

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2002/02/04；2002-026430

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於新穎之液晶顯示單元之製造方法及液晶顯示單元用密封劑。

【先前技術】

液晶顯示單元廣被使用做為能量消耗少之顯示元件，且已發展提高性能及元件的大型化。通常於製造液晶顯示單元時，將透明的液晶顯示單元基板(以下，稱為基板)以液晶顯示單元用密封劑(以下，稱為密封劑)貼合，且於製造所謂之空單元上，將形成液晶的化合物於真空下進行插入封入(空單元製造方式)，但於製造大型的液晶顯示單元上，由於必須插入形成為較高黏度之液晶的化合物，因此具有需要非常長時間的問題，現在，已進行於透明基板上承載形成液晶之化合物，並於基板之周邊塗佈密封劑且其次排氣，並於真空下貼合基板，令密封劑予以加熱或光硬化並且完成液晶顯示單元(液晶滴下密封方式)。

又，已公知的熱硬化型密封劑例如已知特開 2001-064483 號、特開 2001-100224 號公報等所代表的一液型環氧樹脂組成物，又，已公知的光硬化型密封劑例如有特開平 6-160872 號公報等。另一方面，關於可以二液非混合接觸硬化且可液晶封裝之丙烯酸酯系樹脂組成物的揭示例則迄今完全未察見。

雖然，特開 2001-133794 號公報、特開平 9-5759 號公報記載之液晶滴下密封方式為亦可應付大型液晶顯示單元的

優良方式，但使用光進行硬化之方法中，於形成黑色矩陣和電極等元件上，因為必要的部分並非一定透光，故若硬化劑未充分硬化或需要時間硬化，則具有液晶為光惡化等問題。又，於以熱進行硬化之方法中，為了充分熱硬化乃將液晶顯示單元曝露於高溫中，故除了液晶熱惡化以外亦具有單元變形等問題。又，先前的密封劑為具有污染液晶的問題。又，上述兩種方法均亦具有令全體加熱或對全體照光等消耗大量能量的問題。

即，新課題為強烈期望於實質上並不必要進行光硬化和加熱硬化，且與先前型之液晶滴下密封方式無大差別之時間內，可以良好效率生產高品質且富具高信賴性大小之液晶顯示單元之所謂可同時滿足高生產性和省能量性及高品質耐久性機能之新穎的液晶顯示單元之製造方法、及可適合使用於此方法之新穎的密封劑。

【發明內容】

本發明者等人為了解決上述課題而致力檢討，結果發現若以特定方法製造液晶顯示單元，則可取得無上述問題之優良性能的液晶顯示單元，並且完成本發明。

即，本發明為關於由至少一枚液晶顯示單元基板之密封部塗佈密封劑之步驟、及對基板滴下液晶之步驟、其次於真空下將基板貼合之步驟所構成之液晶顯示單元之製造方法中，使用被硬化劑和硬化劑所構成的密封劑且令被硬化劑和硬化劑不會分別混合地塗佈密封部，其次，於常溫真空下將基板貼合且令密封劑硬化之液晶顯示單元之製造方

法。

又，本發明為關於被硬化劑為由 a) 自由基聚合性樹脂及 b) 有機過氧化物所構成，及，硬化劑為由 a) 自由基聚合性樹脂及 c) 分解促進劑所構成的液晶顯示單元用密封劑。

【實施方式】

於本發明之液晶顯示單元之製造方法中，自由基硬化型之二液型密封劑為分別準備硬化劑和被硬化劑，並且未分別預先混合，對至少一枚基板之密封部以無裂縫塗佈成框狀。其次，於基板之密封部內側滴下液晶後，移動至真空室內，且脫氧並於到達 $0.1 \sim 50\text{Pa}$ 真空後，將一對基板貼合，並且於常溫下未加以外部能量令密封劑硬化。

基板可列舉含有石英的玻璃基板和塑膠基板。將其任意組合予以單元化。例如，玻璃/玻璃之組合，塑膠/玻璃之組合、塑膠/塑膠之組合均可。又，本發明並不受到對於基板之已知的前處理步驟和後處理步驟所限制。前處理步驟例如為透明電極、定向膜、彩色元件、薄膜電晶體元件、薄膜電晶體元件保護膜、黑色矩陣、面內空隙控制材料之塗佈等。又，塑膠基板之種類並無特別限定。例如，可例示聚碳酸酯、聚醚酮、聚酯、聚醚砜等。

