



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I660999 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105134027

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*C08L63/10 (2006.01)**C08G59/14 (2006.01)**C08L33/04 (2006.01)**C08K5/375 (2006.01)**C08K5/23 (2006.01)**G02F1/1339 (2006.01)**G09F9/35 (2006.01)*

(30)優先權：2015/11/09 日本

JP2015-219535

(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：林秀幸 HAYASHI, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2000-258780A

JP 2005-194508A

JP 2015-34844A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種接著性及防透濕性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明之目的在於提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

本發明係一種液晶顯示元件用密封劑，其係含有硬化性樹脂及聚合起始劑及/或熱硬化劑者，且硬化物之於 25°C 之儲存彈性模數為 0.8~3.0GPa。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種接著性及防透濕性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明係關於一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為液晶顯示元件之製造方法，就產距時間縮短、使用液晶量之最佳化等觀點而言，一直使用如專利文獻 1、專利文獻 2 中所揭示之使用含有硬化性樹脂、光聚合起始劑及熱硬化劑之光熱併用硬化型之密封劑之被稱為滴加法的液晶滴加方式。

【0003】 於滴加法中，首先，於 2 片附電極之透明基板中之一者，藉由點膠而形成長方形狀之密封圖案。繼而，於密封劑未硬化之狀態下將液晶之微小滴滴加至透明基板之整個框內，立即重疊另一透明基板，對密封部照射紫外線等光而進行預硬化。其後，進行加熱而進行正式硬化，從而製作液晶顯示元件。於減壓下進行基板之貼合，藉此可以極高之效率製造液晶顯示元件，目前，該滴加法成為液晶顯示元件之製造方法之主流。

【0004】 隨著平板終端或行動終端之普及，對液晶顯示元件逐漸要求對衝擊試驗、掉落試驗等之耐久性，逐漸要求與基板之接著性。又，隨著

面板之窄邊緣化，要求高溫高濕環境下之驅動等中之耐濕可靠性，對密封劑進一步要求防止水自外部滲入之性能。為了提昇液晶顯示元件之耐衝擊性、耐濕可靠性，必須提昇密封劑與基板等之接著性，且使密封劑之硬化物之透濕性較低。然而，難以製作接著性及防透濕性之兩者均優異之密封劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻 1：日本特開 2001-133794 號公報

專利文獻 2：日本特開平 5-295087 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明係關於一種接著性及防透濕性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明之目的在於提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明係一種液晶顯示元件用密封劑，其係含有硬化性樹脂及聚合起始劑及/或熱硬化劑者，且硬化物之於 25℃ 之儲存彈性模數為 0.8 ~ 3.0 GPa。

以下詳述本發明。

【0008】 本發明者發現藉由將硬化物之於 25℃ 之儲存彈性模數設為特定之範圍，可獲得接著性及防透濕性之兩者均優異之液晶顯示元件用密

封劑，從而完成本發明。

【0009】 關於本發明之液晶顯示元件用密封劑，硬化物之於 25°C 之儲存彈性模數之下限為 0.8 GPa，上限為 3.0 GPa。藉由上述硬化物之於 25°C 之儲存彈性模數為該範圍，本發明之液晶顯示元件用密封劑成為接著性及防透濕性之兩者均優異者。上述硬化物之於 25°C 之儲存彈性模數之較佳之下限為 1.0 GPa，較佳之上限為 2.8 GPa，更佳之下限為 1.2 GPa，更佳之上限為 2.6 GPa。

再者，作為測定上述於 25°C 之儲存彈性模數、及下述於 60°C 之儲存彈性模數之硬化物，使用對密封劑使用金屬鹵化物燈照射 100 mW/cm² 之紫外線（波長 365 nm）30 秒後，於 120°C 加熱 1 小時而使之硬化而成者。

又，上述儲存彈性模數可使用動態黏彈性測定裝置（例如 IT 計測控制公司製造，「DVA-200」等），於各測定溫度下，於試片寬度 5 mm、厚度 0.35 mm、抓持寬度 25 mm、升溫速度 10°C/分鐘、頻率 10 Hz 之條件下進行測定。

【0010】 關於本發明之液晶顯示元件用密封劑，硬化物之於 60°C 之儲存彈性模數之較佳之下限為 0.04 GPa。藉由上述硬化物之於 60°C 之儲存彈性模數為 0.04 GPa 以上，本發明之液晶顯示元件用密封劑成為防透濕性更優異者。上述硬化物之於 60°C 之儲存彈性模數之更佳之下限為 0.1 GPa。

又，就接著性之觀點而言，上述硬化物之於 60°C 之儲存彈性模數之較佳之上限為 2.5 GPa。

【0011】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有硬化性樹脂及聚合起始劑及/或熱硬化劑。

於本發明之液晶顯示元件用密封劑中，作為將上述硬化物之於 25°C 之

儲存彈性模數設為 0.8~3.0 GPa 之方法，較佳為作為上述硬化性樹脂，使用含有於 1 分子中具有 1 個以上之聚合性官能基及 1 個以上之內酯之開環結構及/或 1 個以上之丙烯酸-丁二烯結構的聚合性化合物（以下，亦稱為「聚合性化合物（a）」）者的方法，更佳為除上述聚合性化合物（a）以外，亦使用含有於 1 分子中具有 1 個聚合性官能基且不具有內酯之開環結構及丙烯酸-丁二烯結構的單官能聚合性化合物（以下，亦稱為「聚合性化合物（b）」）者之方法。

【0012】 作為上述聚合性化合物（a）所具有之聚合性官能基，例如可列舉：(甲基)丙烯酸鹽基、環氧基等。其中，較佳為(甲基)丙烯酸鹽基。

再者，於本說明書中，上述「(甲基)丙烯酸鹽基」意指丙烯酸鹽基或甲基丙烯酸鹽基。

上述聚合性化合物（a）較佳為於 1 分子中具有 2 個以上之上述聚合性官能基之多官能聚合性化合物。

【0013】 於上述聚合性化合物（a）具有內酯之開環結構之情形時，作為該內酯，例如可列舉： γ -十一酸內酯、 ϵ -己內酯、 γ -癸內酯、 σ -十二酸內酯、 γ -壬內酯（ γ -nonalactone）、 γ -壬內酯（ γ -nonanolactone）、 γ -戊內酯、 σ -戊內酯、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 β -丙內酯、 σ -己內酯、7-丁基-2-氧雜環庚酮等。其中，較佳為開環時主骨架之直鏈部分之碳數成為 5~7 者，更佳為 ϵ -己內酯。上述聚合性化合物（a）可具有該等中之 1 種內酯之開環結構，亦可具有 2 種以上之內酯之開環結構。

