

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-85712

(P2010-85712A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1339 (2006.01)	G02F 1/1339 505	2H189
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10 B	4H017
	C09K 3/10 E	
	C09K 3/10 L	
	C09K 3/10 D	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号	特願2008-254698 (P2008-254698)	(71) 出願人	000002174
(22) 出願日	平成20年9月30日 (2008. 9. 30)		積水化学工業株式会社
			大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
		(74) 代理人	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100119529
			弁理士 諸田 勝保
		(72) 発明者	尾山 雄一
			大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	2H189 EA04Y EA11Y EA20Y GA52 HA16
			LA07
			4H017 AA04 AB01 AB03 AB08 AC03
			AC08 AC17 AD06 AE04 AE05

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用シール剤及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】配向膜等の有機膜上にシール剤が配置された場合であっても、上下基板の接着強度に優れた液晶表示パネルを製造することができる液晶表示素子用シール剤を提供する。

【解決手段】有機膜を有する2枚の基板の前記有機膜上にシール剤を塗布して貼り合わせるにより形成された液晶セルを有する液晶表示素子に用いるシール剤であって、硬化性樹脂、硬化剤を含有し、かつ、無機充填剤を含有しない液晶表示素子用シール剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機膜を有する基板の前記有機膜上の少なくとも一部分にシール剤を塗布して貼り合わせるにより形成された液晶セルを有する液晶表示素子に用いるシール剤であって、硬化性樹脂、硬化剤を含有し、かつ、無機充填剤を含有しないことを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

【請求項 2】

有機フィラーを含有す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】

請求項 1 又は 2 記載の液晶表示素子用シール剤を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、配向膜等の有機膜上にシール剤が配置された場合であっても、上下基板の接着強度に優れた液晶表示パネルを製造することができる液晶表示素子用シール剤に関する。

【背景技術】**【0002】**

液晶表示素子は、2枚の基板にシール剤を塗布し、貼り合わせるにより形成されたセル中に液晶を封入した液晶セルを有する。

20

液晶表示セルは、2枚の電極付き透明基板を所定の間隔をおいて対向させ、その周囲をシール剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製される。

【0003】

また、近年では、特許文献 1 に開示されているような光硬化熱硬化併用型シール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶表示素子の製造方法も検討されている。

滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、棒状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板のシールパターン棒内全面に滴下塗布し、減圧下で他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線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。今後はこの滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。

30

【0004】

従来の液晶表示素子は、ガラスやITO等の無機材料からなる基板を用いるものがほとんどであり、シール剤もこれらの無機材料に対する接着力等を考慮して設計されていた。しかしながら、近年の液晶表示装置の用途の拡大に伴い液晶表示部の狭額縁化が進み、配向膜、有機ブラックマトリックス、有機絶縁膜等の有機膜上にシール剤が配置される基板が急速に普及してきている。従来のシール剤の設計では、これらの有機膜、特に配向膜への接着力が不十分であるという問題があった。

【特許文献 1】特開 2001 - 133794 号公報

40

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、配向膜等の有機膜上にシール剤が配置された場合であっても、上下基板の接着強度に優れた液晶表示パネルを製造す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を目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明は、有機膜を有する基板の前記有機膜上の少なくとも一部分にシール剤を塗布して貼り合わせるにより形成された液晶セルを有する液晶表示素子に用いるシール剤であっ

50

て、硬化性樹脂、硬化剤を含有し、かつ、無機充填剤を含有しないことを特徴とする液晶表示素子用シール剤である。

以下に本発明を詳述する。

【0007】

従来の液晶表示素子用シール剤は、応力分散効果を目的として無機充填材が配合されている。本発明者らは、無機充填剤が有機膜に対する接着力を著しく妨げており、無機充填材を除くことにより有機膜に対する接着力を著しく向上できることを見出し、本発明を完成した。無機充填材が果たしていた応力分散効果については、無機充填材に代えて有機フィラーを配合することにより、有機膜に対する接着力を低下させることなく発揮させることができる。

