

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4875441号  
(P4875441)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int. Cl. F I  
**G02F 1/1339 (2006.01)** G O 2 F 1/1339 5 0 5  
**C09K 3/10 (2006.01)** C O 9 K 3/10 E

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-243056 (P2006-243056)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成18年9月7日(2006.9.7)	(74) 代理人	100105050 弁理士 鷺田 公一
(65) 公開番号	特開2008-65065 (P2008-65065A)	(74) 代理人	100131587 弁理士 飯沼 和人
(43) 公開日	平成20年3月21日(2008.3.21)	(72) 発明者	中村 健一 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成20年7月8日(2008.7.8)	(72) 発明者	水田 康司 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		審査官	山口 裕之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶滴下工法用シール剤組成物およびそれを用いた液晶表示パネルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である (メタ) アクリル樹脂 (A) 100重量部と、

水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上である (メタ) アクリル樹脂 (a) 0~30重量部と、

エポキシ樹脂 (b) 1~60重量部と、

潜在性エポキシ硬化剤 (c) 1~30重量部と、

光開始剤 (d) 0.5~10重量部と、

フィラー (e) 1~40重量部とを含有する、液晶滴下工法用シール剤組成物。

10

【請求項2】

前記水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である (メタ) アクリル樹脂 (A) の数平均分子量が 667 以上である、請求項1に記載の液晶滴下工法用シール剤組成物。

【請求項3】

前記 (メタ) アクリル樹脂 (A) が、少なくともカプロラクトン誘導体で変性された (メタ) アクリル樹脂を含有する、請求項1または2に記載の液晶滴下工法用シール剤組成物。

【請求項4】

請求項1~3の何れか一項に記載の液晶滴下工法用シール剤組成物をセル基板上に塗布

20

し液晶を滴下後、対のセル基板を貼り合わせる、液晶表示パネルの製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の製造方法により作製した液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶滴下工法用シール剤に関するものであり、詳細には粘度安定性や高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性が良好な液晶滴下工法用シール剤に関する。

【背景技術】

【0002】

現在の液晶表示パネルは、貼り合わせを行なう一方のガラス基板上に液晶の注入孔を形成するようにメインシール剤を塗布し、熱硬化により貼り合わせを行なう。その後、真空中にて液晶の注入孔より液晶を注入した後、液晶注入部を紫外線硬化型エンドシール剤により封止をし作製される。上記の液晶表示パネルの作成方法は、液晶を注入する工程時間が長く、熱硬化する際の 150 前後の高温による熱歪でガラス基板の密着性が低下したり、位置ずれ、ギャップのバラツキ、シール剤からの染み出しが生じるなどの問題点がある。

これらを解決する方法として、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主成分とする光硬化型のアクリル系接着剤（特許文献 1）、光硬化型のエポキシ系接着剤とアクリル樹脂の混合系（特許文献 2）、エポキシ樹脂の部分アクリル化または部分メタクリル化物を主成分とし他原料の配合等を限定し光硬化と熱硬化を併用するもの（特許文献 3、4）が提案されている。これら光硬化型シール剤は液晶滴下方式のシール剤として、光の照射により常温・短時間で硬化するため、パネル作成の工程時間が短縮できる。また、液晶用ガラス基板が速やかに固定されるため、上記の熱硬化型エポキシ樹脂を用いたパネル作成方法の問題点が解消される。

【0003】

しかし、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主成分とする光硬化型のアクリル系接着剤、光硬化型のエポキシ系接着剤とアクリル樹脂の混合系は、本来要求される接着性および高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性、液晶の電気光学特性の維持、配向乱れを起こさない等の要求が満足されない。エポキシ樹脂の部分アクリル化または部分メタクリル化物を主成分とする光硬化と熱硬化を併用するものは、接着性および高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性、液晶の電気光学特性の維持、配向乱れを起こさない等の課題は改善するが、粘度安定性が悪く、粘度上昇にともない塗布時に線幅が細くなる問題や、ディスペンサーに液晶滴下工法用シール剤を入れ替える回数が増加するなどの問題、これらに起因する液晶滴下工法用シール剤および液晶表示パネルの歩留まりが低下する等の問題がある。

一方で、液晶シール剤成分の液晶材料中への溶け込みを防ぐことを目的とした液晶シール剤（特許文献 5、6、7）や有機 EL 用シール剤（特許文献 8）が提案されているが、粘度安定性や本来要求される接着性および高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性等で満足できるものは得られていなかった。

【特許文献 1】特許第 2 8 4 6 8 4 2 号

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 8 3 5 3 1 号

【特許文献 3】特許第 3 1 6 2 1 7 9 号

【特許文献 4】特許第 3 5 8 3 3 2 6 号

【特許文献 5】特開 2 0 0 5 - 2 0 8 1 1 5 号

【特許文献 6】特開 2 0 0 5 - 2 3 2 3 7 0 号

【特許文献 7】特開 2 0 0 6 - 2 3 5 8 1 号

【特許文献 8】特開 2 0 0 4 - 1 6 3 7 6 6 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0004】

本発明の目的は、粘度安定性、塗工適正、液晶パネルの電気光学特性、配向乱れを起こさない等の表示特性が優れ、液晶表示パネルの接着強度および高温高湿下に長時間放置した場合の接着強度に優れた液晶滴下工法用シール剤組成物、液晶滴下工法用シール剤を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、上記の事情に鑑み、鋭意検討を行った結果、水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である(メタ)アクリル樹脂(A)を必須とする液晶滴下工法用シール剤組成物を見出した。即ち