【0014】 於上述聚合性化合物（a）具有內酯之開環結構之情形時，該內酯之開環結構可於 1 分子中僅為 1 種，亦可成為重複結構。於內酯之

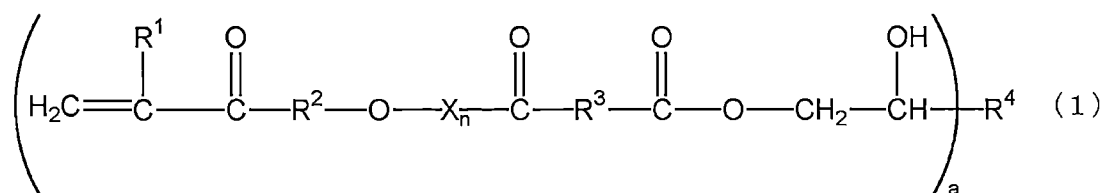
開環結構成為重複結構之情形時，重複數之較佳之上限為 5。

【0015】 上述聚合性化合物 (a) 之分子量之較佳之下限為 800，較佳之上限為 4000。藉由上述聚合性化合物 (a) 之分子量為該範圍，所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為柔軟性及防透濕性更優異者。上述聚合性化合物 (a) 之分子量之更佳之上限為 2000。

再者，於本說明書中，上述「分子量」對特定出分子結構之化合物而言為根據結構式求出之分子量，但對聚合度之分佈較廣之化合物及改質部位不特定之化合物而言，有使用重量平均分子量而表示之情形。又，上述「重量平均分子量」係藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 進行測定，藉由聚苯乙烯換算而求出之值。作為藉由 GPC 而測定基於聚苯乙烯換算之重量平均分子量時使用之管柱，例如可列舉 Shodex LF-804 (昭和電工公司製造) 等。

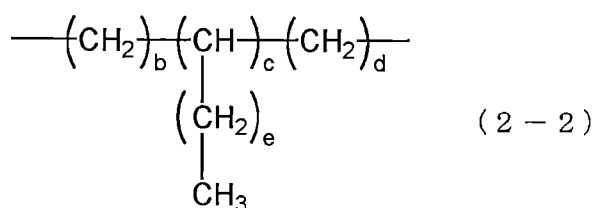
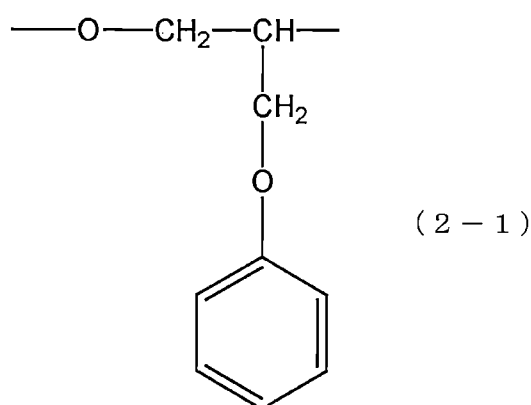
【0016】 於上述聚合性化合物 (a) 中，作為具有內酯之開環結構者，較佳為於下述環氧(甲基)丙烯酸酯之骨架中導入內酯之開環結構而成者。作為於上述環氧(甲基)丙烯酸酯之骨架中導入內酯之開環結構而成者，例如可列舉下述式 (1) 所表示之化合物等。

【0017】



【0018】 式 (1) 中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示下述式 (2-1) 或 (2-2) 所表示之基， R^3 表示源自酸酐之結構， R^4 表示源自環氧化合物之結構，X 表示內酯之開環結構，n 表示 1~5 之整數，a 表示 1~4 之整數。

【0019】



【0020】 式(2-2)中，b表示0~8之整數，c表示0~3之整數，d表示0~8之整數，e表示0~8之整數，b、c、d中之任一者為1以上。

【0021】 作為上述聚合性化合物(a)，具體而言，例如可列舉：己內酯改質雙酚A型環氧(甲基)丙烯酸酯、含末端羧基聚丁二烯-丙烯腈(CTBN)改質環氧(甲基)丙烯酸酯、乙二醇改質A型環氧(甲基)丙烯酸酯等。上述聚合性化合物(a)可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

【0022】 上述硬化性樹脂整體100重量份中之上述聚合性化合物(a)之含量之較佳之下限為5重量份，較佳之上限為80重量份。藉由上述聚合性化合物(a)之含量為該範圍，容易將硬化物之於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。上述聚合性化合物(a)之含量之更佳之下限為10重量份，更佳之上限為60重量份。

【0023】 作為上述聚合性化合物(b)所具有之聚合性官能基，可列舉與上述聚合性化合物(a)相同者，較佳為(甲基)丙烯醯基。

【0024】 就抑制液晶污染之觀點而言，上述聚合性化合物（b）較佳為具有氫鍵結性官能基。

作為上述氫鍵結性官能基，例如可列舉：-OH 基、-NH₂ 基、-NHR 基（R 表示芳香族或脂肪族烴及該等之衍生物）、-COOH 基、-CONH₂ 基、-NHOH 基等官能基；或存在於分子內之-NHCO-鍵、-NH-鍵、-CONHCO-鍵、-NH-NH-鍵等。其中，較佳為-OH 基。

【0025】 上述聚合性化合物（b）之分子量之較佳之下限為 100，較佳之上限為 2000。藉由上述聚合性化合物（b）之分子量為 100 以上，不易溶出至液晶中。藉由上述聚合性化合物（b）之分子量為 2000 以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為塗佈性更優異者。上述聚合性化合物（b）之分子量之更佳之下限為 150，更佳之上限為 1000。

【0026】 作為上述聚合性化合物（b），具體而言，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、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、丁二酸 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、(甲基)丙烯酸 2-(((丁基胺基)羰基)氧基)乙酯、脂肪族環氧(甲基)丙烯酸酯（例如 EBECRYL112(Daicel-Allnex 公司製造)）、己內酯(甲基)丙烯酸酯（例如 SR495（沙多瑪公司製造））、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯（例如 SR604（沙多瑪公司製造））、己內酯改質(甲基)丙烯酸胺酯（例如 KUA-C2I（KSM 公司製造））、聚碳酸酯改質(甲基)丙烯酸胺酯（例如 KUA-PC2I（KSM 公司製造））、聚醚改質(甲基)丙烯酸胺酯（例如 KUA-PEA2I、KUA-PEB2I、KUA-PEC2I（均為 KSM 公司製造））、(甲基)丙烯酸 β -羧基乙酯（例如 β -CEA（Daicel-Allnex

公司製造))、(甲基)丙烯酸羧酯(例如 EBECRYL770 (Daicel-Allnex 公司製造))、(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)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苡酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(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、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯等。其中，較佳為單官能之環氧(甲基)丙烯酸酯，更佳為(甲基)丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯。上述聚合性化合物(b)可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

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之所有環氧基與(甲基)丙烯酸進行反應而成之化合物。

【0027】 上述單官能之環氧(甲基)丙烯酸酯係藉由使單官能之環氧化合物與(甲基)丙烯酸進行反應等而獲得，具有源自該單官能之環氧化合物之結構、及源自該(甲基)丙烯酸之結構。

