阳离子聚合引发剂,可适合地使用光阳离子聚合引发剂。上述光阳离子聚合引发剂只要通过光照射而产生质子酸或路易斯酸,就没有特别限定,可以为离子性光酸产生类型的聚合引发剂,也可以是非离子性光酸产生类型。

[0079] 作为上述光阳离子聚合引发剂,可列举出例如芳香族重氮盐、芳香族卤鎓盐、芳香族锍盐等鎓盐类、铁-二烯络合物、二茂钛络合物、芳基硅烷醇-铝络合物等有机金属络合物类等。

[0080] 作为上述光阳离子聚合引发剂中的市售品,可列举出例如Adeka Optomer SP-150、Adeka Optomer SP-170(均为ADEKA公司制)等。

[0081] 上述聚合引发剂的含量相对于固化性树脂整体100重量份,优选下限为0.1重量份、优选上限为30重量份。通过使上述聚合引发剂的含量为0.1重量份以上,所得液晶显示元件用密封剂的固化性更优异。通过使上述聚合引发剂的含量为30重量份以下,所得液晶显示元件用密封剂的保存稳定性更优异。上述聚合引发剂的含量的更优选下限为1重量份、更优选上限为10重量份,进一步优选上限为5重量份。

[0082] 作为上述热固化剂,可列举出例如有机酸酰肼、咪唑衍生物、胺化合物、多元酚系化合物、酸酐等。其中,适合使用固态的有机酸酰肼。

[0083] 作为上述固态的有机酸酰肼,可列举出例如1,3-双(酰肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲、癸二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、己二酸二酰肼、丙二酸二酰肼等,作为市售品,可列举出例如SDH、MDH、ADH(大塚化学株式会社制);Ajicure VDH、Ajicure VDH-J、Ajicure UDH(均为Ajinomoto Fine Techno Co., Inc.制)等。

[0084] 上述热固化剂的含量相对于固化性树脂整体100重量份,优选下限为1重量份、优选上限为50重量份。通过使上述热固化剂的含量为1重量份以上,所得液晶显示元件用密封剂的热固化性更优异。通过使上述热固化剂的含量为50重量份以下,所得液晶显示元件用密封剂的涂布性更优异。上述热固化剂的含量的更优选上限为30重量份。

[0085] 本发明的液晶显示元件用密封剂优选含有柔软粒子。上述柔软粒子在制造液晶显示元件时成为其它密封剂成分与液晶之间的屏障,具有防止液晶进入密封剂和密封剂溶出至液晶中的作用。

[0086] 上述柔软粒子的最大粒径优选为液晶显示元件的单元间隔的100%以上且为5~20μm。上述柔软粒子通过使用最大粒径为单元间隔的100%以上的粒子,能够发生回弹,通过使上述柔软粒子的最大粒径为20μm以下,能够制作液晶显示元件而不发生由回弹导致的间隔不良。

[0087] 需要说明的是,液晶显示元件的单元间隔因显示元件而异,没有限定,通常的液晶

显示元件的单元间隔为2~10μm。

[0088] 上述柔软粒子的最大粒径的优选下限为液晶显示元件的单元间隔的100%且为5μm。即,液晶显示元件的单元间隔为5μm以下时,上述柔软粒子的最大粒径的优选下限为5μm,液晶显示元件的单元间隔超过5μm时,上述柔软粒子的最大粒径的优选下限达到液晶显示元件的单元间隔的100%。通过使上述柔软粒子的最大粒径为5μm和液晶显示元件的单元间隔的100%之中的达到上述优选下限者的值以上,抑制密封破裂、液晶污染的效果更优异。

[0089] 此外,从抑制因回弹导致的粘接性降低、液晶显示元件的间隔不良的观点出发,上述柔软粒子的最大粒径的优选上限为20μm。上述柔软粒子的最大粒径的更优选上限为15μm。

[0090] 进而,从抑制因回弹导致的粘接性降低、液晶显示元件的间隔不良的观点出发,上述柔软粒子的最大粒径优选为单元间隔的2.6倍以下。上述柔软粒子的最大粒径的更优选上限为单元间隔的2.2倍、进一步优选上限为单元间隔的1.7倍。