[1]水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である(メタ)アクリル樹脂(A)を必須とする液晶滴下工法用シール剤組成物。

[2]水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である(メタ)アクリル樹脂(A)100重量部に対して、水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上である(メタ)アクリル樹脂(a)

0 ~ 30 重量部

エポキシ樹脂(b)

1 ~ 60 重量部

潜在性エポキシ硬化剤(c)

1 ~ 30 重量部

光開始剤(d)

0.5 ~ 10 重量部

フィラー(e)

1 ~ 40 重量部

含有することを特徴とする請求項1記載の液晶滴下工法用シール剤組成物。

[3]水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である(メタ)アクリル樹脂(A)の数平均分子量が667以上であることを特徴とする[1]又は[2]に記載の液晶滴下工法用シール剤組成物。

[4][1]~[3]の何れかに記載の(メタ)アクリル樹脂(A)が、少なくともカプロラクトン誘導体で変性された(メタ)アクリル樹脂を含有することを特徴とする液晶滴下工法用シール剤組成物。

[5][1]~[4]の何れかに記載の液晶滴下工法用シール剤組成物をセル基板上に塗布し液晶を滴下後、対のセル基板を貼り合わせることを特徴とする液晶表示パネルの製造方法。

[6][5]に記載の製造方法により作製した液晶表示パネル。

である。

## 【発明の効果】

## 【0006】

本発明の液晶滴下工法用シール剤組成物は、接着性および高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性が良好でまた、液晶の電気光学特性の維持、配向乱れを起こさない等の液晶表示パネルの表示信頼性を向上させる。更に、使用時の粘度安定性に優れるため、液晶滴下工法用シール剤の歩留りや液晶表示パネルの歩留まりを向上させることができる。従って、本発明の液晶シール剤組成物は特に、液晶滴下工法用シール剤として好適である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

以下、本発明における液晶滴下工法用シール剤組成物に関して詳細に説明する。

(メタ)アクリル樹脂とエポキシ樹脂の定義

近年、エポキシ基と(メタ)アクリル基を有する樹脂が多く合成されているが、アクリル化エポキシ樹脂のようにエポキシ樹脂に分類したり、エポキシアクリレートと称しアクリル樹脂に分類したりしており明確な定義がされていない。そこで、本発明では合理的につきのような基準で記載している。

## 【0008】

本発明における(メタ)アクリル樹脂は、エポキシ基を含有しない樹脂を意味する。また、エポキシ樹脂については、少なくとも1つエポキシ基を含有する樹脂を意味する。さ

10

20

30

40

50

らに、本発明の(メタ)アクリル樹脂は、光や熱などで硬化させる前の化合物を意味し、(メタ)アクリレートとも表記する。また、本発明のエポキシ樹脂は、硬化させる前の化合物を意味し、硬化させたものはエポキシ樹脂硬化物、エポキシ硬化物として区別する。

【0009】

[水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である(メタ)アクリル樹脂(A)]

本発明における液晶滴下工法用シール剤組成物は、水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である(メタ)アクリル樹脂(A)を必須とする。(メタ)アクリル樹脂の水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上の場合、接着性および高温高湿下に長時間放置した場合の接着信頼性が低下しやすい。なお、本発明における(メタ)アクリル樹脂とは、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂およびメタクリル樹脂を示す。

10

【0010】

本発明における水素結合性官能基とは、硬化性樹脂中の水素結合性官能基のことを意味し、水素結合性を有する官能基又は残基等である。具体的には、-OH基、-NH<sub>2</sub>基、-NHR基(Rは、脂肪族炭化水素、芳香族、これらの誘導体を表す)、-CONH<sub>2</sub>基、-NHOH基や、硬化性樹脂中に存在する-NHCO-結合、-NH-結合、-CONHCO-結合、-NH-NH-結合の残基を有する官能基等が挙げられる。これらの中で本発明における水素結合性官能基としては、-OH基が最も好ましく挙げられる。

20

【0011】

また、本発明における水素結合性官能基量とは、硬化性樹脂1分子中の水素結合性官能基の数を硬化性樹脂の分子量で除したものである。なお、硬化性樹脂とは、(メタ)アクリル樹脂およびエポキシ樹脂を意味している。

水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満の(メタ)アクリル樹脂の具体例として、例えば、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートモノ或いはジ(メタ)アクリレート; トリメチロールプロパン1モルに6モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールモノ或いはジ(メタ)アクリレート; ジペンタエリスリトールのポリ(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モノ或いはジ(メタ)アクリレート; カプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート; カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート; カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。また、ビスフェノールAジグリシリジルエーテルなどのビスフェノール類のジグリシリジルエーテルと、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸などで代表される芳香族ジカルボン酸などの(メタ)アクリレート或いはその誘導体との反応物とを反応させること得られる(メタ)アクリル樹脂などが挙げられる。このうち本発明で液晶滴下工法用シール剤組成物として用いる場合はシール剤中での分散性を高めるため25℃で液状であることが好ましい。また、1分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル樹脂も好ましく挙げられる。これらのうち、少なくともカプロラクトン誘導体で変性された(メタ)アクリル樹脂が接着強度を著しく向上させるため好ましい。

30

40

【0012】

さらに、(メタ)アクリル樹脂(A)のGPCによる数平均分子量は、667以上であり、好ましくは667~4000であり、更に好ましくは690~2000である。これにより液晶滴下工法用シール剤組成物とした際に液晶表示パネルの高い表示特性を確保できる。

[水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上である(メタ)アクリル樹脂(a)]