10

【0008】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、硬化性樹脂と硬化剤とを含有する。

上記硬化性樹脂としては(メタ)アクリル基を有する樹脂やエポキシ基を有する樹脂等が挙げられる。

【0009】

上記(メタ)アクリル基を有する樹脂は特に限定されず、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。

20

【0010】

上記(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エステル化合物のうち単官能のものとしては、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、4-ヒドロキシブチル(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、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、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(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、フェノキシエチル(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、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2,2,2,-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H,-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(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、シクロヘキシル(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、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(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、ビシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソデシル(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、ジメチルアミノエチル(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、グリシジル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

30

40

【0011】

上記(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エステル化合物のうち2官能のものとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール

50

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、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(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、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、1,3-ブチレングリコールジ(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、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カーボネートジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0012】

上記(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、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、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、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、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、ジトリメチロールプロパントトラ(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、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、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。

20

【0013】

上記(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)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂と(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。

30

【0014】

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のうち市販されているものとしては、例えば、エピコート828EL、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂や、エピコート806、エピコート4004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂や、エピクロンEXA1514(大日本インキ社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂や、RE-810NM(日本化薬社製)等の2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂や、エピクロンEXA7015(大日本インキ社製)等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂や、EP-4000S(旭電化社製)等のプロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂や、EX-201(ナガセケムテックス社製)等のレゾルシノール型エポキシ樹脂や、エピコートYX-4000H(ジャパンエポキシレジン社製)等のビフェニル型エポキシ樹脂や、YSLV-50TE(東都化成社製)等のスルフィド型エポキシ樹脂や、YSLV-80DE(東都化成社製)等のエーテル型エポキシ樹脂や、EP-4088S(旭電化社製)等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂や、エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700(いずれも大日本インキ社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂や、エピクロンN-770(大日本インキ社製)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂や、エピクロンN-670-EXP-S(大日

40

50

本インキ社製)等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂や、エピクロンHP7200(大日本インキ社製)等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂や、NC-3000P(日本化薬社製)等のビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂や、ESN-165S(東都化成社製)等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂や、エピコート630(ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン430(大日本インキ社製)、TETRAD-X(三菱ガス化学社製)等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂や、ZX-1542(東都化成社製)、エピクロン726(大日本インキ社製)、エポライト80MFA(共栄社化学社製)、デナコールEX-611、(ナガセケムテックス社製)等のアルキルポリオール型エポキシ樹脂や、YR-450、YR-207(いずれも東都化成社製)、エポリードPB(ダイセル化学社製)等のゴム変性型エポキシ樹脂や、デナコールEX-147(ナガセケムテックス社製)等のグリシジルエステル化合物や、エピコートYL-7000(ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エビスルフィド樹脂や、その他YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(いずれも東都化成社製)、XAC4151(旭化成社製)、エピコート1031、エピコート1032(いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EXA-7120(大日本インキ社製)、TEPIC(日産化学社製)等が挙げられる。

10

【0015】

上記(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)アクリレートは、具体的には例えば、レゾルシノール型エポキシ樹脂(EX-201、ナガセケムテックス社製)360重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸210重量部を空気を送り込みながら、90 で還流攪拌しながら5時間反応させることによって得ることができる。

20

【0016】

上記エポキシ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、エベクリル3700、エベクリル3600、エベクリル3701、エベクリル3703、エベクリル3200、エベクリル3201、エベクリル3600、エベクリル3702、エベクリル3412、エベクリル860、エベクリルRDX63182、エベクリル6040、エベクリル3800(いずれもダイセルサイテック社製)、EA-1020、EA-1010、EA-5520、EA-5323、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。

30

【0017】

上記イソシアネートに水酸基を有する(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)アクリレートは、例えば、2つのイソシアネート基を有する化合物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。

40

【0018】

上記イソシアネートに水酸基を有する(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)アクリレートの原料となるイソシアネートは特に限定されず、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、トリレ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X

50

D I、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、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 6, 10 - ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

【0019】

上記イソシアネートに水酸基を有する（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）アクリレートの原料となるイソシアネートは特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、（ポリ）プロピレングリコール、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。

10

【0020】

上記イソシアネートに水酸基を有する（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）アクリレートの原料となる、水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体は特に限定されず、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、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の市販品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、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、ビスフェノール A 変性エポキシアクリレート等のエポキシアクリレート等が挙げられる。