[0091] 需要说明的是,本说明书中,对于配合至密封剂之前的粒子而言,上述柔软粒子的最大粒径和后述平均粒径是指通过使用激光衍射式粒度分布测定装置进行测定而得到的值。作为上述激光衍射式分布测定装置,可以使用MASTERSIZER 2000 (Malvern Instruments.制)等。

[0092] 上述柔软粒子的通过上述激光衍射式分布测定装置测定的柔软粒子的粒度分布之中,粒径为5μm以上的粒子的含有比例以体积频率计优选为60%以上。通过使粒径为5μm以上的粒子的含有比例以体积频率计为60%以上,抑制密封破裂、液晶污染的效果更优异。粒径为5μm以上的粒子的含有比例更优选为80%以上。

[0093] 从进一步发挥出抑制密封破裂、液晶污染发生的效果的观点出发,上述柔软粒子优选以柔软粒子整体中的粒度分布的70%以上的方式含有液晶显示元件的单元间隔的100%以上的粒子,更优选仅由液晶显示元件的单元间隔的100%以上的粒子构成。

[0094] 上述柔软粒子的平均粒径的优选下限为2μm。通过使上述柔软粒子的平均粒径为2μm以上,抑制密封破裂、液晶污染的效果更优异。上述柔软粒子的平均粒径的更优选下限为4μm。

[0095] 此外,从抑制因回弹导致的粘接性降低、液晶显示元件的间隔不良的观点出发,上述柔软粒子的平均粒径的优选上限为15μm。上述柔软粒子的平均粒径的更优选上限为12μm。

[0096] 作为上述柔软粒子,可以将最大粒径不同的两种以上柔软粒子混合使用。即,可以将最大粒径低于液晶显示元件的单元间隔的100%的柔软粒子与最大粒径为液晶显示元件的单元间隔的100%以上的柔软粒子混合使用。

[0097] 从抑制单元间隔不良的观点出发,上述柔软粒子的粒径的变异系数(以下也称为CV值)优选为30%以下。上述柔软粒子的粒径的CV值更优选为28%以下。

[0098] 需要说明的是,本说明书中,粒径的CV值是指通过下述式求出的数值。

[0099] 粒径的CV值(%) = (粒径的标准偏差/平均粒径) × 100

[0100] 上述柔软粒子即使是最小粒径、平均粒径、CV值处于上述范围外的粒子,也可以通过分级而使最小粒径、平均粒径、CV值成为上述范围内。此外,粒径低于液晶显示元件的单元间隔的100%的柔软粒子无助于抑制密封破裂、液晶污染的发生,配合至密封剂时有时会

使触变值上升,因此,优选通过分级来预先去除。

[0101] 作为对上述柔软粒子进行分级的方法,可列举出例如湿式分级、干式分级等方法。其中,优选为湿式分级,更优选为湿式筛分级。

[0102] 作为上述柔软粒子,可列举出例如硅酮系粒子、乙烯基系粒子、氨基甲酸酯系粒子、氟系粒子、腈系粒子等。其中,优选为硅酮系粒子、乙烯基系粒子。

[0103] 从分散至树脂中的分散性的观点出发,上述硅酮系粒子优选为硅酮橡胶粒子。

[0104] 作为上述硅酮系粒子中的市售品,可列举出例如KMP-594、KMP-597、KMP-598、KMP-600、KMP-601、KMP-602(信越化学工业株式会社制);Trefil E-506S、EP-9215(Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)等,可以将它们分级并使用。上述硅酮系粒子可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0105] 作为上述乙烯基系粒子,适合使用(甲基)丙烯酸类粒子。

[0106] 上述(甲基)丙烯酸类粒子可通过利用公知的方法使成为原料的单体进行聚合来获得。具体可列举出例如在自由基聚合引发剂的存在下将单体进行悬浮聚合的方法;通过在自由基聚合引发剂的存在下使非交联的晶种粒子吸收单体,使晶种粒子溶胀来进行晶种聚合的方法等。

[0107] 作为成为用于形成上述(甲基)丙烯酸类粒子的原料的单体,可列举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含有氧原子的(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯腈等含腈的单体;(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸五氟乙酯等含氟的(甲基)丙烯酸酯类等单官能单体。其中,优选为(甲基)丙烯酸烷基酯类,这是因为均聚物的T<sub>g</sub>低、能够增大在施加1g载重时的变形量。