作為上述單官能之環氧化合物，例如可列舉：丁基環氧丙醚（例如

DY-BP (四日市合成公司製造))、2-乙基己基環氧丙醚 (例如 Epogosey 2EH (四日市合成公司製造))、烯丙基環氧丙醚 (例如 EX-101 (長瀬化成公司製造))、2-乙基己基環氧丙醚 (例如 EX-121 (長瀬化成公司製造))、EO 改質苯酚環氧丙醚 (例如 EX-145 (長瀬化成公司製造))、EO 改質月桂醇環氧丙醚 (例如 EX-171 (長瀬化成公司製造))、苯基環氧丙醚 (例如 EX-141 (長瀬化成公司製造))、對第三丁基苯基環氧丙醚 (例如 EX-146 (長瀬化成公司製造))、二溴苯基環氧丙醚 (例如 EX-147 (長瀬化成公司製造)) 等。

又，作為上述單官能之環氧(甲基)丙烯酸酯中之市售者，例如可列舉 Epoxy Ester M-600A (共榮社化學公司製造) 等。

【0028】 上述硬化性樹脂整體 100 重量份中之上述聚合性化合物(b)之含量之較佳之下限為 1 重量份，較佳之上限為 30 重量份。藉由上述聚合性化合物 (b) 之含量為該範圍，容易使硬化物之於 25°C 之儲存彈性模數成為上述範圍。上述聚合性化合物 (b) 之含量之更佳之下限為 5 重量份，更佳之上限為 25 重量份。

【0029】 本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為作為上述硬化性樹脂，除上述聚合性化合物 (a) 及上述聚合性化合物 (b) 以外，亦含有具有 (甲基)丙烯酸鹽基及環氧基之聚合性化合物 (以下，亦稱為「聚合性化合物 (c)」)。藉由含有上述聚合性化合物 (c)，本發明之液晶顯示元件用密封劑成為接著性更優異者。

【0030】 作為上述聚合性化合物 (c)，例如可列舉藉由使具有 2 個以上之環氧基之環氧化合物之一部分之環氧基與(甲基)丙烯酸進行反應而獲得的部分(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂等。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。

【0031】 作為成為上述聚合性化合物(c)之原料之環氧化合物，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。

【0032】 作為上述聚合性化合物(c)中之市售者，例如可列舉 KRM8287 (Daicel-Allnex 公司製造)。

【0033】 上述聚合性化合物(c)之含量相對於硬化性樹脂整體 100 重量份，較佳之下限為 5 重量份，較佳之上限為 50 重量份。藉由上述聚合性化合物(c)之含量為該範圍，可進一步發揮抑制液晶污染之產生，並且提昇接著性之效果。上述聚合性化合物(c)之含量之更佳之下限為 10 重量份，更佳之上限為 40 重量份。

【0034】 本發明之液晶顯示元件用密封劑可於不會阻礙本發明之目的之範圍內，進而含有其他聚合性化合物作為聚合性化合物。

【0035】 上述其他聚合性化合物係除包含於上述聚合性化合物(a)、上述聚合性化合物(b)及上述聚合性化合物(c)以外之聚合性化合物，例如可列舉多官能(甲基)丙烯酸化合物或多官能環氧化合物等。

【0036】 作為上述其他聚合性化合物之多官能(甲基)丙烯酸化合物例如可列舉：藉由使具有羥基之化合物與(甲基)丙烯酸進行反應而獲得之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物；藉由使(甲基)丙烯酸與環氧化合物進行反應而獲得之多官能環氧(甲基)丙烯酸酯；藉由使具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物與異氰酸酯化合物進行反應而獲得之多官能(甲基)丙烯酸胺酯等。

【0037】 作為上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中之 2 官能者，可列舉不具有內酯之開環結構及丙烯腈-丁二烯結構者，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、二羥甲基二環戊二烯基二(甲基)丙烯酸酯、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、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0038】 又，作為上述多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中之 3 官能以上者，可列舉不具有內酯之開環結構及丙烯腈-丁二烯結構者，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、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、磷酸三(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。

【0039】 作為上述多官能環氧(甲基)丙烯酸酯，可列舉為 2 官能以上且不具有內酯之開環結構或丙烯腈-丁二烯結構者，例如可列舉藉由按照常規方法於鹼性觸媒之存在下使環氧化合物與(甲基)丙烯酸進行反應而獲得者等。

【0040】 作為成為用以合成上述多官能環氧(甲基)丙烯酸酯之原料之環氧化合物，可列舉與成為上述聚合性化合物 (c) 之原料之環氧化合物相同者。

【0041】 作為上述多官能(甲基)丙烯酸胺酯，例如可藉由於觸媒量之錫系化合物之存在下，相對於具有 2 個異氰酸酯基之異氰酸酯化合物 1 當量使具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物 2 當量進行反應等而獲得。

【0042】 作為成為上述多官能(甲基)丙烯酸胺酯之原料之異氰酸酯化合物，例如可列舉：異佛爾酮二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、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、硫代磷酸三(異氰酸酯基苯基)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。

【0043】 又，作為成為上述多官能(甲基)丙烯酸胺酯之原料之異氰酸

酯化合物，例如亦可使用藉由乙二醇、丙二醇、甘油、山梨醇、三羥甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇等多元醇與過量之異氰酸酯化合物之反應而獲得之鏈延長之異氰酸酯化合物。

【0044】 作為成為上述多官能(甲基)丙烯酸胺酯之原料之具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物，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 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯等；或乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇等二元醇之單(甲基)丙烯酸酯；或三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油等三元醇之單(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯；或雙酚 A 型環氧(甲基)丙烯酸酯等環氧(甲基)丙烯酸酯等。

【0045】 作為上述其他聚合性化合物之多官能環氧化合物可列舉與成為上述聚合性化合物(c)之原料之環氧化合物相同者。

【0046】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有聚合起始劑及/或熱硬化劑。

作為上述聚合起始劑，例如可列舉：自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑等。

【0047】 作為上述自由基聚合起始劑，可列舉：藉由加熱而產生自由基之熱自由基聚合起始劑；藉由光照射而產生自由基之光自由基聚合起始劑等。

【0048】 作為上述光自由基聚合起始劑，例如可列舉：二苯甲酮系化合物、苯乙酮系化合物、醯基氧化膦系化合物、二茂鈦系化合物、肟酯系化合物、安息香醚系化合物、9-氧硫吡啶等。

【0049】 作為上述光自由基聚合起始劑中之市售者，例如可列舉：IRGACURE 184、IRGACURE 369、IRGACURE 379、IRGACURE 651、IRGACURE 819、IRGACURE 907、IRGACURE 2959、IRGACURE OXE01、Lucirin TPO（均為 BASF 公司製造）；安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚（均為東京化成工業公司製造）等。