本発明における水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上である(メタ)

50

アクリル樹脂 (a) の具体例として、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレートなどの多価アルコールと(メタ)アクリル酸との反応で得られた(メタ)アクリル樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールADなどに代表される芳香族ジオール類のごとき多価グリシジルエーテル化合物と(メタ)アクリル酸との反応で得られた(メタ)アクリル樹脂などが挙げられる。また、1分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル樹脂も好ましく挙げられる。

この中で、多価グリシジルエーテル化合物と(メタ)アクリル酸との反応で得られた(メタ)アクリル樹脂であって、分子内に(メタ)アクリル基およびエポキシ基を少なくとも1個有する水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上である(メタ)アクリル樹脂なども好ましく挙げられる。

10

#### 【0013】

本発明における水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上である(メタ)アクリル樹脂(a)の使用量は、水素結合性官能基量が  $0 \text{ mol/g}$  より大きく  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  未満である(メタ)アクリル樹脂(A)100重量部に対して0~30重量部が好ましい。これにより、液晶滴下工法用シール剤組成物とした際、優れた粘度安定性を示す。

さらに、水素結合性官能基量が  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  以上である(メタ)アクリル樹脂(a)の数平均分子量は、520以上であり、好ましくは520~2000である。これにより液晶滴下工法用シール剤組成物とした際に液晶表示パネルの高い表示特性を確保できる。

20

#### 【0014】

##### [エポキシ樹脂(b)]

本発明に使用するエポキシ樹脂(b)は、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリンなどに代表される多価アルコール類と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールADなどに代表される芳香族ジオール類およびそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコール変性したジオール類と、エピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物；アジピン酸、イタコン酸などに代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物；イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸などで代表される芳香族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物；ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物；脂環式多価グリシジルエーテル化合物、ポリエチレンジアミンなどに代表される脂肪族ジアミンと、エピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルアミン化合物；ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルアミン化合物；ヒダントインならびにその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物；フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂；ポリアルケニルフェノールやそのコポリマーなどに代表されるポリフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレンなどのエポキシ化ジエン重合体；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノール、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテルなどが具体的な例として挙げられる。

30

40

50

## 【0015】

分子量について、特に限定されないが、通常、数平均分子量300～2000のエポキシ樹脂を用いることができる。これらのエポキシ樹脂は、分子蒸留法などにより高純度化を行なっているものを使用することが好ましい。

本発明のエポキシ樹脂の使用量は、水素結合性官能基量が0 mol/gより大きく $1.5 \times 10^{-3}$  mol/g未満である(メタ)アクリル樹脂(A)100重量部に対して、1～60重量部が好ましい。エポキシ樹脂をこのような量で使用するにより、相溶性が発現し、液晶滴下法用シール剤組成物とした際に高い接着信頼性を確保できる。

## 【0016】

## [潜在性エポキシ硬化剤(c)]

本発明に使用する潜在性エポキシ硬化剤(c)としては、有機酸ジヒドラジド化合物、イミダゾール及びその誘導体、ジシアンジアミド、芳香族アミン等の公知のものが使用できる。これらの中で、ジヒドラジド系熱硬化剤が好ましく、具体的に、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントインなどが好ましく挙げられる。本発明に使用する潜在性エポキシ硬化剤の量としては、1～30重量部が好ましい。この範囲であると、高温高湿条件下での接着信頼性が発現し、粘度安定性も確保できる。

## 【0017】

## [光開始剤(d)]

本発明に使用する光開始剤(d)としては、特に限定されず、公知の材料を使用することが可能である。具体的に例えば、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等を挙げることができる。本発明に使用する光開始剤の量としては、25において液状かつ水素結合性官能基量が0 mol/gより大きく $1.5 \times 10^{-3}$  mol/g未満である(メタ)アクリル樹脂(A)100重量部に対して、0.5～10重量部が好ましい。この範囲であると、光照射による硬化性、硬化物質の吸湿性を抑えることができる点で好ましい。

## 【0018】

## [フィラー(e)]

本発明に使用するフィラー(e)は、粘性調整、硬化物の熱応力低減等を目的として使用し、無機材料および有機材料の使用が可能である。無機フィラーは公知の無機化合物の中から選択することができる。具体的に例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等である。無機フィラーとしては、カオリン、タルク、ガラス繊維が好ましい。

有機フィラーは公知の有機化合物の中から選択することができ特に制約は無く、具体的に例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンおよびこれらと共重合可能なモノマー類を共重合した材料を使用することが可能である。

フィラーの粒子径は、表示パネルに影響を与えない範囲であれば特に制限はないが、2 μm以下のものを使用することが好ましい。

フィラーの使用量は、水素結合性官能基量が0 mol/gより大きく $1.5 \times 10^{-3}$  mol/g未満である(メタ)アクリル樹脂(A)100重量部に対して、フィラーは1～40重量部である。この範囲であると、熱応力低減効果が発現し、作業適性粘度に抑えることができる。

## 【0019】

本発明は上述の各成分に以外に必要に応じて熱硬化触媒、カップリング剤、イオントラップ剤、イオン交換剤等の添加剤を使用することができる。

## 【0020】

本発明では溶剤を含有していても良い。溶剤としては、例えば、シクロヘキサノンの如

10

20

30

40

50

キeton溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテルやメチルカルビトールやエチルカルビトールおよびブチルカルビトール等で代表されるエーテル溶剤、ジエチレングリコールジアセテートやアルコキシジエチレングリコールモノアセテート等で代表されるアセテート溶剤、トルエン、ヘキサン等が挙げられる。本発明における液晶滴下工法用シール剤組成物中における溶剤の含有量は、0.1%以下が好ましく、より好ましくは0.03%以下である。この範囲であると、液晶表示パネルの表示特性を確保することができるので好ましい。