[0108] 此外,为了具备交联结构,也可以使用四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)四亚甲基二(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、异氰脲酸骨架三(甲基)丙烯酸酯等多官能单体。其中,优选为(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)四亚甲基二(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,这是因为交联点间分子量大,能够增大在施加1g载重时的变形量。

[0109] 上述交联性单体的用量在成为用于形成上述(甲基)丙烯酸类粒子的原料的单体整体中的优选下限为1重量%、优选上限为90重量%。通过使上述交联性单体的用量为1重量%以上,耐溶剂性上升,与各种密封剂原料混炼时不会发生溶胀等问题,容易均匀分散。通过使上述交联性单体的用量为90重量%以下,能够降低恢复率,不易发生回弹等问题。上述交联性单体的用量的更优选下限为3重量%、更优选上限为80重量%。

[0110] 进而,可以在使用这些丙烯酸系单体的基础上,还使用苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等苯

乙烯系单体；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等乙烯基醚类；乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等酸乙烯酯类；乙烯、丙烯、异戊二烯、丁二烯等不饱和烃；氯乙烯、氟乙烯、氯苯乙烯等含卤素的单体；(异)氰脲酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基丙烯酰胺、二烯丙基醚、 $\gamma$ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基苯乙烯、乙烯基三甲氧基硅烷等单体。

[0111] 此外，作为上述乙烯基系粒子，可以使用例如聚二乙烯基苯粒子、聚氯丁二烯粒子、丁二烯橡胶粒子等。

[0112] 作为上述氨基甲酸酯系粒子中的市售品，可列举出例如Art Pearl (Negami Chemical Industrial Co.,Ltd制)、Dimic Beads (大日精化工业株式会社制)等，可以将它们分级并使用。

[0113] 从抑制所得液晶显示元件用密封剂的粘接性降低、所得液晶显示元件的间隔不良的观点出发，上述柔软粒子的硬度的优选下限为10、优选上限为50。上述柔软粒子的硬度的更优选下限为20、更优选上限为40。

[0114] 需要说明的是，本说明书中，上述柔软粒子的硬度是指通过按照JIS K 6253的方法测定的Durometer A硬度。

[0115] 上述柔软粒子的含量相对于液晶显示元件用密封剂整体，优选下限为15重量%。通过使上述柔软粒子的含量为15重量%以上，抑制密封破裂、液晶污染发生的效果更优异。上述柔软粒子的含量的更优选下限为20重量%。

[0116] 此外，从抑制因回弹导致的粘接性降低、液晶显示元件的间隔不良的观点出发，上述柔软粒子的含量相对于液晶显示元件用密封剂整体，优选上限为50重量%。上述柔软粒子的含量的更优选上限为40重量%。

[0117] 本发明的液晶显示元件用密封剂优选出于提高粘度、通过应力分散效果来进一步提高粘接性、改善线膨胀率、提高固化物的耐湿性等的目的而含有填充剂。

[0118] 作为上述填充剂，可列举出例如二氧化硅、滑石、玻璃珠、石棉、石膏、硅藻土、蒙脱土、皂土、蒙脱石、绢云母、活性白土、氧化铝、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化锡、氧化钛、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化镁、氢氧化铝、氮化铝、氮化硅、硫酸钡、硅酸钙等无机填充剂；聚酯微粒、聚氨酯微粒、乙烯基聚合物微粒、丙烯酸类聚合物微粒等有机填充剂。

[0119] 上述填充剂的含量相对于固化性树脂整体100重量份，优选下限为10重量份、优选上限为70重量份。通过使上述填充剂的含量为该范围，能够进一步发挥出抑制涂布性等恶化且提高粘接性等的效果。上述填充剂的含量的更优选下限为20重量份、更优选上限为60重量份。

[0120] 本发明的液晶显示元件用密封剂优选出于进一步提高粘接性的目的而含有硅烷偶联剂。上述硅烷偶联剂主要具有作为用于使密封剂与基板等良好粘接的粘接助剂的作用。

[0121] 作为上述硅烷偶联剂，可适合地使用例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷等。

[0122] 上述硅烷偶联剂的含量相对于固化性树脂整体100重量份，优选下限为0.1重量份、优选上限为20重量份。通过使上述硅烷偶联剂的含量为该范围，能够进一步发挥出抑制液晶污染发生且提高粘接性的效果。上述硅烷偶联剂的含量的更优选下限为0.5重量份、更