對基板塗佈之二液型密封劑可使用被硬化劑：硬化劑之質量比為 $(3:1) \sim (1:3)$ 、較佳為 $(1.1:1) \sim (1:1.1)$ 之範圍。若為 $(3:1) \sim (1:3)$ 之範圍，則可確保密封劑硬化之信賴性，故為佳。

被硬化劑、硬化劑所構成之密封劑對一對基板之塗佈方

法可列舉下列(i)或(ii)之塗佈方法。

(i)以給料器塗佈或網版印刷，將被硬化劑塗佈至一枚基板的密封部，且，將硬化劑塗佈至另一枚基板的密封部。

(ii)對任一枚基板面之密封部，將被硬化劑和硬化劑以給料器予以重複塗層之方法。

由被硬化劑及硬化劑所構成之密封劑的塗佈量為令單元化後之完成塗覆密封寬度為0.5~5mm、較佳為0.5~2mm、特佳為0.7~1.2mm之範圍。完成塗覆密封寬度若為0.5mm~5mm，則可良好抑制單元化時發生密封線路(sealing path)之再現性，故為佳。

液晶可根據液晶顯示單元的目的而任意選定，且可舉出向列液晶和強介電液晶為較佳例。

每1單元之液晶滴下量為於單元化液晶封入體積之計算理論量為100時，以95~110容積%、較佳為97~105容積%、最佳為99~102容積%。若為95~110容積%，則可確保顯示品質之均質化及安定的製造，故為佳。又，於密封框內滴下之位置等並無任何限制，且可滴下一滴或二滴以上之多滴亦可。根據顯示面板之大小和液晶本身的黏性等，任意設定滴下個數和滴下位置即可，並無特別限定。

其次於真空下將基板貼合之步驟中，將基板插入真空室內，且脫氣到達0.1~50Pa之真空後，以良好精確度貼合基板，並且於常溫下未加以外部能量令密封劑硬化。

將基板插入真空室內時，將相對的二枚基板於非接觸下，以上下水平相向配合般，將滴下液晶之基板就其原樣

未反轉且以下側位置插入，令基板固定。

於真空室內插入前後，若將滴下液晶的基板長時間傾斜且於垂直下操作，則恐無法迴避液晶流出所引起的漏洩和造成周邊污染，故為不佳。又，將滴下液晶的基板若以 180° 反轉操作，則液晶漏洩，為不佳。

貼合時之真空度為 $1\sim 50\text{Pa}$ 、較佳為 $1\sim 10\text{Pa}$ 之範圍。若為 50Pa 以下，則於實質上可製造無混入氣泡空隙之高品質的液晶顯示單元，故為佳。

於真空下貼合基板之步驟中，使用令真空室內相對之二枚基板於初期為保持非接觸、且、脫氣達到真空後將二枚基板以良好精確度貼合之裝置。本發明並不被裝置的運作機制和其式樣等所限定。

一般於真空下貼合基板之方法可例示例如特開平8-190099號公報[發明名稱:液晶顯示裝置之製造方法及液晶顯示裝置之製造裝置]等中所揭示之真空下的單元化密封方法等。

上述所謂的外部能量，為指超過室溫且來自外部的強制加熱、強制可見光照射、強制紫外線照射、強制電子照射等之來自外部強制提供、促進硬化之能量。因此，所謂未加以外部能量，為意指不必要特別來自強力外部的加熱或光等之能量。還有，來自使用裝置和使用環境之些微的熱傳導和熱輻射或極弱的漏洩照明光線等之參與為作業上必然的參與，並不被包含於外部能量。

又，本發明之液晶顯示單元的製造方法為在真空下貼合

形成單元時，大約同時未加以外部能量地令密封劑硬化，但並非完全否定或排除單元化固定前後步驟中伴隨來自外部之強制加熱的方法。例如，於令硬化最短化或完成之目的下，亦可採用併設未滿 100℃ 之加溫熟化步驟和光照射熟化步驟做為單元化固定後之後步驟的方法。