【0050】 作為上述熱自由基聚合起始劑，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。

再者，於本說明書中，高分子偶氮起始劑意指具有偶氮基，藉由熱而生成可使(甲基)丙烯酸酯氧基硬化之自由基之數量平均分子量為 300 以上之化合物。

【0051】 上述高分子偶氮起始劑之數量平均分子量之較佳之下限為 1000，較佳之上限為 30 萬。藉由上述高分子偶氮起始劑之數量平均分子量為該範圍，可防止對液晶之不良影響，並且容易地混合至硬化性樹脂中。上述高分子偶氮起始劑之數量平均分子量之更佳之下限為 5000，更佳之上限為 10 萬，進而較佳之下限為 1 萬，進而較佳之上限為 9 萬。

再者，於本說明書中，上述數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定，藉由聚苯乙烯換算而求出之值。作為藉由 GPC 而測定基於聚苯乙烯換算之數量平均分子量時之管柱，例如可列舉 Shodex LF-804（昭和電工公司製造）等。

【0052】 作為上述高分子偶氮起始劑，例如可列舉具有聚環氧烷或聚二甲基矽氧烷等單元經由偶氮基而鍵結多個而成之結構者。

作為上述具有聚環氧烷等單元經由偶氮基而鍵結多個而成之結構之高分子偶氮起始劑，較佳為具有聚環氧乙烷結構者。作為此種高分子偶氮起始劑，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，具體而言，例如可列舉：VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001（均為和光純藥工業公司製造）等。

又，作為並非為高分子之偶氮化合物之例，可列舉：V-65、V-501（均為和光純藥工業公司製造）等。

【0053】 作為上述有機過氧化物，例如可列舉：過氧化酮、過氧化縮酮、過氧化氫、過氧化二烷基、過氧化酯、過氧化二醯基、過氧化二碳酸酯等。

【0054】 作為上述陽離子聚合起始劑，可較佳地使用光陽離子聚合起始劑。上述光陽離子聚合起始劑只要為藉由光照射而產生質子酸或路易斯酸者則並無特別限定，可為離子性光酸產生類型者，亦可為非離子性光酸產生類型。

作為上述光陽離子聚合起始劑，例如可列舉：芳香族重氮鎘鹽、芳香族鹵鎘鹽、芳香族鎘鹽等鎘鹽類；鐵-丙二烯錯合物、二茂鈦錯合物、芳基矽烷醇-鋁錯合物等有機金屬錯合物類等。

【0055】 作為上述光陽離子聚合起始劑中之市售者，例如可列舉：Adeka Optomer SP-150、Adeka Optomer SP-170（均為 ADEKA 公司製造）等。

【0056】 上述聚合起始劑之含量相對於硬化性樹脂整體 100 重量份，較佳之下限為 0.1 重量份，較佳之上限為 30 重量份。藉由上述聚合起

始劑之含量為 0.1 重量份以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為硬化性更優異者。藉由上述聚合起始劑之含量為 30 重量份以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為保存穩定性更優異者。上述聚合起始劑之含量之更佳之下限為 1 重量份，更佳之上限為 10 重量份，進而較佳之上限為 5 重量份。

【0057】 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。其中，較佳地使用固體之有機酸醯肼。

【0058】 作為上述固體之有機酸醯肼，例如可列舉：1,3-雙(肼基羰乙基)-5-異丙基乙內醯脲、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，作為市售者，例如可列舉：SDH、MDH、ADH（大塚化學公司製造）；Amicure VDH、Amicure VDH-J、Amicure UDH（均為 Ajinomoto Fine-Techno 公司製造）等。

【0059】 上述熱硬化劑之含量相對於硬化性樹脂整體 100 重量份，較佳之下限為 1 重量份，較佳之上限為 50 重量份。藉由上述熱硬化劑之含量為 1 重量份以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為熱硬化性更優異者。藉由上述熱硬化劑之含量為 50 重量份以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為塗佈性更優異者。上述熱硬化劑之含量之更佳之上限為 30 重量份。

【0060】 本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為含有柔軟粒子。上述柔軟粒子係於製造液晶顯示元件時，成為其他密封劑成分與液晶之間之障壁，具有防止液晶滲入至密封劑及密封劑溶出至液晶之作用。

【0061】 上述柔軟粒子較佳為最大粒徑為液晶顯示元件之單元間隙之 100%以上，且為 5~20 μm 。上述柔軟粒子使用最大粒徑為單元間隙之 100%以上者，藉此可能會引起回彈，但藉由將上述柔軟粒子之最大粒徑設

為 20 μm 以下，可不引起因回彈所引起之間隙不良而製作液晶顯示元件。

再者，液晶顯示元件之單元間隙由於因顯示元件而不同，故而無限定，但一般之液晶顯示元件之單元間隙為 2~10 μm 。

【0062】 上述柔軟粒子之最大粒徑之較佳之下限為液晶顯示元件之單元間隙之 100%，且為 5 μm 。即，於液晶顯示元件之單元間隙為 5 μm 以下之情形時，上述柔軟粒子之最大粒徑之較佳之下限為 5 μm ，於液晶顯示元件之單元間隙超過 5 μm 之情形時，上述柔軟粒子之最大粒徑之較佳之下限成為液晶顯示元件之單元間隙的 100%。上述柔軟粒子之最大粒徑為 5 μm 且成為液晶顯示元件之單元間隙之 100%中之上述較佳之下限的值以上，藉此抑制密封中斷或液晶污染之效果更優異。

又，就抑制因回彈所引起之接著性之降低或液晶顯示元件之間隙不良的觀點而言，上述柔軟粒子之最大粒徑之較佳之上限為 20 μm 。上述柔軟粒子之最大粒徑之更佳之上限為 15 μm 。進而，就抑制因回彈所引起之接著性之降低或液晶顯示元件之間隙不良的觀點而言，上述柔軟粒子之最大粒徑較佳為單元間隙之 2.6 倍以下。上述柔軟粒子之最大粒徑之更佳之上限為單元間隙之 2.2 倍，進而較佳之上限為單元間隙之 1.7 倍。

再者，於本說明書中，上述柔軟粒子之最大粒徑及下述平均粒徑意指藉由對摻合於密封劑中之前之粒子，使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置進行測定而獲得之值。作為上述雷射繞射式分佈測定裝置，可使用 Mastersizer 2000（Malvern 公司製造）等。

【0063】 上述柔軟粒子較佳為於藉由上述雷射繞射式分佈測定裝置所測得之柔軟粒子之粒度分佈中，5 μm 以上之粒徑之粒子之含有比率以體

積頻度計為 60%以上。藉由 5 μm 以上之粒徑之粒子之含有比率以體積頻度計為 60%以上，抑制密封中斷或液晶污染之效果更優異。5 μm 以上之粒徑之粒子之含有比率更佳為 80%以上。