#### 【0021】

##### <液晶シール剤組成物の調製方法>

本発明の液晶シール剤組成物の調製方法には特に限定はなく、上記各成分を常法により混合して得ることができる。混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機等のすでに公知の混練機械を介して行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵、輸送されて良い。なお、粘度安定性を維持するため、調整時に本発明の液晶滴下工法用シール剤組成物にかかる温度としては、  
- 15 ~ 35 が好ましく、より好ましくは10 ~ 30 未満である。

#### 【0022】

本発明の液晶滴下工法用シール剤組成物は、25 においてE型粘度計による2.5 rpmの粘度が50 ~ 450 Pa・sであることが好ましく、より好ましくは2.5 rpmの粘度が150 ~ 450 Pa・sの範囲にある。その範囲の初期粘度特性を保持させることで、塗布ムラのない塗布作業性を発揮出来るため、好ましい。特に25 においてE型粘度計による2.5 rpmの粘度が50 Pa・s以上の初期粘度であれば塗布後のシール形状保持性が優れることから好ましく、150 Pa・s以上の初期粘度であればより好ましい。また450 Pa・s以下の初期粘度であれば、ノズル径が0.15 ~ 0.5 mm径のディスペンサー塗布性が確保でき好ましい。

#### 【0023】

##### <液晶表示パネルおよびその製造方法>

本発明の液晶表示パネルは、前述のようにして得られた液晶滴下工法用シール剤組成物を用いて、液晶滴下工法により製造される。製造方法の一例を以下に説明する。

予め設定したギャップ幅のスペーサーを本発明の液晶滴下工法用シール剤組成物に混合し、脱泡しておく。さらに一对の液晶セル用ガラス基板を用い、一方の液晶セル用ガラス基板上に該液晶シール剤組成物をディスペンサーにて枠型に塗布する。次いで、対となるガラス基板の貼り合わせ後のパネル内部容量に相当する液晶材料をその枠内に精密に滴下する。その後、他方のガラスを対向させ、紫外線を500 ~ 18000 mJ/cm<sup>2</sup>の量を照射してガラス基板を貼り合わせる。さらにその後、100 ~ 140 の温度でおよそ30分 ~ 1時間加熱して十分に硬化させ液晶表示パネルを形成する。

用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げられる。なお、前記した基板群では当然のこととして酸化インジウムに代表される透明電極やポリイミド等に代表される配向膜、その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工されてなる、いわゆる液晶セル構成用ガラス基板又は同プラスチック基板が用いられる。

液晶セル用基板に液晶滴下工法用シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えば、スクリーン印刷塗布方法又はディスペンサー塗布方法などで行って良い。

#### 【0024】

##### <分析手法>

1) エポキシ量は、樹脂を塩酸 - ジオキサン溶液に溶解させた後、エポキシ基によって消費された塩酸量を滴定する方法により算出した。

2) オキシラン酸素濃度は、臭化水素滴定を行い算出した。

3) 酸価は、樹脂をジエチルエーテル・エタノール溶液に溶解させ、フェノールフタレインエタノール溶液を添加し、溶液が無色になるまで滴下したエタノール性0.1NのKOHの消費量から算出した。

4) 合成した(メタ)アクリル樹脂の数平均分子量の測定には、多角度光散乱装置つきゲ

10

20

30

40

50

ルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC-MALLS) を用いた。測定条件は以下の通りである。

本体：昭和電工 (株) 製、システム 21

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.0 ml / 分

カラム：Shodex 製 GPC KF-802.5

検出器：ワイアットテクノロジー社の多角度光散乱検出器 DAWN

< 硬化性樹脂の超純水洗浄 >

本発明における硬化性樹脂の洗浄方法について説明する。断りのない限り、硬化性樹脂の洗浄とは本方法を意味する。硬化性樹脂を同重量のトルエンに溶解し、0.7  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下の超純水を加え、攪拌機を備え付けた分液ロートで攪拌混合し、トルエン層とその半重量加えた水層が分離するまで静置した。その後、水層のみ排出した。この際、硬化性樹脂の酸価相当以上の水酸化ナトリウムを超純水に溶かしておいた。更に、超純水を加え、攪拌混合、静置、分離を行い、最終の超純水の電気伝導度が 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  となるまで超純水洗浄を繰り返した。

10

【0025】

< 硬化性樹脂のカラム精製 >

本発明における硬化性樹脂のカラム精製方法について説明する。断りのない限り、硬化性樹脂のカラム精製とは本方法を意味する。硬化性樹脂をトルエンに溶解し、充填剤としてシリカゲルを用い、溶離液としてヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、クロロホルムから 1 種あるいは 2 種類以上を混合して用いた。カラム精製は、必要に応じて回数を増やし、1 回以上行なっている。断りのない限り、脱溶剤は減圧下 70 でを行い、溶剤を除去した。

20

【実施例】

【0026】

以下、代表的な実施例により本発明を詳細に説明する。

(合成例 1)

無水フタル酸 296.2 g (2 モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレートの 6-ヘキサノリド付加物 (プラクセル FA3、分子量：459 g/mol、ダイセル化学製) 917.0 g (2 モル)、トリエチルアミン 4 g、ヒドロキノン 0.9 g を 110 で加熱攪拌し、酸価が 48 mg KOH/g となつてから、更に 90 でビスフェノール F ジグリシジルエーテル 312.4 g (1 モル)、テトラブチルアンモニウムブロマイド 6.4 g を添加後、酸価が 2 mg KOH/g となるまで加熱攪拌を続けた。