本發明之液晶顯示單元用密封劑(以下，稱為密封劑)為由被硬化劑及硬化劑所構成的二液型密封劑，經由二液的接觸則可於常溫下硬化。

基質樹脂為使用 a)自由基聚合性樹脂，於被硬化劑中，存在經由促進劑分解發生自由基的化合物，例如 b)有機過氧化物，且存在促進 b)有機過氧化物分解反應之 c)分解促進劑做為於硬化劑中進行硬化之化合物。

本發明之密封劑中，被硬化劑為由做為 a)自由基聚合性樹脂之換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 300~10000 之自由基聚合性樹脂 30~94.4 質量%、10 小時半衰期溫度最低亦為 120℃ 以上之 b)有機過氧化物 0.5~10 質量%、e)無機質充填劑 5~50 質量%及 f)矽烷偶合劑 0.1~5 質量%所構成，及，硬化劑為由做為 a)自由基聚合性樹脂之換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 300~10000 之自由基聚合性樹脂 30~94.4 質量%、有機過氧化物之 c)分解促進劑 0.5 至 10 質量%、e)無機質充填劑 5 至 50 質量%及 f)矽烷偶合劑 0.1 至 5 質量%所構成，被硬化劑:硬化劑之質量比為 (3:1)~(1:3)，較佳為 (2:1)~(1:2)，特佳為 (1.1:1)~(1:1.1)之範圍內。

a) 自由基聚合性樹脂為換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 300~10000 之丙烯酸酯系樹脂，又，烯丙基樹脂及 d) 多價硫醇化合物之態樣為佳。

更且，被硬化劑及硬化劑為再分別獨立相對於全重量，配合 g) 液狀橡膠和 / 或 (h) 橡膠狀微粒子 5~25 質量 % 之密封劑為佳。

以下，詳細說明本發明之密封劑成分。

a) 自由基聚合性樹脂

使用由凝膠滲透層析所求出之以換算成聚苯乙烯表示之數平均分子量為 300~10000 範圍之丙烯酸酯系樹脂和 / 或 a-2) 烯丙基樹脂和 d) 多價硫醇化合物所構成的組成物。

由 a-1) 丙烯酸酯系樹脂所構成的二液型密封劑為硬化快速，且可確保高度液晶密封特性為更佳。令 a) 自由基聚合性樹脂為數平均分子量 300 以上，則可取得發生放氣少之自由基硬化性的二液型密封劑，故為佳。又，令數平均分子量為 10000 以下，則可使得所得之自由基硬化性密封劑的液晶非污染性及密封劑操作作業適切兩相成立，故為佳。

a-1) 丙烯酸酯系樹脂

意指一分子中具有二個以上自由基聚合性不飽和基的甲基丙烯酸酯和 / 或多價丙烯酸酯 (以下，一併總稱為多價 (甲基) 丙烯酸酯)，且可選定使用對於液晶為非相溶性的樹脂。

多價 (甲基) 丙烯酸酯類可列舉例如 1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,5-

戊二醇二甲基丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、1,8-辛二醇二甲基丙烯酸酯、1,8-辛二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、三(2-羥乙基)異氰脲酸酯之二甲基丙烯酸酯、三(2-羥乙基)異氰脲酸酯之二丙烯酸酯、雙酚 A 型和/或雙酚 F 型二甲基丙烯酸乙酯、雙酚 A 型和/或雙酚 F 型二丙烯酸酯、新戊二醇 1 莫耳加成 4 莫耳以上之環氧乙烷或環氧丙烷所得之二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯、雙酚 A 和/或雙酚 F 或雙酚 AD 1 莫耳加成 2 莫耳以上之環氧乙烷或環氧丙烷所得之二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷 1 莫耳加成 3 莫耳以上之環氧乙烷或環氧丙烷所得之三醇的二或三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯、三苯酚 1 莫耳加成 4 莫耳以上之環氧乙烷或環氧丙烷所得之三醇的三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、三(2-羥乙基)異氰脲酸酯三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、己內醯胺改質三甲基丙烯酸氧乙基