优选上限为10重量份。

[0123] 本发明的液晶显示元件用密封剂可以含有遮光剂。通过含有上述遮光剂,本发明的液晶显示元件用密封剂可适合地用作遮光密封剂。

[0124] 作为上述遮光剂,可列举出例如氧化铁、钛黑、苯胺黑、酞菁黑、富勒烯、炭黑、树脂覆盖型炭黑等。其中,优选为钛黑。

[0125] 上述钛黑是对于紫外线区域附近、尤其是波长为370~450nm的光的透射率高于对于波长为300~800nm的光的平均透射率的物质。即,上述钛黑是具有下述性质的遮光剂:通过充分遮蔽可见光区域的波长的光而对本发明的液晶显示元件用密封剂赋予遮光性,另一方面,使紫外线区域附近的波长的光透射。作为本发明的液晶显示元件用密封剂中含有的遮光剂,优选为绝缘性高的物质,作为绝缘性高的遮光剂,也适合为钛黑。

[0126] 上述钛黑即使未经表面处理也会发挥出充分的效果,也可以使用表面被偶联剂等有机成分处理而得到的钛黑;被氧化硅、氧化钛、氧化锗、氧化铝、氧化锆、氧化镁等无机成分覆盖的钛黑等经表面处理的钛黑。其中,从能够进一步提高绝缘性的观点出发,优选用有机成分进行了处理的钛黑。

[0127] 此外,使用含有上述钛黑作为遮光剂的本发明的液晶显示元件用密封剂而制造的液晶显示元件具有充分的遮光性,因此能够实现不漏光、具有高对比度、具有优异的图像显示品质的液晶显示元件。

[0128] 作为上述钛黑中的市售品,可列举出例如12S、13M、13M-C、13R-N、14M-C(均为Mitsubishi Materials Corporation制)、Tilak D(赤穗化成株式会社制)等。

[0129] 上述钛黑的比表面积的优选下限为 $13\text{m}^2/\text{g}$ 、优选上限为 $30\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选下限为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选上限为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0130] 此外,上述钛黑的体积电阻的优选下限为 $0.5\Omega \cdot \text{em}$ 、优选上限为 $3\Omega \cdot \text{em}$ ,更优选下限为 $1\Omega \cdot \text{em}$ 、更优选上限为 $2.5\Omega \cdot \text{em}$ 。

[0131] 上述遮光剂的一次粒径只要为液晶显示元件的基板间的距离以下,就没有特别限定,优选下限为 $1\text{nm}$ 、优选上限为 $5\mu\text{m}$ 。通过使上述遮光剂的一次粒径为该范围,所得液晶显示元件用密封剂的粘度、触变性不会大幅增加,涂布性更优异。上述遮光剂的一次粒径的更优选下限为 $5\text{nm}$ 、更优选上限为 $200\text{nm}$ 、进一步优选下限为 $10\text{nm}$ 、进一步优选上限为 $100\text{nm}$ 。

[0132] 需要说明的是,上述遮光剂的一次粒径可使用粒度分布计(例如, PARTICLE SIZING SYSTEMS公司制、“NICOMP 380ZLS”)进行测定。

[0133] 本发明的液晶显示元件用密封剂100重量份中的上述遮光剂的含量的优选下限为5重量份、优选上限为80重量份。通过使上述遮光剂的含量为该范围,所得液晶显示元件用密封剂的粘接性、固化后的强度和绘制性不会降低,能够进一步发挥出提高遮光性的效果。上述遮光剂的含量的更优选下限为10重量份、更优选上限为70重量份,进一步优选下限为30重量份、进一步优选上限为60重量份。

[0134] 本发明的液晶显示元件用密封剂可以进一步根据需要而含有应力缓和剂、反应性稀释剂、触变剂、间隔物、固化促进剂、消泡剂、流平剂、阻聚剂等添加剂。

[0135] 作为制造本发明的液晶显示元件用密封剂的方法,可列举出例如使用均质分配器、均质混合器、万能混合器、行星混合器、捏合机、三辊磨等混合机,将固化性树脂与聚合引发剂和/或热固化剂与根据需要添加的硅烷偶联剂等添加剂进行混合的方法等。