20

【0021】

上記イソシアネートに水酸基を有する（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）アクリレートは、具体的には、例えば、トリメチロールプロパン 134 重量部、重合禁止剤として BHT 0.2 重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.01 重量部、イソホロンジイソシアネート 666 重量部を加え、60 で還流撪拌しながら 2 時間反応させ、次に、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 51 重量部を加え、空気を送り込みながら 90 で還流撪拌しながら 2 時間反応させることにより得ることができる。

【0022】

上記ウレタン（メタ）アクリレートで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）、エベクリル 230、エベクリル 270、エベクリル 4858、エベクリル 8402、エベクリル 8804、エベクリル 8803、エベクリル 8807、エベクリル 9260、エベクリル 1290、エベクリル 5129、エベクリル 4842、エベクリル 210、エベクリル 4827、エベクリル 6700、エベクリル 220、エベクリル 2220（いずれもダイセルサイテック社製）、アートレジン UN - 9000H、アートレジン UN - 9000A、アートレジン UN - 7100、アートレジン UN - 1255、アートレジン UN - 330、アートレジン UN - 3320HB、アートレジン UN - 1200TPK、アートレジン SH - 500B（いずれも根上工業社製）、U - 122P、U - 108A、U - 340P、U - 4HA、U - 6HA、U - 324A、U - 15HA、UA - 5201P、UA - W2A、U - 1084A、U - 6LPA、U - 2HA、U - 2PHA、UA - 4100、UA - 7100、UA - 4200、UA - 4400、UA - 340P、U - 3HA、UA - 7200、U - 2061BA、U - 10H、U - 122A、U - 340A、U - 108、U - 6H、UA - 4000（いずれも新中村化学工業社製）、AH - 600、AT - 600、UA - 306H、AI - 600、UA - 101T、UA - 101I、UA - 306T、UA - 306I 等が挙げられる。

30

40

【0023】

上記（メタ）アクリル基を有する樹脂は、液晶への悪影響を抑える点で、-OH 基、-NH 基、-NH₂ 基等の水素結合性のユニットを有するものが好ましく、合成の容易さ等

50

からエポキシ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

また、上記(メタ)アクリル基を有する樹脂は、反応性の高さから分子中に(メタ)アクリル基を2~3個有するものが好ましい。

【0024】

上記エポキシ基を有する樹脂のうち市販されているものとしては、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挙げたもの等が挙げられる。

【0025】

上記エポキシ基を有する樹脂は、例えば、1分子中に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有する化合物であってもよい。このような化合物としては、例えば、2以上のエポキシ基を有する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られる化合物等が挙げられる。

10

【0026】

上記2以上のエポキシ基を有する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られる化合物は、例えば、エポキシ樹脂と(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。具体的には、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂N-770(大日本インキ社製)190gをトルエン500mLに溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン0.1gを加え、均一な溶液とし、この溶液にアクリル酸35gを還流撹拌下2時間かけて滴下後、更に還流撹拌を6時間行い、次に、トルエンを除去することによって50mol%のエポキシ基が(メタ)アクリル酸と反応したノボラック型固形変性エポキシ樹脂を得ることができる(この場合50%部分アクリル化されている)。

20

【0027】

上記2以上のエポキシ基を有する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られる化合物のうち、市販品としては、例えば、エペクリル1561(ダイセルサイテック社製)が挙げられる。

【0028】

本発明の液晶表示素子用シール剤は(メタ)アクリル基とエポキシ基を共存させることが好ましく、硬化性樹脂の(メタ)アクリル基とエポキシ基との比が50:50~95:5になるように(メタ)アクリル基を有する樹脂とエポキシ基を有する樹脂とを配合することが好ましい。

30

【0029】

上記硬化剤としては(メタ)アクリル基をUVで反応させるためのUVラジカル開始剤、(メタ)アクリル基を熱で反応させるための熱ラジカル開始剤、エポキシ基をUVで反応させるためのUVエポキシ開始剤、エポキシ基を熱で反応させるための熱エポキシ硬化剤が挙げられる。

【0030】

上記UVラジカル開始剤は特に限定されず、市販されているものとしては、例えば、イルガキュア184、イルガキュア2959、イルガキュア907、イルガキュア819、イルガキュア651、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュアOXE01(いずれもチバ・スペシャリティーケミカルズ社製)、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、ルシリンTPO(BASF Japan社製)等が挙げられる。

