

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4981414号
(P4981414)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 2 F 1/1339 (2006.01)

G 0 2 F 1/1339 5 0 5

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-301706 (P2006-301706)	(73) 特許権者	000002174
(22) 出願日	平成18年11月7日(2006.11.7)		積水化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-116825 (P2008-116825A)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(43) 公開日	平成20年5月22日(2008.5.22)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成21年9月3日(2009.9.3)		特許業務法人 安富国際特許事務所
		(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	渡邊 康雄
			滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	尾山 雄一
			滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、光重合開始剤、及び、第3級アミン系化合物を含有する液晶表示素子用シール剤であって、前記エポキシ樹脂の含有量は、前記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.1重量部以上、1重量部未満、前記第3級アミン系化合物の含有量は、前記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.01~1重量部であることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

【請求項2】

請求項1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3】

請求項1記載の液晶表示素子用シール剤及び/又は請求項2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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特にUV・熱併用硬化型のシール剤を用いて行う液晶表示素子の製造において、液晶の汚染を防止することができ、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、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ていた。

この方法では、まず、2枚の電極付き透明基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60～100でプリベイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スペーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110～220で10～90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オープン中で110～220で10～120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。

10

【0003】

しかし、この作製方法によると、熱歪により位置ズレ、ギャップのバラツキ、シール剤と基板との密着性の低下等が発生する；残留溶剤が熱膨張して気泡が発生しギャップのバラツキやシールパスが発生する；シール硬化時間が長い、プリベイクプロセスが煩雑；溶剤の揮発によりシール剤の使用可能時間が短い等の問題があった。

【0004】

これに対して、UV・熱併用硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた製造方法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、スクリーン印刷により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は液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗付し、すぐに他方の透明基板を重ね合わせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、必要に応じて液晶アニール時に加熱して更に硬化を行い、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ようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。

20

【0005】

シール部に紫外線を照射して仮硬化を行うが、ブラックマトリクス等により紫外線等の光照射が遮蔽されることや、近年のパネルの小型化、狭額縁化に伴い光照射の領域が狭まってきたこと等により、十分に光照射されず硬化が進行しない部分が生じることがあり硬化後に未硬化の樹脂が溶出してしまい、液晶を汚染してしまうという問題があった。なかでもエポキシ樹脂は、特に液晶汚染の原因となる。

30

【0006】

このような問題に対し、液晶汚染の原因となるエポキシ樹脂を含まないアクリル樹脂のみからなるシール剤を用いることも考えられるが、一般にアクリル樹脂を熱硬化剤にて硬化する方法は後述の理由により通常行わないため、加熱しても十分に硬化しない部分が生じ、シール強度に問題があった。アクリル樹脂を熱硬化剤にて硬化させる方法としては、例えば、アクリル樹脂にヒドロジド化合物等を大量に配合することにより、未照射部分でも硬化させることは可能であるが、このような方法により硬化させたシール剤は吸水率が高くなるため液晶パネルの信頼性が低下するという問題があった。

40

【特許文献1】特開平6-160872号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、特にUV・熱併用硬化型のシール剤を用いて行う液晶表示素子の製造において、液晶の汚染を防止することができ、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いてなる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】

50

本発明は、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、光重合開始剤、及び、第3級アミン系化合物を含有する液晶表示素子用シール剤であって、上記エポキシ樹脂の含有量は、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.1重量部以上、1重量部未満、上記第3級アミン系化合物の含有量は、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して0.01~1重量部であ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。

【0009】

本発明者らは、反応機構は不明であるものの、(メタ)アクリル樹脂にイミダゾール等の第3級アミン系化合物と少量のエポキシ樹脂とを配合することにより、(メタ)アクリル樹脂を熱硬化させることができることを見出した。

本発明者らは、鋭意検討の結果、液晶汚染の原因となっていたエポキシ樹脂を主成分とする従来の液晶表示素子用シール剤の代わりに、(メタ)アクリル樹脂を主成分とする液晶表示素子用シール剤中に、液晶を汚染しない程度の少量のエポキシ樹脂と、第3級アミン系化合物と、光重合開始剤とを含有させることにより、光熱硬化可能な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。本発明の液晶表示素子用シール剤を、液晶表示素子の製造に用いた際には、まず紫外線等の光を照射すると、光照射が遮蔽されない部分は光により硬化され、また、ブラックマトリックス等で光照射が遮蔽される部分(以下、遮光部分ともいう)を加熱することにより、十分に硬化させることができる。