[0136] 本发明的液晶显示元件用密封剂的固化物的玻璃化转变温度的优选上限为100℃。通过使上述玻璃化转变温度为100℃以下,本发明的液晶显示元件用密封剂的粘接性更优异。上述玻璃化转变温度的更优选上限为80℃、进一步优选上限为60℃。

[0137] 此外,从防透湿性等的观点出发,上述固化物的玻璃化转变温度的优选下限为40℃、更优选下限为46℃。

[0138] 需要说明的是,本说明书中,上述“玻璃化转变温度”是指:通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切( $\tan\delta$ )的极大值之中,出现由微布朗运动引起的极大值的温度。上述玻璃化转变温度可通过使用了粘弹性测定装置等的现有公知的方法进行测定。

[0139] 此外,作为测定上述玻璃化转变温度的固化物,可以使用与测定上述储能模量的固化物同样地使密封剂固化而得到的产物。

[0140] 通过向本发明的液晶显示元件用密封剂中配合导电性微粒,能够制造上下导通材料。这样的含有本发明的液晶显示元件用密封剂和导电性微粒的上下导通材料也是本发明之一。

[0141] 作为上述导电性微粒,可以使用金属球、在树脂微粒的表面形成有导电金属层的导电性微粒等。其中,在树脂微粒的表面形成有导电金属层的导电性微粒通过树脂微粒的优异弹性而能够不损伤透明基板等地进行导电连接,故而适合。

[0142] 使用本发明的液晶显示元件用密封剂或本发明的上下导通材料而成的液晶显示元件也是本发明之一。

[0143] 本发明的液晶显示元件用密封剂可适用于通过液晶滴加法来制造液晶显示元件。

[0144] 作为通过液晶滴加法来制造本发明的液晶显示元件的方法,具体可列举出例如具有下述工序的方法等:通过丝网印刷、分配涂布等,使本发明的液晶显示元件用密封剂等在基板上形成长方形的密封图案的工序;在本发明的液晶显示元件用密封剂等未固化的状态下,将液晶的微小液滴滴加涂布至透明基板的框内整个面,立即重叠其它基板的工序;以及,对本发明的液晶显示元件用密封剂等的密封图案部分照射紫外线等光而使密封剂预固化的工序;以及,将已经预固化的密封剂加热而进行主固化的工序。

[0145] 作为上述基板,适合为柔性基板。

[0146] 作为上述柔性基板,可列举出例如使用了聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醚砜等的塑料制基板。此外,本发明的液晶显示元件用密封剂也可以在粘接通常的玻璃基板时使用。

[0147] 上述基板通常形成包含氧化铟等的透明电极、包含聚酰亚胺等的取向膜、无机质离子遮蔽膜等。

[0148] 发明效果

[0149] 根据本发明,能够提供粘接性和防透湿性优异的液晶显示元件用密封剂。此外,根据本发明,能够提供使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料和液晶显示元件。

## 具体实施方式

[0150] 以下示出实施例,更详细地说明本发明,但本发明不仅限定于这些实施例。

[0151] (实施例1)

[0152] 使用行星式搅拌机(THINKY CORPORATION制、“あわとり練太郎”),将作为聚合性化

合物(a)的己内酯改性双酚A型环氧丙烯酸酯(DAICEL-ALLNEX LTD.制、“EBECRYL3708”)75重量份、作为聚合性化合物(b)的丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯(共荣社化学株式会社制、“Epoxy Ester M-600A”)10重量份、作为聚合性化合物(c)的部分丙烯酰基改性双酚E型环氧树脂(DAICEL-ALLNEX LTD.制、“KRM8287”)15重量份、作为光自由基聚合引发剂的1-(4-(苯基硫基)苯基)-1,2-辛二酮-2-(0-苯甲酰肟)(BASF公司制、“IRGACURE OXE01”)1重量份、作为热固化剂的丙二酸二酰肼(大塚化学株式会社制、“MDH”)1重量份、作为填充剂的二氧化硅(ADMATECHS CO.,LTD.制、“Admafine SO-C2”)50重量份、作为硅烷偶联剂的3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制、“KBM-403”)1重量份、以及作为应力缓和剂的核壳丙烯酸酯共聚物微粒(ZEON KASEI CO.,LTD制、“F351”)10重量份进行混合后,进一步使用三辊磨进行混合,从而制备液晶显示元件用密封剂。