【0064】 就進一步發揮抑制密封中斷或液晶污染之產生之效果之觀點而言，較佳為上述柔軟粒子含有柔軟粒子整體中之粒度分佈之 70%以上之液晶顯示元件之單元間隙之 100%以上的粒子，更佳為僅以液晶顯示元件之單元間隙之 100%以上之粒子構成。

【0065】 上述柔軟粒子之平均粒徑之較佳之下限為 2 μm 。藉由上述柔軟粒子之平均粒徑為 2 μm 以上，抑制密封中斷或液晶污染之效果更優異。上述柔軟粒子之平均粒徑之更佳之下限為 4 μm 。

又，就抑制因回彈所引起之接著性之降低或液晶顯示元件之間隙不良的觀點而言，上述柔軟粒子之平均粒徑之較佳之上限為 15 μm 。上述柔軟粒子之平均粒徑之更佳之上限為 12 μm 。

【0066】 作為上述柔軟粒子，可混合使用最大粒徑不同之 2 種以上之柔軟粒子。即，可混合使用最大粒徑未達液晶顯示元件之單元間隙之 100%之柔軟粒子、及最大粒徑為液晶顯示元件之單元間隙之 100%以上之柔軟粒子。

【0067】 就抑制單元間隙不良之觀點而言，上述柔軟粒子之粒徑之變異係數（以下，亦稱為 CV 值）較佳為 30%以下。上述柔軟粒子之粒徑之 CV 值更佳為 28%以下。

再者，於本說明書中，粒徑之 CV 值係根據下述式而求出之數值。

$$\text{粒徑之 CV 值 (\%)} = (\text{粒徑之標準偏差} / \text{平均粒徑}) \times 100$$

【0068】 關於上述柔軟粒子，即便為最大粒徑、平均粒徑或 CV 值為上述範圍外者，藉由進行分級，亦可使最大粒徑、平均粒徑或 CV 值成為上述範圍內。又，粒徑未達液晶顯示元件之單元間隙之 100% 之柔軟粒子無助於密封中斷或液晶污染之產生之抑制，若摻合於密封劑中，則有使觸變值上升之情況，故而較佳為藉由分級而去除。

作為將上述柔軟粒子進行分級之方法，例如可列舉：濕式分級、乾式分級等方法。其中，較佳為濕式分級，更佳為濕式篩分級。

【0069】 作為上述柔軟粒子，例如可列舉：聚矽氧系粒子、乙烯基系粒子、胺酯（urethane）系粒子、氟系粒子、腈系粒子等。其中，較佳為聚矽氧系粒子、乙烯基系粒子。

【0070】 就於樹脂中之分散性之觀點而言，上述聚矽氧系粒子較佳為聚矽氧橡膠粒子。

作為上述聚矽氧系粒子中之市售者，例如可列舉：KMP-594、KMP-597、KMP-598、KMP-600、KMP-601、KMP-602（信越化學工業公司製造）；Torayfil E-506S、EP-9215（東麗道康寧公司製造）等，可將該等進行分級而使用。上述聚矽氧系粒子可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0071】 作為上述乙烯基系粒子，較佳地使用(甲基)丙烯酸粒子。上述(甲基)丙烯酸粒子可藉由利用公知之方法使成為原料之單體進行聚合而獲得。具體而言，例如可列舉：於自由基聚合起始劑之存在下使單體進行懸浮聚合之方法；於自由基聚合起始劑之存在下使非交聯之籽粒吸收單體，藉此使籽粒膨潤而進行種子聚合之方法等。

【0072】 作為成為用以形成上述(甲基)丙烯酸粒子之原料之單體，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)丙烯酸鯨蠟酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異茨酯等(甲基)丙烯酸烷基酯類；或(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、甘油(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯等含氧原子(甲基)丙烯酸酯類；或(甲基)丙烯腈等含腈單體；或(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸五氟乙酯等含氟(甲基)丙烯酸酯類等單官能單體。其中，就均聚物之 T_g 較低，可使施加 1 g 負載時之變形量較大之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸烷基酯類。

【0073】 又，為了使之具有交聯結構，可使用四羥甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(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)四亞甲基二(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、異三聚氰酸骨架三(甲基)丙烯酸酯等多官能單體。其中，就交聯點間分子量較大，可使施加 1 g 負載時之變形量較大之方面而言，較佳為(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)四亞甲基二(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。

【0074】 上述交聯性單體之使用量於成為用以形成上述(甲基)丙烯酸粒子之原料之單體整體中，較佳之下限為 1 重量%，較佳之上限為 90 重量%。藉由上述交聯性單體之使用量為 1 重量%以上，耐溶劑性提高，於與

各種密封劑原料進行混練時不會引起膨潤等問題，容易均勻地分散。藉由上述交聯性單體之使用量為 90 重量%以下，可使恢復率較低，不易引起回彈等問題。上述交聯性單體之使用量之更佳之下限為 3 重量%，更佳之上限為 80 重量%。

【0075】 進而，除該等丙烯酸系之單體以外，亦可使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯系單體；或甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丙基乙烯醚等乙烯醚類；或乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等酸乙烯酯類；或乙烯、丙烯、異戊二烯、丁二烯等不飽和烴；或氯乙烯、氟乙烯、氯苯乙烯等含鹵素單體；或(異)氰尿酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、二乙烯苯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基丙烯醯胺、二烯丙醚， γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基矽基苯乙烯、乙烯基三甲氧基矽烷等單體。

【0076】 又，作為上述乙烯基系粒子，例如可使用聚二乙烯苯粒子、聚氯丁二烯粒子、丁二烯橡膠粒子等。

【0077】 作為上述胺酯系粒子中之市售者，例如可列舉：Art-pearl（根上工業公司製造）、Daimicbeaz（大日精化工業公司製造）等，可將該等進行分級而使用。

【0078】 就抑制所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性之降低或所獲得之液晶顯示元件之間隙不良的觀點而言，上述柔軟粒子之硬度之較佳之下限為 10，較佳之上限為 50。上述柔軟粒子之硬度之更佳之下限為 20，更佳之上限為 40。

再者，於本說明書中，上述柔軟粒子之硬度意指藉由依據 JIS K 6253

之方法而測定之 A 型硬度計硬度。

【0079】 上述柔軟粒子之含量相對於液晶顯示元件用密封劑整體，較佳之下限為 15 重量%。藉由上述柔軟粒子之含量為 15 重量%以上，抑制密封中斷或液晶污染之產生之效果更優異。上述柔軟粒子之含量之更佳之下限為 20 重量%。又，就抑制因回彈所引起之接著性之降低或液晶顯示元件之間隙不良的觀點而言，上述柔軟粒子之含量相對於液晶顯示元件用密封劑整體，較佳之上限為 50 重量%。上述柔軟粒子之含量之更佳之上限為 40 重量%。

【0080】 以黏度之提昇、基於應力分散效果之進一步之接著性之提昇、線膨脹率之改善、硬化物之耐濕性之提昇等為目的，本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為含有填充劑。