本発明の液晶表示素子用シール剤では、エポキシ樹脂の割合を極力少量にすることにより、結果として液晶への汚染性が低いものとなる。従って、本発明の液晶表示素子用シール剤を用いれば、液晶汚染を抑えて液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる。

なお、本発明の液晶表示素子用シール剤は、真空注入法として好適に用いられるが、特にこの工法に限定されず、滴下工法で液晶表示素子を作製する工法に用いることもできる。

【0010】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、光重合開始剤、及び、第3級アミン系化合物を含有する。

【0011】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、(メタ)アクリル樹脂を含有する。

上記(メタ)アクリル樹脂としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを常法に従って塩基性触媒の存在下で反応させることにより得られるエポキシ(メタ)アクリレートや、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。なお、上記(メタ)アクリル樹脂は、部分アクリル型の樹脂であってもよいし、フルアクリル型の樹脂であってもよいが、液晶の汚染の可能性が低いことから後者が好ましい。

【0012】

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特に限定されず、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)、エピクロン850(大日本インキ化学社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；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；エピクロンEXA1514(大日本インキ化学社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；RE-810NM(日本化薬社製)等の2,2'-ジアルリルビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピクロンEXA7015(大日本インキ化学社製)等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；EP-4000S(旭電化社製)等のプロピレンオキッド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂；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；エピコートYX-4000H(ジャパンエポキシレジン社製)等のピフェニル型エポキシ樹脂；YSLV-50TE(東都化成社製)等のスルフィド型エポキシ樹脂；YSLV-80DE(東都化成社製)等のエーテル型エポキシ樹脂；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；エピクロンHP4032、

10

20

30

40

50

エピクロンEXA-4700(いずれも大日本インキ化学社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂;エピクロンN-770(大日本インキ化学社製)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂;エピクロンN-670-EXP-S(大日本インキ化学社製)等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂;エピクロンHP7200(大日本インキ化学社製)等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂;NC-3000P(日本化薬社製)等のピフェニルノボラック型エポキシ樹脂;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;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(大日本インキ化学社製)、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;ZX-1542(東都化成社製)、エピクロン726(大日本インキ化学社製)、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;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;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;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型エピスルフィド樹脂;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(大日本インキ化学社製)、TEPIC(日産化学社製)等が挙げられる。

10

【0013】

20

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)アクリレートの具体的な合成法としては、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時間反応させる方法等が挙げられる。

【0014】

また、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(いずれもダイセルユーシービー社製)、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

40

【0015】

上記ウレタン(メタ)アクリレートを合成するための原料となるイソシアネートとしては特に限定されず、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XDI、リレ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)チオフオスフェート、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。

50

【0016】

また、上記ウレタン(メタ)アクリレートを合成するための原料となるイソシアネートとしては、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。

【0017】

上記ウレタン(メタ)アクリレートを合成するための原料となる、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。

【0018】

上記ウレタン(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、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BHT0.2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で還流攪拌しながら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で還流攪拌しながら2時間反応させることにより得ることができる。

【0019】

上記ウレタン(メタ)アクリレートの市販品としては、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(いずれもダイセルユーシービー社製)、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。