30

さらに、次のように精製操作を実施した。得られたアクリル樹脂 200 g を同量のトルエンに溶かし、シリカゲルを使ってカラム精製操作を行い、2-ヒドロキシエチルアクリレートの 6-ヘキサノリド付加物、無水フタル酸と -ビスフェノール F ジグリシジルエーテルの反応化合物の溶液を得た。さらに減圧下 70 で溶媒を除去した後、得られた樹脂 100 g をトルエン 100 g に溶解し、水酸化ナトリウム溶液を加えた超純水 100 g を使い、攪拌洗浄、静置後洗浄水分離操作を行い、2 回目以降は超純水 100 g のみで攪拌洗浄、静置後洗浄水分離操作を行い、最終の超純水の電気伝導度を 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  となるまで超純水洗浄を繰り返した。得られた 25 で液状のアクリル樹脂 (A-1) の水素結合性官能基量を算出したところ、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  であった。得られたアクリル樹脂 (A-1) の GPC-MALLS による数平均分子量は 1526 g/mol であり、単一ピークであった。

40

【0027】

[実施例 1]

合成例 1 で得られた (メタ) アクリル樹脂 (A-1)、エピクロン 850 CRP (b-1) (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂：大日本インキ化学工業製)、アミキュア VDH (c) (味の素ファインケミカル製)、イルガキュア 184 (d-1) (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、SO-E1 (

50

e - 1 ) ( 超高純度シリカ : アドマテックス製 )、K B M - 4 0 3 ( シランカップリング剤 : 信越化学工業製 ) を表 1 に記した配合量にてダルトンミキサーで 3 本ロールを用いて十分に混練し、E 型粘度計 ( 2 . 5 r p m ) による 2 5 における粘度が 3 5 0 P a · s の液晶滴下工法用シール剤組成物 ( S - 1 ) を得た。この S - 1 に、5 μ m のスパーサーを添加して以下の液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した。

### 【 0 0 2 8 】

#### 1 . 粘度安定性

液晶滴下工法用シール剤 ( S - 1 ) の 2 5 の粘度を測定してその値を基準とする。液晶滴下工法用シール剤 ( S - 1 ) をポリエチレン製容器中に入れ、密閉し、2 3 一定条件にて保管する。7 日経過後、同じ条件で粘度を測定してその増加率により、次のように判定した。

- : 2 0 % 未満
- △ : 2 0 % 以上 5 0 % 未満
- × : 5 0 % 以上

#### 2 . 塗布適性

液晶滴下工法用シール剤 ( S - 1 ) を 1 0 c c のシリンジに充填した後、脱泡を行なった。ディスペンサー ( ショットマスター : 武蔵エンジニアリング製 ) にて描画を行なった。塗布は、毎秒 4 c m のスピードで行なった。以下の判定基準で優劣を判断した。

- : 染み出しおよび糸曳きが無く、直線性も良好であった
- △ : 染み出しおよび糸曳きは無いが、直線性が不良であった。
- × : 染み出しおよび糸曳きが発生して塗布適性が著しく劣る。

#### 3 . 接着強度

液晶滴下工法用シール剤 ( S - 1 ) を 2 5 m m × 4 5 m m 厚さ 4 m m の無アルカリガラス上に直径 1 m m の円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを十字に貼り合わせて、2 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> の紫外線照射し、続いて 1 2 0 で 1 時間の加熱を行なった。2 5 湿度 5 0 % の恒温槽にて 2 4 時間保管後、得られた試験片を引張り試験装置 ( インテスコ製 ) を使用し、引張り速度 2 m m / 分で平面引張り強度を測定した。

#### 4 . 高温高湿加速試験後の接着強度

液晶滴下工法用シール剤 ( S - 1 ) を 2 5 m m × 4 5 m m 厚さ 4 m m の無アルカリガラス上に直径 1 m m の円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを十字に貼り合わせた後、2 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> の紫外線照射し、続いて 1 2 0 で 1 時間の加熱を行なった。さらに、温度 1 2 1 、湿度 1 0 0 %、圧力 2 . 1 気圧の高温高湿加速試験機 ( 楠本化成社製 E T A C P L A M O U N T P M 4 2 2 ) に 2 0 時間保管し、さらに 2 5 湿度 5 0 % の恒温槽にて 2 4 時間保管後、得られた試験片を引張り試験装置 ( インテスコ製 ) を使用し、引張り速度 2 m m / 分で平面引張り強度を測定した。

#### 5 . 液晶パネルの電気特性評価

透明電極及び配向膜を付した 4 0 m m × 4 5 m m ガラス基板 ( E H C 社製、R T - D M 8 8 - P I N ) 上に、液晶滴下工法用シール剤 ( S - 1 ) を、ディスペンサー ( ショットマスター : 武蔵エンジニアリング製 ) にて、線幅 0 . 5 m m、厚み 5 0 μ m で 3 5 m m × 4 0 m m の型枠に描画し、続いて、貼り合せ後のパネル内容量に相当する液晶材料 ( M L C - 1 1 9 0 0 - 0 0 0 : メルク社製 ) を、ディスペンサーを用いて精密に滴下し、更に対になるガラス基板を減圧下で貼り合せ、紫外線を 2 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> 照射した。続いて、1 2 0 で 1 時間の加熱を行ない、さらに 6 0 、湿度 9 5 % の条件下で 1 0 0 0 時間の高温・高湿動作試験を行い、試験後の電圧保持率を測定した。