【0081】 作為上述填充劑，例如可列舉：二氧化矽（silica）、滑石、玻璃珠、石棉、石膏、矽藻土、膨潤石、膨潤土、蒙脫石、絹雲母、活性白土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鐵、氧化鎂、氧化錫、氧化鈦、碳酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氮化鋁、氮化矽、硫酸鋇、矽酸鈣等無機填充劑；或聚酯微粒子、聚胺酯微粒子、乙烯基聚合物微粒子、丙烯酸聚合物微粒子等有機填充劑。

【0082】 上述填充劑之含量相對於硬化性樹脂整體 100 重量份，較佳之下限為 10 重量份，較佳之上限為 70 重量份。藉由上述填充劑之含量為該範圍，可進一步發揮抑制塗佈性等之惡化，並且提昇接著性等效果。上述填充劑之含量之更佳之下限為 20 重量份，更佳之上限為 60 重量份。

【0083】 以進一步提昇接著性為目的，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以將密封劑與基板等良好地進行接著之接著助劑之作用。

作為上述矽烷偶合劑，例如較佳地使用 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。

【0084】 上述矽烷偶合劑之含量相對於硬化性樹脂整體 100 重量份，較佳之下限為 0.1 重量份，較佳之上限為 20 重量份。藉由上述矽烷偶合劑之含量為該範圍，可進一步發揮抑制液晶污染之產生，並且提昇接著性之效果。上述矽烷偶合劑之含量之更佳之下限為 0.5 重量份，更佳之上限為 10 重量份。

【0085】 本發明之液晶顯示元件用密封劑可含有遮光劑。藉由含有上述遮光劑，本發明之液晶顯示元件用密封劑可較佳地用作遮光密封劑。

【0086】 作為上述遮光劑，例如可列舉：氧化鐵、鈦黑、苯胺黑、花青黑、富勒烯、碳黑、樹脂被覆型碳黑等。其中，較佳為鈦黑。

【0087】 上述鈦黑係與對波長 300~800 nm 之光之平均穿透率相比，對紫外線區域附近、尤其是波長 370~450 nm 之光之穿透率變高之物質。即，上述鈦黑係具有如下性質之遮光劑：藉由充分地屏蔽可見光區域之波長之光而對本發明之液晶顯示元件用密封劑賦予遮光性，另一方面，使紫外線區域附近之波長之光穿透。作為本發明之液晶顯示元件用密封劑中所含有之遮光劑，較佳為絕緣性較高之物質，作為絕緣性較高之遮光劑，亦較佳為鈦黑。

【0088】 上述鈦黑即便為未實施表面處理者亦發揮充分之效果，但亦可使用表面藉由偶合劑等有機成分進行處理者、或經氧化矽、氧化鈦、氧

化鋅、氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂等無機成分被覆者等經表面處理之鈦黑。其中，藉由有機成分進行處理者就可進一步提昇絕緣性之方面而言較佳。

又，使用含有上述鈦黑作為遮光劑之本發明之液晶顯示元件用密封劑所製造之液晶顯示元件由於具有充分之遮光性，故而可實現無光之漏出，具有較高之對比度，具有優異之圖像顯示品質之液晶顯示元件。

【0089】 作為上述鈦黑中之市售者，例如可列舉：12S、13M、13M-C、13R-N、14M-C（均為三菱綜合材料公司製造）；Tilack D（赤穗化成公司製造）等。

【0090】 上述鈦黑之比表面積之較佳之下限為 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳之上限為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳之下限為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳之上限為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

又，上述鈦黑之體積電阻之較佳之下限為 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，較佳之上限為 $3 \Omega \cdot \text{cm}$ ，更佳之下限為 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ，更佳之上限為 $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

【0091】 上述遮光劑之一次粒徑只要為液晶顯示元件之基板間之距離以下則並無特別限定，較佳之下限為 1 nm ，較佳之上限為 $5 \mu\text{m}$ 。藉由上述遮光劑之一次粒徑為該範圍，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之黏度或觸變性不會大幅增大，塗佈性更優異。上述遮光劑之一次粒徑之更佳之下限為 5 nm ，更佳之上限為 200 nm ，進而較佳之下限為 10 nm ，進而較佳之上限為 100 nm 。

再者，上述遮光劑之一次粒徑可使用粒度分佈計（例如 PARTICLE SIZING SYSTEMS 公司製造，「NICOMP 380ZLS」）進行測定。

【0092】 本發明之液晶顯示元件用密封劑 100 重量份中之上述遮光劑之含量之較佳之下限為 5 重量份，較佳之上限為 80 重量份。藉由上述遮

光劑之含量為該範圍，可進一步發揮提昇所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性、硬化後之強度，且不降低繪圖性而提昇遮光性之效果。上述遮光劑之含量之更佳之下限為 10 重量份，更佳之上限為 70 重量份，進而較佳之下限為 30 重量份，進而較佳之上限為 60 重量份。

【0093】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可進而視需要含有應力緩和劑、反應性稀釋劑、觸變劑、間隔劑、硬化促進劑、消泡劑、調平劑、聚合抑制劑等添加劑。

【0094】 作為製造本發明之液晶顯示元件用密封劑之方法，例如可列舉如下方法等：使用勻相分散機、均質混合機、萬能混合機、行星式混合機、捏合機、三輥研磨機等混合機，將硬化性樹脂、聚合起始劑及/或熱硬化劑、及視需要添加之矽烷偶合劑等添加劑進行混合。

【0095】 關於本發明之液晶顯示元件用密封劑，硬化物之玻璃轉移溫度之較佳之上限為 100°C。藉由上述玻璃轉移溫度為 100°C 以下，本發明之液晶顯示元件用密封劑成為接著性更優異者。上述玻璃轉移溫度之更佳之上限為 80°C，進而較佳之上限為 60°C。

又，就防透濕性等觀點而言，上述硬化物之玻璃轉移溫度之較佳之下限為 40°C，更佳之下限為 46°C。

再者，於本說明書中，上述「玻璃轉移溫度」意指於藉由動態黏彈性測定而獲得之損耗正切（ $\tan \delta$ ）之極大值中，出現因微布朗運動所引起之極大值之溫度。上述玻璃轉移溫度可藉由使用黏彈性測定裝置等之先前公知之方法進行測定。

又，作為測定上述玻璃轉移溫度之硬化物，使用以與測定上述儲存彈

性模數之硬化物相同之方式使密封劑硬化而成者。

【0096】 於本發明之液晶顯示元件用密封劑中摻合導電性微粒子，藉此可製造上下導通材料。又，此種含有本發明之液晶顯示元件用密封劑及導電性微粒子之上下導通材料亦為本發明之一。

【0097】 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藉由樹脂微粒子之優異之彈性，可不損傷透明基板等而實現導電連接，故而較佳。