【0020】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、エポキシ樹脂を含有する。

本発明の液晶表示素子用シール剤において、上記エポキシ樹脂は後述する第3級アミン系化合物とともに上記(メタ)アクリル樹脂に熱硬化性を付与する役割を果たす。

【0021】

上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、エピクロロヒドリン誘導体、環式脂

10

20

30

40

50

肪族エポキシ樹脂、イソシアネートとグリシドールとの反応から得られる化合物等が挙げられる。

【0022】

上記エピクロロヒドリン誘導体としては特に限定されず、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；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；エピクロンEXA1514（大日本インキ化学社製）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；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；エピクロンEXA7015（大日本インキ化学社製）等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；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；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；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；YSLV-50TE（東都化成社製）等のスルフィド型エポキシ樹脂；YSLV-80DE（東都化成社製）等のエーテル型エポキシ樹脂；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；エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700（いずれも大日本インキ化学社製）等のナフタレン型エポキシ樹脂；エピクロンN-770（大日本インキ化学社製）等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンN-670-EXP-S（大日本インキ化学社製）等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンHP7200（大日本インキ化学社製）等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂；NC-3000P（日本化薬社製）等のビフェニルノボラック型エポキシ樹脂；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；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（大日本インキ化学社製）、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；ZX-1542（東都化成社製）、エピクロン726（大日本インキ化学社製）、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、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、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；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型エピスルフィド樹脂；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（大日本インキ化学社製）、TEPIC（日産化学社製）等が挙げられる。

【0023】

上記環式脂肪族エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、セロキサイド2021、セロキサイド2080、セロキサイド3000、エポリードGT300、EHPE（いずれもダイセル化学社製）等が挙げられる。

【0024】

上記イソシアネートとグリシドールとの反応から得られる化合物としては特に限定されず、例えば、2つのイソシアネート基を有する化合物に対して2当量のグリシドール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。

【0025】

上記イソシアネートとしては特に限定されず、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XDI、リレ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

10

20

30

40

50

、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。

【0026】

また、上記イソシアネートとしては特に限定されず、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。

【0027】

上記イソシアネートとグリシドールとの反応から得られる化合物の具体的な合成法としては、例えば、トリメチロールプロパン134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で還流攪拌しながら2時間反応させ、次に、グリシドール222重量部を加え、空気を送り込みながら90で還流攪拌しながら2時間反応させる方法等が挙げられる。

10

【0028】

上記エポキシ樹脂の含有量は、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して下限が0.1重量部、上限が10重量部である。0.1重量部未満であると、上記(メタ)アクリル樹脂に十分な熱硬化性を付与することができず、10重量部を超えると、液晶が汚染される可能性が高くなる。好ましい下限は0.2重量部、好ましい上限は8重量部であり、より好ましい下限は0.5重量部、より好ましい上限は5重量部である。最も好ましい下限は0.5重量部、最も好ましい上限は2重量部である。

20

【0029】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、光重合開始剤を含有する。

本発明の液晶表示素子用シール剤は、光重合開始剤を含有することにより、液晶表示素子を製造する際に、ブラックマトリックス等で遮蔽されず紫外線等の光の当たる箇所は照射により硬化させることができる。

【0030】

上記光重合開始剤としては特に限定されず、例えば、紫外線等の光が照射されることによりラジカル又はイオンを生成するラジカル重合開始剤、イオン重合開始剤が挙げられる。

【0031】

上記ラジカル重合開始剤としては特に限定されず、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(以上、いずれもチバスペシャリティケミカルズ社製)、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。なかでも、吸収波長域が広いことから、イルガキュア907、イルガキュア651、ベンゾインプロピルエーテル、ルシリンTPOが好適である。

30

【0032】

上記イオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等が挙げられ、市販されているものとしては、例えば、オプトマーSP-150、オプトマーSP-151、オプトマーSP-170、オプトマーSP-171(いずれも旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、イルガキュア-261(チバガイギー社製)、サンエイドSI-60L、サンエイドSI-80L、UVI-6990(ユニオンカーバイド社製)、BBI-103、MPI-103、TPS-103、MDS-103、DTS-103、NAT-103、NDS-103(いずれもミドリ化学社製)、サンエイドSI-100L(いずれも三新化学工業社製)、CI-2064、CI-2639、CI-2624、CI-2481(いずれも日本曹達社製)、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074(ローヌ・プーラン社製)、CD-1012(サートマー社製)等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、必要に

40

50

じてアントラセン系、チオキサントン系等の増感剤を併用してもよい。

【0033】

上記光重合開始剤の含有量としては特に限定されないが、上記(メタ)アクリル樹脂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。0.1重量部未満であると、光を照射しても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り、10重量部を超えると、過剰な光重合開始剤により液晶が汚染される可能性が高くなったり、本発明の液晶表示素子用シール剤に光を照射したときに、液晶表示素子用シール剤の表面が先に硬化してしまい、内部を十分に硬化させることができず、また、貯蔵安定性が低下することがある。より好ましい下限は0.5重量部、より好ましい上限は5重量部である。