[0153] 针对使用金属卤化物灯对所得液晶显示元件用密封剂照射30秒的100mW/cm<sup>2</sup>紫外线(波长为365nm)后,以120℃加热1小时而使其固化的固化物,使用动态粘弹性测定装置(IT计测控制株式会社制、“DVA-200”),以25℃在试验片宽度为5mm、厚度为0.35mm、夹持宽度为25mm、升温速度为10℃/分钟、频率为10HZ的条件下测定的储能模量为1.0GPa,在相同的条件下以60℃测定的储能模量为0.04GPa。

[0154] (实施例2~10和比较例1、2)

[0155] 通过与实施例1同样地将表1所述配合比的各材料进行搅拌混合,从而制备实施例2~10和比较例1、2的液晶显示元件用密封剂。

[0156] 针对所得的各液晶显示元件用密封剂,与实施例1同样地制作固化物,针对所得的各固化物,与实施例1同样地测定的25℃和60℃的储能模量示于表1。

[0157] <评价>

[0158] 针对通过实施例和比较例得到的各液晶显示元件用密封剂,进行下述评价。将结果示于表1。

[0159] (玻璃化转变温度)

[0160] 使用金属卤化物灯,对通过实施例和比较例得到的各液晶显示元件用密封剂照射30秒的100mW/cm<sup>2</sup>紫外线(波长为365nm)后,以120℃加热1小时,制作厚度为300μm的膜,制成试验片。针对所得试验片,使用动态粘弹性测定装置(IT计测控制株式会社制、“DVA-200”),在-80℃~200℃、10Hz下测定动态粘弹性,将损耗角正切(tanδ)的极大值的温度作为玻璃化转变温度来求出。

[0161] (粘接性)

[0162] 取极微量的通过实施例和比较例分别得到的液晶显示元件用密封剂置于20mm×50mm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(LINTEC CO.,LTD.制、“PET5011”)的中央部,在其上重叠相同大小的PET5011,按压铺展液晶显示元件用密封剂。在该状态下,使用金属卤化物灯,照射30秒的100mW/cm<sup>2</sup>紫外线(波长为365nm)后,以120℃加热1小时,制作粘接试验片。使用EZgraph(岛津制作所株式会社制),测定所得粘接试验片的粘接强度。此外,使用玻璃基板来代替PET5011,同样地制作粘接试验片,测定粘接强度。

[0163] 粘接强度为1N/cm以上时记作“○”、粘接强度为0.5N/cm以上且低于1N/cm时记作“△”、粘接强度低于0.5N/cm时记作“×”,评价其对于PET膜的粘接性。

[0164] (防透湿性)

[0165] 利用涂布机,将通过实施例和比较例得到的各液晶显示元件用密封剂以200~300  $\mu\text{m}$ 的厚度涂布为平滑的脱模膜状,使用金属卤化物灯照射30秒的100mW/cm<sup>2</sup>紫外线(波长为365nm)后,以120℃加热1小时,从而得到透湿度测定用固化膜。通过基于JIS Z 0208的防湿包装材料的透湿度试验方法(杯法)的方法来制作透湿度试验用杯,安装所得的透湿度测定用固化膜,投入至温度60℃、湿度90%RH的恒温恒湿烘箱,测定透湿度。所得透湿度的值低于70g/m<sup>2</sup> • 24hr时记作“○”、为70g/m<sup>2</sup> • 24hr以上且低于100g/m<sup>2</sup> • 24hr时记作“△”、为100g/m<sup>2</sup> • 24hr以上时记作“×”,评价防透湿性。

[0166] (低液晶污染性)

[0167] 在通过实施例和比较例得到的各液晶显示元件用密封剂100重量份中分散间隔物微粒(积水化学工业株式会社制、“MICRO PEARL SI-H050”)1重量份,对于两片带已刷磨的取向膜和透明电极的基板(长度为75mm、宽度为75mm、厚度为0.7mm)中的一者,以显示部达到45mm×55mm的方式、以1mm的密封剂线宽进行分配涂布。