【0098】 又，使用本發明之液晶顯示元件用密封劑或本發明之上下導通材料而成之液晶顯示元件亦為本發明之一。

【0099】 本發明之液晶顯示元件用密封劑可較佳地用於藉由液晶滴加法之液晶顯示元件之製造。

作為藉由液晶滴加法而製造本發明之液晶顯示元件之方法，具體而言，例如可列舉具有如下步驟之方法等：於基板藉由網版印刷、點膠機塗佈等將本發明之液晶顯示元件用密封劑等形成為長方形狀之密封圖案；於本發明之液晶顯示元件用密封劑等未硬化之狀態下將液晶之微小滴滴加塗佈於透明基板之整個框內，立即重疊另一基板；對本發明之液晶顯示元件用密封劑等之密封圖案部分照射紫外線等光而使密封劑預硬化；及對預硬化之密封劑進行加熱而使之正式硬化。

【0100】 作為上述基板，較佳為軟性基板。

作為上述軟性基板，例如可列舉使用聚對苯二甲酸乙二酯、聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醚砜等之塑膠製基板。又，本發明之液晶顯示

元件用密封劑亦可於將通常之玻璃基板進行接著時使用。

於上述基板，通常形成由氧化銦等所構成之透明電極、由聚醯亞胺等所構成之配向膜、無機質離子屏蔽膜等。

[發明之效果]

【0101】 根據本發明，可提供一種接著性及防透濕性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，根據本發明，可提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0102】 以下，舉出實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0103】 （實施例 1）

使用行星式攪拌機（Thinky 公司製造，「去泡攪拌太郎」）將作為聚合性化合物（a）之己內酯改質雙酚 A 型環氧丙烯酸酯（Daicel-Allnex 公司製造，「EBECRYL3708」）75 重量份、作為聚合性化合物（b）之丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯（共榮社化學公司製造，「Epoxy Ester M-600A」）10 重量份、作為聚合性化合物（c）之部分丙烯酸改質雙酚 E 型環氧樹脂（Daicel-Allnex 公司製造，「KRM8287」）15 重量份、作為光自由基聚合起始劑之 1-(4-(苯硫基)苯基)-1,2-辛二酮-2-(O-苯甲醯基肟)（BASF 公司製造，「IRGACURE

OXE01」) 1 重量份、作為熱硬化劑之丙二酸二醯肼(大塚化學公司製造,「MDH」)1 重量份、作為填充劑之二氧化矽(Admatechs 公司製造,「Admafine SO-C2」)50 重量份、作為矽烷偶合劑之 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製造,「KBM-403」) 1 重量份、及作為應力緩和劑之核殼丙烯酸酯共聚物微粒子(Zeon Kasei 公司製造,「F351」)10 重量份進行混合後,進而使用三輥研磨機進行混合,藉此製備液晶顯示元件用密封劑。

對針對所獲得之液晶顯示元件用密封劑,使用金屬鹵化物燈照射 100 mW/cm^2 之紫外線(波長 365 nm) 30 秒後,於 120°C 加熱 1 小時而使之硬化而成之硬化物,使用動態黏彈性測定裝置(IT 計測控制公司製造,「DVA-200」),於 25°C ,於試片寬度 5 mm、厚度 0.35 mm、抓持寬度 25 mm、升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 、頻率 10 Hz 之條件下所測得之儲存彈性模數為 1.0 GPa,於相同之條件下於 60°C 所測得之儲存彈性模數為 0.04 GPa。

【0104】 (實施例 2~10 及比較例 1、2)

以與實施例 1 相同之方式將表 1 中所記載之摻合比之各材料進行攪拌混合,藉此製備實施例 2~10 及比較例 1、2 之液晶顯示元件用密封劑。

將對所獲得之各液晶顯示元件用密封劑以與實施例 1 相同之方式製作硬化物,對所獲得之各硬化物,以與實施例 1 相同之方式測得之於 25°C 及 60°C 之儲存彈性模數示於表 1。

【0105】 <評價>

對實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑進行以下之評價。將結果示於表 1。

【0106】 (玻璃轉移溫度)

使用金屬鹵化物燈對實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑照射 100 mW/cm^2 之紫外線（波長 365 nm ）30 秒後，於 120°C 加熱 1 小時而製作厚度 $300 \mu\text{m}$ 之膜，作為試片。對所獲得之試片，使用動態黏彈性測定裝置（IT 計測控制公司製造，「DVA-200」），於 $-80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、 10 Hz 之條件下測定動態黏彈性，求出損耗正切（ $\tan \delta$ ）之極大值之溫度作為玻璃轉移溫度。

【0107】（接著性）

取極微量之實施例及比較例中所獲得之各所獲得之液晶顯示元件用密封劑置於 $20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 之聚對苯二甲酸乙二酯（PET）膜（琳得科公司製造，「PET5011」）之中央部，於其上重疊相同之大小之 PET5011 並鋪開液晶顯示元件用密封劑。於該狀態下使用金屬鹵化物燈照射 100 mW/cm^2 之紫外線（波長 365 nm ）30 秒後，於 120°C 加熱 1 小時而製作接著試片。使用 EZgraph（島津製作所公司製造）測定所獲得之接著試片之接著強度。又，使用玻璃基板代替 PET5011，以相同之方式製作接著試片，測定接著強度。

將接著強度為 1 N/cm 以上者設為「○」，將接著強度為 0.5 N/cm 以上且未達 1 N/cm 者設為「△」，將接著強度未達 0.5 N/cm 者設為「×」，評價對 PET 膜之接著性。

【0108】（防透濕性）

藉由塗佈機將實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑呈平滑之脫模膜狀地塗敷為厚度 $200 \sim 300 \mu\text{m}$ ，使用金屬鹵化物燈照射 100 mW/cm^2 之紫外線（波長 365 nm ）30 秒後，於 120°C 加熱 1 小時，藉此獲得透濕度測定用硬化膜。藉由依據 JIS Z 0208 之防濕包裝材料之透濕度試驗方

法（杯式法）之方法製作透濕度試驗用杯，安裝所獲得之透濕度測定用硬化膜，投入至溫度 60℃、濕度 90%RH 之恆溫恆濕烘箱中而測定透濕度。將所獲得之透濕度之值未達 $70 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 之情形設為「○」，將 $70 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以上且未達 $100 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 之情形設為「△」，將 $100 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以上之情形設為「×」，評價防透濕性。

【0109】（低液晶污染性）

使間隔劑微粒子（積水化學工業公司製造，「Micropearl SI-H050」）1 重量份分散於實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑 100 重量份中，於 2 片附已摩擦配向膜及透明電極之基板（長度 75 mm，寬度 75 mm，厚度 0.7 mm）中之一者，以顯示部成為 45 mm×55 mm 之方式以密封劑之線寬 1 mm 進行點膠機塗佈。