10

【0034】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、第3級アミン系化合物を含有する。本発明においては、液晶表示素子用シール剤に熱を加えることにより、上記第3級アミン系化合物が上記(メタ)アクリル樹脂を硬化させる熱硬化剤としての役割を有する。

【0035】

上記第3級アミン系化合物としては特に限定されず、使用する第3級アミン系化合物が(メタ)アクリル樹脂やエポキシ樹脂と反応する温度に合わせて適宜決定されるが、通常、上記第3級アミン系化合物は80 から140 の温度で反応を開始するものが使用され、ポットライフの面で常温では安定に存在することが望まれることから、上記第3級アミン系化合物は、80 付近に融点を持つものであることが好ましい。

20

【0036】

本発明の液晶表示素子用シール剤において、硬化させる際の加熱条件としては特に限定されないが、好ましい下限は80 、好ましい上限は140 である。80 より低温で反応するものは常温での安定性に欠け、ポットライフの面で好ましくなく、140 を超えて加熱すると、液晶やその他基板への影響が懸念されるため好ましくない。

【0037】

上記第3級アミン系化合物の含有量は、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して下限が0.01重量部、上限が1重量部である。0.01重量部未満であると、上記(メタ)アクリル樹脂を硬化させることができず、1重量部を超えると、本発明の液晶表示素子用シール剤の電気特性が悪くなり、液晶独自の電気特性を損なう。好ましい下限は0.05重量部であり、好ましい上限は0.5重量部である。

30

【0038】

上記第3級アミン系化合物としては特に限定されず、例えば、イミダゾール骨格を有するイミダゾール化合物や、脂肪族アミン、芳香族アミンが挙げられる。

【0039】

上記イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、2MZ(2-メチルイミダゾール)や2PZ(2-フェニルイミダゾール)、2MA-OK(2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物)(四国化成社製)等が挙げられる。

【0040】

上記脂肪族アミンとしては特に限定されず、例えば、変性脂肪族ポリアミンであるダイトクラールD-758(大都産業社製)等が挙げられる。

40

【0041】

上記芳香族アミンとしては特に限定されず、例えば、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(SEIKO CHEMICAL社製)や、芳香族ジメチルウレアであるU-CAT 3502T(サンアプロ社製)等が挙げられる。

【0042】

本発明の液晶表示素子用シール剤には、上記第3級アミン系化合物以外の熱硬化剤が含有されていてもよく、例えば、熱硬化剤として、有機酸ヒドラジド化合物、多価フェノール系化合物、酸無水物等が含有されていてもよい。

50

【0043】

本発明の液晶表示素子用シール剤が上記熱硬化剤を含有する場合、その含有量としては特に限定されないが、上記(メタ)アクリル樹脂100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は50重量部である。1重量部未満であると、熱硬化剤を含有させる効果がほとんど得られず、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、ハンドリング性を損ねる場合がある。より好ましい上限は30重量部である。

【0044】

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。上記シランカップリング剤は、主に液晶表示素子用シール剤と液晶表示素子基板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特に限定されないが、ガラス基板等との接着性向上効果に優れ、硬化性樹脂と化学結合することにより液晶中への流出を防止することができることから、例えば、
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等や、スパーサー基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物からなるもの等が好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0045】

本発明の液晶表示素子用シール剤は、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善等の目的にフィラーを含有してもよい。上記フィラーとしては特に限定されず、例えば、タルク、石綿、シリカ、珪藻土、スメクタイト、ベントナイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、モンモリロナイト、珪藻土、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ガラスビーズ、窒化珪素、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム等の無機フィラーや、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フィラーが挙げられる。

【0046】

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パーサー、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有してもよい。

【0047】

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特に限定されず、例えば、上記(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、光重合開始剤、第3級アミン系化合物及び必要に応じて配合される添加剤等を、従来公知の方法により混合する方法等が挙げられる。

【0048】

また、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。このような上下導通材料を用いれば、紫外線等の光が直接照射されない部分が存在しても、電極間を十分に導電接続することができる。