40

【0031】

上記UVラジカル開始剤の含有量は特に限定されないが、上記(メタ)アクリル基を有する樹脂100重量部に対して好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が10重量部である。上記UVラジカル開始剤の含有量が0.1重量部未満であると、本発明の液晶表示素子用シール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記UVラジカル開始剤の含有量が10重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。

【0032】

50

上記熱ラジカル開始剤は特に限定されず、過酸化物やアゾ化合物が挙げられ、市販されているものとしては、例えば、パーブチルＯ、パーヘキシルＯ、パーブチルＰＶ（いずれも日本油脂社製）、Ｖ－３０、Ｖ－５０１、Ｖ－６０１、ＶＰＥ－０２０１、（いずれも和光純薬社製）等が挙げられる。

【００３３】

上記熱ラジカル開始剤の含有量は特に限定されないが、上記（メタ）アクリル基を有する樹脂１００重量部に対して好ましい下限が０．０１重量部、好ましい上限が１０重量部である。上記熱ラジカル開始剤の含有量が０．０１重量部未満であると、本発明の液晶表示素子用シール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記熱ラジカル開始剤の含有量が１０重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。

10

【００３４】

上記ＵＶエポキシ開始剤は特に限定されず、市販されているものとしては、例えば、アデカオプトマーＳＰ－１５０、アデカオプトマーＳＰ－１７０（いずれもアデカ社製）等が挙げられる。

【００３５】

上記ＵＶエポキシ開始剤の含有量は特に限定されないが、上記エポキシ基を有する樹脂１００重量部に対して好ましい下限が０．１重量部、好ましい上限が１０重量部である。上記ＵＶエポキシ開始剤の含有量が０．１重量部未満であると、本発明の液晶表示素子用シール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記ＵＶエポキシ開始剤の含有量が１０重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。

20

【００３６】

上記熱エポキシ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。

【００３７】

上記固形の有機酸ヒドラジドは特に限定されず、例えば、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、その他アミキュアＶＤＨ、アミキュアＵＤＨ（いずれも、味の素ファインテクノ社製）、ＡＤＨ（大塚化学社製）等が挙げられる。

【００３８】

上記熱エポキシ硬化剤の含有量は、上記エポキシ基を有する樹脂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。上記熱エポキシ硬化剤の含有量が１重量部未満であると、本発明の液晶表示素子用シール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記熱エポキシ硬化剤の含有量が５０重量部を超えると、本発明の液晶表示素子用シール剤の粘度が高くなり、塗布性等を損ねる場合がある。上記熱エポキシ硬化剤の含有量のより好ましい上限は３０重量部である。

30

【００３９】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、応力分散効果を目的として、無機充填材に代えて有機フィラーを含有することが好ましい。

上記有機フィラーとしてポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ビニル重合体微粒子、アクリル重合体微粒子等が挙げられる。

40

【００４０】

上記有機フィラーの含有量は、上記硬化性樹脂１００重量部に対して好ましい下限が３重量部、好ましい上限が４０重量部である。上記有機フィラーの含有量が３重量部未満であると、有機膜に対する接着力が不十分となることがあり、４０重量部を超えると、シール剤の粘度が著しく増加してしまい、塗布性能に悪影響を与えることがある。上記有機フィラーの含有量のより好ましい下限は５重量部、より好ましい上限は２５重量部である。

【００４１】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、更に、シランカップリング剤を含有することが好ましい。

50

上記シランカップリング剤は特に限定されないが、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が好適に用いられる。

【0042】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、更に、必要に応じて、粘度調整の為に反応性希釈剤、チクソ性を調整する揺変剤、パネルギャップ調整の為にポリマービーズ等のスペーサー、3-P-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素等の硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、その他添加剤等を含んでもよい。

【0043】

本発明の液晶表示素子用シール剤を用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

【発明の効果】

【0044】

本発明によれば、配向膜等の有機膜上にシール剤が配置された場合であっても、上下基板の接着強度に優れた液晶表示パネルを製造す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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0046】

(実施例1~10、及び、比較例1~4)

表1に記載された配合比に従い、各材料を遊星式攪拌機(シンキー社製「あわとり練太郎」)を用いて混合後、更に3本ロールを用いて混合させることにより実施例1~10、比較例1~4の液晶表示素子用シール剤を調製した。