繼而，將液晶（Chisso 公司製造，「JC-5004LA」）之微小滴滴加塗佈於附透明電極之基板之密封劑之整個框內，立即貼合另一附透明電極之彩色濾光片基板，使用金屬鹵化物燈對密封劑部分照射 100 mW/cm^2 之紫外線（波長 365 nm）30 秒後，於 120℃ 加熱 1 小時而獲得液晶顯示元件。

對所獲得之液晶顯示元件進行 100 小時動作試驗後，目測確認於 80℃ 設為 1000 小時電壓施加狀態後之密封劑附近之液晶配向紊亂。

配向紊亂係藉由顯示部之色不均進行判斷，根據色不均之程度，將完全不存在色不均之情形設為「◎」，將略微存在色不均之情形設為「○」，將存在少許之色不均之情形設為「△」，將存在相當多之色不均之情形設為「×」，評價低液晶污染性。

再者，評價為「◎」、「○」之液晶顯示元件係實用上完全不存在問題

之水準，「△」係可能會因液晶顯示元件之顯示設計而成為問題之水準，「×」係不耐受實用之水準。

【0110】 （液晶顯示元件之耐衝擊性）

對實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑，以與上述「（低液晶污染性）」相同之方式分別製作 10 枚（10 個單元）液晶顯示元件，進行使各液晶顯示元件自 2 m 之高度掉落之掉落試驗。將掉落試驗後，所有單元均不存在因剝離或破裂所引起之液晶漏出之情形設為「○」，將 1 個單元以上且未達 5 個單元之液晶顯示元件存在液晶漏出之情形設為「△」，將 5 個單元以上之液晶顯示元件存在液晶漏出之情形設為「×」，評價液晶顯示元件之耐衝擊性。

【0111】 [表 1]

		實施例															比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2																	
組成 (重量份)	硬化性樹脂	聚合性化合物 (a)	己內酯改質雙酚 A 型環氧丙稀酸酯 (Daicel-Allnex 公司製造,「EBECRYL3708」, 重量平均分子量 1500)															75	45	70	75	-	80	-	75	75	40	-		
			CTBN 改質環氧丙稀酸酯 (Daicel-Allnex 公司製造,「KRM8342」, 重量平均分子量 3500)															-	-	-	-	75	-	80	-	-	-	-		
		聚合性化合物 (b)	丙稀酸 2-羧基-3-羧基丙酯 (共榮社化學公司製造,「Epoxy Ester M-600A」, 分子量 222)															10	30	5	-	10	-	-	10	10	10	35	-	
			丙稀酸 2-羧基乙酯 (共榮社化學公司製造,「Light Ester HO-A」, 分子量 116)															-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	
			部分丙稀酸改質雙酚 E 型環氧樹脂 (Daicel-Allnex 公司製造,「KRM8287」)															15	15	15	15	15	20	20	15	15	15	15	15	15
	其他聚合性化合物	雙酚 A 型環氧丙稀酸酯 (Daicel-Allnex 公司製造,「EBECRYL3700」)															-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	75		
		光自由基聚合起始劑 1-(4-(苯硫基)苯基)-1,2-二酳-2-(O-苯甲醯基肟) (BASF 公司製造,「IRGACURE OXE01」)															1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	熱自由基聚合起始劑	高分子偶氮自由基起始劑 (和光純藥工業公司製造,「VPE-0201」)															-	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	-	-	
		熱硬化劑 丙二酸二酳肼 (大塚化學公司製造,「MDH」)															1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	評價	填充劑	二氧化矽 (Admatechs 公司製造,「Admafine SO-C2」)															50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	40	40	
		矽烷偶合劑	3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (信越化學工業公司製造,「KBM-403」)															1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		應力緩和劑	核殼丙稀酸酯共聚物微粒子 (Zeon Kasei 公司製造,「F351」)															10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		柔軟粒子	聚矽氧橡膠粒子 (信越化學工業公司製造,「KMP-601」)															-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-
		遮光劑	鈦黑 (三菱綜合材料公司製造,「14M-C」)															-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
		硬化物之於 25℃之儲存彈性模數 (GPa)															1.0	0.8	3.0	1.1	0.8	2.0	0.9	0.9	0.9	0.8	0.5	4.0		
		硬化物之於 60℃之儲存彈性模數 (GPa)															0.04	0.04	0.6	0.05	0.04	0.1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	2.5		
		玻璃轉移溫度 (℃)															45	40	75	46	42	80	41	43	41	40	30	120		
接著性															○	△	○	○	○	△	△	○	○	○	○	×	○			
防滲濕性															○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○				
	低液晶污染性															◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×	×	×		
	液晶顯示元件之耐衝擊性															○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×		

[產業上之可利用性]

【0112】 根據本發明，可提供一種接著性及防透濕性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，根據本發明，可提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

【符號說明】

無。

I660999

發明摘要

※ 申請案號：105134027

※ 申請日：105/10/21

※IPC 分類：

G08L 63/10 (2006.01)

G08G 59/14 (2006.01)

G08L 33/04 (2006.01)

G08K 5/375 (2006.01)

G08K 5/23 (2006.01)

G02F 1/1339 (2006.01)

G09F 9/35 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

【中文】

本發明之目的在於提供一種接著性及防透濕性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明之目的在於提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

本發明係一種液晶顯示元件用密封劑，其係含有硬化性樹脂及聚合起始劑及/或熱硬化劑者，且硬化物之於 25℃ 之儲存彈性模數為 0.8~3.0 GPa。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種液晶顯示元件用密封劑，其係含有硬化性樹脂及聚合起始劑及/或熱硬化劑者，其特徵在於：

硬化物之於 25°C 之儲存彈性模數為 0.8~3.0 GPa，

硬化物之於 60°C 之儲存彈性模數為 0.04 GPa 以上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之液晶顯示元件用密封劑，其中，硬化性樹脂含有：於 1 分子中具有 1 個以上之聚合性官能基及 1 個以上之內酯之開環結構及/或 1 個以上之丙烯腈-丁二烯結構的聚合性化合物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之液晶顯示元件用密封劑，其中，硬化性樹脂含有：於 1 分子中具有 1 個聚合性官能基且不具有內酯之開環結構及丙烯腈-丁二烯結構的單官能聚合性化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之液晶顯示元件用密封劑，其中，硬化性樹脂整體 100 重量份中之於 1 分子中具有 1 個聚合性官能基且不具有內酯之開環結構及丙烯腈-丁二烯結構的單官能聚合性化合物之含量為 1~30 重量份。
5. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之液晶顯示元件用密封劑，其含有柔軟粒子。
6. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之液晶顯示元件用密封劑，其含有遮光劑。
7. 一種上下導通材料，其含有申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之液晶顯示元件用密封劑及導電性微粒子。
8. 一種液晶顯示元件，其係使用申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之液晶顯

示元件用密封劑而成。

9. 一種液晶顯示元件，其係使用申請專利範圍第 7 項之上下導通材料而成。