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。

【0049】

上記導電性微粒子としては特に限定されず、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。

【0050】

また、本発明の液晶表示素子用シール剤及び／又は本発明の上下導通材料を用いて液晶表示素子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及び／又は本発明の上下導通材料を用いて液晶表示素子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤及び／又は本発明の上下導通材料をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長方形のシールパターンを形成する。次いで、液晶表示素子用シール剤未硬化の状態での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硬化させる。本発明の液晶表示素子用シール剤等が熱硬化性を有する場合には、更に80～200のオープン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させ、液晶表示素子を作製する。

本発明の液晶表示素子用シール剤及び／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。

【発明の効果】

【0051】

本発明によれば、特にUV・熱併用硬化型のシール剤を用いて行う液晶表示素子の製造において、液晶の汚染を防止することができ、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いてなる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最良の形態】

【0052】

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るものではない。

【0053】

(実施例1～3、比較例1～5)

(1) 液晶表示素子用シール剤の調製

下記表1に示す所定配合量(重量部)の各原材料を遊星式攪拌機(あわとり練太郎：シンキー社製)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1～3、比較例1～5に係る液晶表示素子用シール剤をそれぞれ調製した。

なお、表1中、「EB3700」は、エポキシ(メタ)アクリル樹脂(ダイセルサイテック社製)、「エピクロン850」はエポキシ樹脂(大日本インキ化学社製)、「2MZ」は第3級アミン系化合物(四国化成社製)、「イルガキュア651」は光重合開始剤である。

【0054】

<評価>

実施例1～3、比較例1～5で得られた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に示した。

【0055】

(1) 硬化性評価

得られた液晶表示素子用シール剤を2枚の基板に塗布し、一方には高圧水銀ランプを用い紫外線を50mW/cm²で20秒照射し、他方は120で1時間放置した。

2枚の基板について、液晶表示素子用シール剤の硬化性を目視にて観察し、硬化しているものを○、硬化していないものを×とした。

【0056】

(2) 液晶表示パネル評価(色むら評価)

ブラックマトリックス及び透明電極付き基板に、得られたそれぞれの液晶表示素子用シール剤を長方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布した。

次いで、液晶(チツソ社製; JC-5004LA)の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに別の透明電極付き基板(ブラックマトリックスなし)を重ね合わせて、ブ

10

20

30

40

50

ラックマトリックス付き基板側からシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で 20 秒照射した。この時、押しつぶされたシール剤の線幅は約 1.2 mm であり、そのうちの 0.3 mm はブラックマトリックスと重なるように描画した。

その後液晶アニールを 120 で 1 時間行い、同時にシール剤を熱硬化させて液晶表示パネルを得た。

作製した液晶表示パネルについて、シール部周辺の液晶に生じる色むらを目視にて観察し、以下の 4 段階で評価を行った。

- : 色むらが全くない
 - : 色むらがほとんどない
 - : 少し色むらがある
 - × : 色むらがかなりある
- 【 0 0 5 7 】

【 表 1 】
単位:重量部

原料	製品名(製造会社)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(メタ)アクリル樹脂	EB3700(ダイセルサイテック社製)	100	100	100	100	100	100	100	—
エポキシ樹脂	エピクロン850(大日本インキ化学社製)	0.1	0.5	1	10	0.1	0.1	20	100
光重合開始剤	イルガキュア651(チバスペシヤリテイケミカルズ社製)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
第3級アミン系化合物	2MZ(四国化成)	0.1	0.1	0.1	0.1	—	10	0.1	0.1
評価	硬化性評価(紫外線)	○	○	○	○	○	○	○	×
	硬化性評価(熱)	○	○	○	○	×	○	○	○
	色むら評価	○	◎	◎	○	△	×	×	×

10

20

30

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0058 】

本発明によれば、特にUV・熱併用硬化型のシール剤を用いて行う液晶表示素子の製造に

50

において、液晶の汚染を防止することができ、液晶表示素子の高表示品位及び高信頼性を実現することができる液晶表示素子用シール剤、上下導通材料、及び、これらを用いてなる液晶表示素子を提供することができる。

フロントページの続き

審査官 右田 昌士

- (56)参考文献 特開2005 - 202308 (JP, A)
特開2006 - 241323 (JP, A)
特開2005 - 195978 (JP, A)
特開平05 - 295087 (JP, A)
特開2001 - 133794 (JP, A)
特開平09 - 015614 (JP, A)
特開平09 - 005759 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1339