電圧保持率が 9 8 % 以上を ○、9 5 % 以上 9 8 未満を △、9 5 % 未満を × として判定した。

#### 6 . 液晶表示パネルの表示特性評価

紫外線を 1 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> 照射した以外は、上記と同様に液晶パネルを作成し、た。得られた液晶表示パネルを、6 5 、9 5 % R H、1 0 0 0 時間放置前後に、シール部周

10

20

30

40

50

辺の液晶に生じる色むらを目視で観察した。

この液晶パネルを、直流電源装置を用いて5Vの印加電圧で駆動させ、液晶シール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かでパネル表示特性の評価判定を行った。該判定方法は、シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合を表示特性が良好であるとして記号○とし、シール際の近傍0.3mm未満で表示機能の異常を見た場合を表示特性が劣るとして記号△、またシール際の近傍0.3mmを超えて表示機能の異常を見た場合を表示特性が著しく劣るとして記号×と表示した。

評価結果を表2に示した。

【0029】

(合成例2)

合成例1で得られたアクリル樹脂(A-1)140.6g(0.1モル)と、トルエン250g、トリエチルアミン2.0gを混合し、メタクリル酸クロリド10.45g(0.1モル)を滴下した後、90℃で5時間加熱攪拌を行なった。得られた溶液200gをトルエン100gに溶解し、水酸化ナトリウム溶液を加えた超純水100gを使い、攪拌洗浄、静置後洗浄水分離操作を行い、2回目以降は超純水100gのみで攪拌洗浄、静置後洗浄水分離操作を行い、最終の超純水の電気伝導度を $1\mu\text{S}/\text{cm}$ となるまで超純水洗浄を繰り返した。続いて得られたアクリル樹脂溶液を、シリカゲルを使ってカラム精製操作を行い、合成例1と同様の精製操作を行い、2-ヒドロキシエチルアクリレートの6-ヘキサノリド付加物、無水フタル酸とビスフェノールFジグリシジルエーテルの反応化合物のメタリル化物を得た。得られたメタクリル樹脂(A-2)の水素結合性官能基量を算出したところ、 $6.3 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{g}$ であった。得られたアクリル樹脂(A-2)のGPC-MALLSによる数平均分子量は1594g/molであり、単一ピークであった。

(合成例3)

超純水洗浄およびカラム精製した2-ヒドロキシエチルメタクリレートの6-ヘキサノリド付加物(プラクセルFM1D、分子量:244.3g/mol、ダイセル化学製)488.6g(2モル)、ビスフェノールFジグリシジルエーテル312.3g(1モル)、トリエタノールアミン2g、メチルヒドロキノン1gを混合し、乾燥空気バブリング下に、90℃で加熱攪拌し、酸価が2mgKOH/gとなるまで加熱攪拌を続けた。このメタクリル樹脂を合成例1と同様に洗浄し、エポキシ基の100%がメタクリル化されたメタクリル樹脂を得た。得られた液状のメタクリル樹脂(a-1)の水素結合性官能基量を算出したところ、 $2.5 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{g}$ であった。得られたメタクリル樹脂(a-1)のGPC-MALLSによる数平均分子量は801g/molであり、単一ピークであった。

【0030】

[実施例2]

合成例2で得られた(メタ)アクリル樹脂(A-2)、合成例3で得られた(メタ)アクリル樹脂(a-1)、エピクロン850CRP(b-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:大日本インキ化学工業製)、アミキュアVDH(c)(味の素ファインケミカル製)、イルガキュア184(d-1)(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエチルケトン:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、SO-E1(e-1)(超高純度シリカ:アドマテックス製)、KBM-403(シランカップリング剤:信越化学工業製)を表1に記した配合量にてダルトンミキサーで3本ロールを用いて充分に混練し、E型粘度計(2.5rpm)による25℃における粘度が150Pa·sの液晶滴下工法用シール剤組成物(S-2)を得た。このS-2を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表2に示した。

(合成例4)

無水フタル酸296.2g(2モル)、超純水洗浄およびカラム精製した2-ヒドロキシエチルメタクリレートの6-ヘキサノリド付加物(プラクセルFM3、分子量:472.6g/mol、ダイセル化学製)945.2g(2モル)、トリエチルアミン4g、ヒド

10

20

30

40

50

ロキノン 0.9 g を 110 で加熱攪拌し、酸価が 47 mg KOH / g となつてから、更に 90 でビスフェノール F ジグリシジルエーテル 312.4 g (1 モル)、テトラブチルアンモニウムブロマイド 6.4 g を添加後、酸価が 2 mg KOH / g となるまで加熱攪拌を続けた。さらに、得られたメタクリル樹脂溶液を超純水洗浄した。得られたメタクリル樹脂の GPC - MALLS による数平均分子量は 933 g / mol であり、単一ピークであった。次に、この得られたメタクリル樹脂 93.3 g (0.1 モル) と、トルエン 250 g、トリエチルアミン 2.0 g を混合し、90 で加熱攪拌しながらアクリル酸クロリド 9.1 g (0.1 モル) を滴下した後、さらに 90 で加熱攪拌を 5 時間行なった。続いて、得られたメタクリル樹脂をカラム精製し、超純水洗浄を行なった。得られた液状のメタクリル樹脂 (A - 3) の水素結合性官能基量を算出したところ、 $6.2 \times 10^{-4}$  mol / g であった。得られたアクリル樹脂 (A - 3) の GPC - MALLS による数平均分子量は 1608 g / mol であり、単一ピークであった。