[0168] 接着,将液晶(CHISSO CORPORATION制、“JC-5004LA”)的微小液滴滴加涂布至带透明电极的基板的密封剂的框内整个面,立即贴合另一个带透明电极的滤色器基板,使用金属卤化物灯对密封剂部分照射30秒的100mW/cm<sup>2</sup>紫外线(波长为365nm)后,以120℃加热1小时,得到液晶显示元件。

[0169] 通过目视来确认对所得液晶显示元件进行100小时的操作试验后,成为以80℃施加1000小时的电压的状态后的密封剂附近的液晶取向紊乱。

[0170] 取向紊乱通过显示部的颜色不均来判断,根据颜色不均的程度,完全没有颜色不均时记作“◎”、略微存在颜色不均时记作“○”、存在少量颜色不均时记作“△”、明显存在颜色不均时记作“×”,评价低液晶污染性。

[0171] 需要说明的是,评价为“◎”、“○”的液晶显示元件是实用方面完全没有问题的水平,“△”是根据液晶显示元件的显示设计而有可能出现问题的水平,“×”是不适于实用的水平。

[0172] (液晶显示元件的耐冲击性)

[0173] 针对通过实施例和比较例得到的各液晶显示元件用密封剂,与上述“(低液晶污染性)”同样地各制作10片(10个单元)液晶显示元件,进行使各液晶显示元件从2m的高度进行下落的下落试验。下落试验后,所有单元均未因剥离、破损而导致液晶泄露时记作“○”,1个单元以上且低于5个单元的液晶显示元件存在液晶泄露时记作“△”,5个单元以上的液晶显示元件存在液晶泄露时记作“×”,评价液晶显示元件的耐冲击性。

[0174] [表1]

组成 (重量 份)	聚合性化 物(a)	聚合性化 物(b)	聚合性化 物(c)	其它的聚 合性化物	实施例										比较例
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
固化性 树脂	己内酯改性双酚 A 型环氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX LTD.制、“EBECRYL3708”，重均分子量为 1500) CTBN 改性环氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX LTD.制、“KRM8342”，重均分子量为 3500)	丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酮 (共荣社化学生株式会社制、“Epoxy Ester M-600A”，分子量为 222) 丙烯酸 2-羟基乙酯 (共荣社化学生株式会社制、“LIGHT ESTER HO-A”，分子量为 116) 部分丙烯酸改性双酚 E 型环氧树脂 (DAICEL-ALLNEX LTD.制、“KRM8287”)	双酚 A 型环氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX LTD.制、“EBECRYL3700”)	1- (4- (苯基硫基) 苯基) -1,2-辛二酮-2- (O-苯-甲酰肟) (BASF 公司制、“IRGACURE OXE01”)	高分子偶氮自由基引发剂 (和光纯药工业株式会社制、“VPE-0201”) 丙二酸二酷肼 (大塚化学株式会社制、“MDH”)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75
光自由基聚 合引发剂	热自由基聚合引发剂	填充剂	硅烷偶联剂	应力缓和剂	柔软粒子	遮光剂	固化物在 25℃的储能模量(GPa)	固化物在 60℃的储能模量(GPa)	玻璃化转变温度(℃)	粘接性	防透湿性	低液晶污染性	液晶显示元件的耐冲击性		
	热固化剂	二氧化硅	3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业株式会社制、“KBM-403”)	核壳丙烯酸共聚物微粒 (ZEON KASEI CO., LTD 制、“F351”)	硅酮橡胶粒子 (信越化学工业株式会社制、“KMP-601”)	钛黑 (Mitsubishi Materials Corporation 制、“14M-C”)	1.0	0.8	3.0	1.1	0.8	2.0	0.9	0.9	0.5
							0.04	0.04	0.6	0.05	0.04	0.1	0.04	0.04	0.02
							45	40	75	46	42	80	41	43	30
							○	○	△	○	△	△	○	○	×
							○	○	△	○	○	○	○	○	○
							◎	○	○	◎	○	○	◎	○	×
							○	○	△	○	○	○	○	○	×

[0175]

[0176] 产业上的可利用性

[0177] 根据本发明,能够提供粘接性和防透湿性优异的液晶显示元件用密封剂。此外,根

据本发明,能够提供使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料和液晶显示元件。