【0047】

透明電極と配向膜(日産化学社製SE-7492)とを有する基板の配向膜上に、得られた液晶表示素子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-5004LA」)の微小滴を基板上の枠内全面に滴下塗布し、真空中にて別の透明電極と配向膜とを有する基板を重ね合わせた。真空解除後、液晶表示素子用シール剤を硬化させて液晶表示素子を得た。

なお、液晶表示素子用シール剤の硬化は、実施例1~3、7~10、比較例1~4の液晶表示素子用シール剤については、紫外線を3000mJ/cm²照射した後、120℃で1時間加熱することにより行った。また、実施例4~6の液晶表示素子用シール剤については、紫外線を照射せずに、120℃で1時間加熱することにより行った。

【0048】

なお、表1中の部分アクリル化エポキシ樹脂(N-770部分変性品)は、以下の方法により調製した。

即ち、N-770(フェノールノボラック型エポキシ樹脂、大日本インキ社製)190gをトルエン500mLに溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン0.1gを加え、均一な溶液とした。得られた溶液にアクリル酸35gを還流攪拌下2時間かけて滴下後、更に還流攪拌を6時間行った。トルエンを除去することによって50mol%のエポキシ基をアクリル基に変性した部分アクリル化エポキシ樹脂(N-770部分変性品)を得た。

【0049】

(評価)

実施例1~10、及び、比較例1~4で得られた液晶表示素子用シール剤及び液晶表示素子について、以下の方法により評価を行った。

結果を表1に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

(1) 接着強度の評価

得られた液晶表示素子用シール剤 1 0 0 重量部に対して平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のポリマービーズ (積水化学工業社製「ミクロパール S P」) 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 ($20\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 1.1\text{ mm t}$) 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。その状態で紫外線を 100 mW/cm^2 で 20 秒照射した。その後、120 で 1 時間加熱を行い、接着試験片を得た。

得られた試験片について、テンションゲージを用いて接着強度を測定した (比較単位 : N/cm^2) 。ガラス基板として、素ガラス (コーニング 1 7 3 7) 、 T N 用配向膜 S E 7 4 9 2 (日産化学社製) 付きガラス、 V A 用配向膜 J A L S 2 0 2 1 (J S R 社製) 付きガラスの 3 種類を行った。

【 0 0 5 1 】

(2) 液晶表示素子の表示ムラの評価

得られた液晶表示素子について、シール剤周辺の液晶に生じる色ムラを通電状態及び非通電状態で目視にて観察した。色ムラが全くなかった場合を「☐」と、色ムラがほとんどなかった場合を「○」と、少し色ムラがあった場合を「☐」と、色ムラがかなりあった場合を「×」と評価した。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
硬化性樹脂	アクリル基を有する樹脂 (ダイスルサイトック社製)	50	75	-	50	75	-	-	75	75	75	75	75	75	75
	エポキシ基を有する樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製)	50	25	-	50	25	-	100	25	25	25	25	25	25	25
	アクリル基・エポキシ基 を有する樹脂	-	-	100	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化剤	UVラジカル開始剤	0.5	0.75	0.5	-	-	-	-	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	熱ラジカル開始剤	-	-	-	2	3	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	UVエポキシ開始剤	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
無機充填材	熱エポキシ硬化剤	20	10	20	20	10	20	-	10	10	10	10	10	10	10
	アミキュアVDH-J (味の素ファインテクノ社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	7.5	15	7.5
	アドマファインSO-C2 (アドマテックス社製)	15	15	15	15	15	15	15	-	-	-	15	15	-	-
有機フィラー	スタフィロイドIM101 (ガンジツ化成社製)	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-
	スタフィロイドAC3355 (ガンジツ化成社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	F-351 (日本ゼオン社製)	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
シランカップリング剤	KBM403 (信越化学工業社製)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	素ガラス	295	301	298	305	311	298	265	305	301	266	303	311	267	258
	TN用配向膜(SE7492)付ガラス	275	284	277	295	285	290	253	278	288	230	198	158	108	132
評価	VA用配向膜(SE7492)付ガラス	268	284	268	273	277	265	205	244	241	185	145	158	95	111
	非通電	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	通電	○	◎	◎	○	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

本発明によれば、配向膜等の有機膜上にシール剤が配置された場合であっても、上下基板の接着強度に優れた液晶表示パネルを製造す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。