10

## 【0031】

## [実施例 3]

合成例 4 で得られた (メタ) アクリル樹脂 (A - 3)、合成例 3 で得られた (メタ) アクリル樹脂 (a - 1)、エピクロン 850 CRP (b - 1) (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂：大日本インキ化学工業製)、アミキュア VDH (c) (味の素ファインケミカル製)、イルガキュア 184 (d - 1) (1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエチルケトン：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、SG - 2000 (e - 2) (タルク：日本タルク製)、KBM - 403 (シランカップリング剤：信越化学工業製) を表 1 に記した配合量にてダルトンミキサーで 3 本ロールを用いて十分に混練し、E 型粘度計 (2.5 rpm) による 25 における粘度が 450 Pa · s の液晶滴下工法用シール剤組成物 (S - 3) を得た。この S - 3 を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表 2 に示した。

20

## 【0032】

## [比較例 1]

合成例 3 で得られた (メタ) アクリル樹脂 (a - 1)、光開始剤イルガキュア 651 (d - 2) (2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、バイカロックス CR - 10 (e - 3) (アルミナ；バイコウスキー製)、KBM - 403 (シランカップリング剤：信越化学工業製) を表 1 に記した配合量にてダルトンミキサーで混合後、3 本ロールを用いて十分に混練し、E 型粘度計 (2.5 rpm) による 25 における粘度が 300 Pa · s の液晶滴下工法用シール剤組成物 (C - 1) を得た。この C - 1 を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表 2 に示した。

30

## (合成例 5)

フェノールノボラック型エポキシ樹脂 N - 770 (大日本インキ製) 190 g をトルエン 500 mL に溶解し、これにトリフェニルホスフィン 0.1 g を加えて、均一な溶液とし、さらにアクリル酸 35 g を還流攪拌下 2 時間かけて滴下した後、続けて還流攪拌を 6 時間行った。さらに超純水洗浄およびカラム精製を行なった。得られた樹脂を塩酸 - ジオキサン溶液に溶解させた後、エポキシ当量を測定したところ、エポキシ基の 50% がアクリル酸で変性されたフェノールノボラック型エポキシ樹脂 (b - 2) を得た。得られたエポキシ樹脂 (b - 2) の水素結合性官能基量を算出したところ、 $2.5 \times 10^{-3}$  mol / g であった。

40

## (合成例 6)

ポリオキシアルキレンビスフェノール A ジグリシジルエーテル EP 4000 S (エポキシ当量 260 g / eq：アデカ製) 520 g、p - メトキシフェノール 0.75 g、トリエチルアミン 0.75 g、アクリル酸 72 g を空気を送り込みながら、90 で還流攪拌しながら 5 時間反応させた。得られた樹脂を、超純水洗浄およびカラム精製をすることにより、50% 部分アクリル化プロピレンオキサイドビスフェノール A エポキシ樹脂 (b - 3) を得た。得られたエポキシ樹脂 (b - 3) の水素結合性官能基量を算出したところ、

50

$1.9 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

【0033】

[比較例2]

合成例5で得られたエポキシ樹脂(b-2)、合成例6で得られたエポキシ樹脂(b-3)、アミキュアVDH(c)(味の素ファインケミカル製)、2,2-ジエトキシアセトフェノン(d-3)、SO-E1(e-1)(超高純度シリカ:アドマテックス製)、KBM-403(シランカップリング剤:信越化学工業製)を表1に記した配合量にてダルトンミキサーで混合後、3本ロールを用いて十分に混練し、E型粘度計(2.5rpm)による25における粘度が40Pa・sの液晶滴下工法用シール剤組成物(C-2)を得た。このC-2を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表2に示した。

10

(合成例7)

エピクロン850CRP(b-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:大日本インキ化学工業製)を200g、メタクリル酸100g、トルエン900g、トリエチルアミン0.4g、パラメトキシフェノール0.4gを混合し、90で8時間加熱攪拌した。さらに、超純水洗浄およびカラム精製をすることにより、エポキシ基の100%がメタクリル化された25で固形のメタクリル樹脂を得た。得られたメタクリル樹脂(a-2)の水素結合性官能基量を算出したところ、 $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。得られたメタクリル樹脂(a-2)のGPC-MALLSによる数平均分子量は513g/molであり、単一ピークであった。

20

(合成例8)

エピクロン850CRP(b-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:大日本インキ化学工業製)を200g、メタクリル酸50g、トルエン180g、トリエチルアミン0.4g、パラメトキシフェノール0.4gを混合し、90で8時間加熱攪拌した。さらに、超純水洗浄およびカラム精製をすることにより、エポキシ基の50%がメタクリル化されたエポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂(b-4)のGPC-MALLSによる数平均分子量は427g/molであり、単一ピークであった。

【0034】

[比較例3]

合成例7でアクリル樹脂(a-2)、エピクロン850CRP(b-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:大日本インキ化学工業製)、合成例8で得られたエポキシ樹脂(b-4)、アミキュアVDH(c)(味の素ファインケミカル製)、イルガキュア184(d-1)(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、SO-E1(e-1)(超高純度シリカ:アドマテックス製)、KBM-403(シランカップリング剤:信越化学工業製)を表1に記した配合量にてダルトンミキサーで混合後、3本ロールを用いて十分に混練し、E型粘度計(2.5rpm)による25における粘度が100Pa・sの液晶滴下工法用シール剤組成物(C-3)を得た。このC-3を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表2に示した。

30

(合成例9)

エピクロン850CRP(b-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:大日本インキ化学工業製)680g、p-メトキシフェノール1g、トリエチルアミン1g、アクリル酸288gを、空気を送り込みながら110で還流攪拌して、5時間反応させた。得られた樹脂を、カラム精製した後、超純水洗浄し、25で固形のアクリル樹脂(a-3)を得た。得られたアクリル樹脂のGPC-MALLSによる数平均分子量は484g/molであり、単一ピークであった。この水素結合性官能基量を算出したところ、 $4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

40

【0035】

[比較例4]

合成例9で得られたアクリル樹脂(a-3)、アミキュアVDH(c)(味の素ファイン

50

ケミカル製)、2,2-ジエトキシアセトフェノン(d-3)、SO-E1(e-1)(超高純度シリカ:アドマテックス製)、KBM-403(シランカップリング剤:信越化学工業製)を表1に記した配合量にてダルトンミキサーで混合後、3本ロールを用いて十分に混練し、E型粘度計(2.5rpm)による25における粘度が350Pa・sの液晶滴下工法用シール剤組成物(C-4)を得た。このC-4を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表2に示した。

【0036】

[比較例5]

超純水洗浄したエポキシ樹脂ビス(3,5-ビス-ヒドロキシメチル-4-グリシジルオキシフェニル)メタン(b-5)、アミキュアVDH(c)(味の素ファインテクノ社製)、SO-E1(e-1)(超高純度シリカ:アドマテックス製)、KBM-403(シランカップリング剤:信越化学工業製)を表1に記した配合量にてダルトンミキサーで混合後、3本ロールを用いて十分に混練し、E型粘度計(2.5rpm)による25における粘度が500Pa・sの液晶滴下工法用シール剤組成物(C-5)を得た。このC-5を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表2に示した。

10

(合成例10)

2-ヒドロキシエチルアクリレート232g(2モル)、無水ピロメリット酸218g(1モル)、トリフェニルホスフィン1.8g及びヒドロキノン0.45gを仕込み、110に加温して反応させ、酸価が251mg KOH/gとなつてから、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジル400g(2モル)を加え、酸価が2mg KOH/g以下で、かつ、オキシラン酸素濃度が0.25重量部以下となるまで反応を行い、続いて得られたアクリル樹脂溶液を、カラム精製した後、さらに超純水洗浄を行い、25で液状のアクリル樹脂(a-4)を得た。得られたアクリル樹脂のGPC-MALLSによる数平均分子量は851g/molであり、単一ピークであった。この水素結合性官能基量を算出したところ、 $2.4 \times 10^{-3}$  g/molであった。

20

【0037】

[比較例6]

合成例10で得られたアクリル樹脂(a-4)、エピクロン850CRP(b-1)(ビスフェノールA型エポキシ樹脂:大日本インキ化学工業製)、アミキュアVDH(c)(味の素ファインケミカル製)、2,2-ジエトキシアセトフェノン(d-3)、SO-E1(e-1)(超高純度シリカ:アドマテックス製)、KBM-403(シランカップリング剤:信越化学工業製)を表1に記した配合量にてダルトンミキサーで混合後、3本ロールを用いて十分に混練し、E型粘度計(2.5rpm)による25における粘度が350Pa・sの液晶滴下工法用シール剤組成物(C-6)を得た。このC-6を使用して、液晶滴下工法用シール剤としての評価を実施した結果を表2に示した。

30

【0038】

【表 1】

液晶シール剤組成

配合量の単位：重量部

	水素結合性 官能基量 mol/g	実施例			比較例						
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	
(メタ) アクリル樹脂 (A)	A-1	$1.3 \times 10^{-3}$	68	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	$6.3 \times 10^{-4}$	-	55	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	$6.2 \times 10^{-4}$	-	-	49	-	-	-	-	-	-
(メタ) アクリル樹脂 (a)	a-1	$2.5 \times 10^{-3}$	-	15	9	80	-	-	-	-	-
	a-2	$3.9 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	12	-	-	-
	a-3	$4.9 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	60	-	-
	a-4	$2.4 \times 10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	-	-	50
エポキシ樹脂 (b)	b-1	-	3.5	2	24	-	-	15	-	-	10
	b-2	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
	b-3	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
	b-4	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
	b-5	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-
潜在性アミン系熱硬化剤 (c)	c	-	10	3	9	0	15	14	15	15	15
光開始剤 (d)	d-1	-	3.5	5	3	-	-	1.5	2	-	-
	d-2	-	-	-	-	9.5	-	-	-	-	-
	d-3	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1
フィラー (e)	e-1	-	14	19	-	-	23	25	22	24	23
	e-2	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
	e-3	-	-	-	-	9.5	-	-	-	-	-
カップリング剤	-	1	1	1	1	1	2.5	1	1	1	
配合量合計	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

10

【 0 0 3 9 】

【表 2】

試験結果

		実施例			比較例					
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
粘度	P a · s	350	150	450	300	40	100	350	500	100
粘度安定性		○	○	○	○	×	△	△	△	△
塗布適性		○	○	○	△	○	△	△	×	△
接着強度	M P a	23	22	21	13	12	14	14	15	7
高温高湿加速試験後の接着強度	M P a	16	15	14	5	5	6	8	8	2
液晶パネルの電気特性評価		○	○	○	○	×	○	○	○	×
液晶表示パネル表示特性評価		○	○	○	○	×	×	△	△	×

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第02/092718(WO,A1)  
特開2006-176576(JP,A)  
特開2004-163766(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
G02F 1/1339