異氰脲酸酯、己內醯胺改質三丙烯酸氧乙基異氰脲酸酯、烷基改質二季戊四醇之多價丙烯酸酯、烷基改質二季戊四醇之多價甲基丙烯酸酯、己內醯胺改質二季戊四醇之多價丙烯酸酯、己內醯胺改質二季戊四醇酯之多價甲基丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、己內醯胺改質羥基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、環氧乙烷改質磷酸二丙烯酸酯、環氧乙烷改質磷酸二甲基丙烯酸酯、環氧乙烷改質烷基化磷酸二丙烯酸酯、環氧乙烷改質烷基化磷酸二甲基丙烯酸酯、聚酯多價丙烯酸酯、聚酯多價甲基丙烯酸酯、聚醚多價丙烯酸酯、聚醚多價甲基丙烯酸酯、聚醚聚酯多價丙烯酸酯、聚醚聚酯多價甲基丙烯酸酯、聚胺基甲酸乙酯多價丙烯酸酯、聚胺基甲酸乙酯多價甲基丙烯酸酯、雙酚 A 型和 / 或雙酚 F 型之環氧二丙烯酸酯、同環氧二甲基丙烯酸酯、酚醛清漆環氧多價丙烯酸酯、酚醛清漆環氧多價甲基丙烯酸酯、甲苯酚酚醛清漆環氧多價丙烯酸酯、甲苯酚酚醛清漆環氧多價甲基丙烯酸酯等。

較佳之多價(甲基)丙烯酸酯可列舉二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、聚胺基甲酸乙酯多價丙烯酸酯、聚胺基甲酸乙酯多價甲基丙烯酸酯、雙酚 A 型和 / 或雙酚 F 型之環氧二丙烯酸酯、同環氧二甲基丙烯酸酯、酚醛清漆環氧多價丙烯酸酯、酚醛清漆環氧多價甲基丙烯酸酯、甲苯酚酚醛清漆環氧多價丙烯酸酯、甲苯酚酚醛清漆環氧多價甲基丙烯酸酯所選出之一種或二種以上。

多價(甲基)丙烯酸酯中，由對於液晶的非相溶性(非污染

性)觀點而言，以膠透層析(gel permeation chromatography)所求出之換算成聚苯乙烯的數平均分子量為 300~8000、較佳為 350~5000 之範圍者為佳。

被硬化劑及硬化劑中之 a-1)丙烯酸酯系樹脂含量為 30~94.4 質量%、較佳為 40~85 質量%之範圍。於 94.4 質量%以下，可實質取得自由基硬化活性，故為佳。又，於 30 質量%以上，可實質確保液晶密封適性，故為佳。

多價(甲基)丙烯酸酯以選定使用水洗等方法予以高純度精製的物質為佳。

多價(甲基)丙烯酸酯中為了調整黏度，可於硬化劑或被硬化劑中使用難揮發性之自由基聚合性單體 0.1~10 質量%亦可。

若使用揮發性的自由基聚合性單體，則難確保對於液晶的非污染性，且具有造成所得液晶顯示單元之顯示品質降低的傾向，故為不佳。

又，若含有揮發性高的自由基聚合性單體，則多發生網版印刷時的版乾燥及堵塞、給料器塗佈時之堵塞等，真空下之單元化固定時多發生來自密封劑的沸騰，結果具有引起密封線路和密封紊亂、液晶定位紊亂和放氣所造成之液晶污染等之不佳現象等之傾向。因此，以難揮發性之自由基聚合性單體做為併用之自由基聚合性單體為佳。

難揮發性之自由基聚合性單體為使用對於液晶深具非相溶性的物質。可列舉例如丙烯酸、甲基丙烯酸及彼等之烷酯衍生物、順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、衣康酸酐、衣康

酸、反丁烯二酸等所代表之不飽和二羧酸類及彼等與烷基之碳數為 1~6 整數所代表之一~三級烷醇類之一種所衍生的單酯類或二酯類、苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基苯酚、異丙烯基苯酚、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯等所代表之芳香族不飽和單體類、丙烯醯胺和甲基丙烯醯胺所代表之自由基聚合性醯胺類和其衍生物、N-甲基丙烯醯胺和其衍生物、N-羥甲基丙烯醯胺類、N-羥乙基丙烯醯胺類及彼等之烷基醚化物衍生物、其他、N-乙基-2-吡咯烷酮、丙烯醯嗎啉、乙烯基咪唑、N-乙基己內醯胺、醋酸乙烯酯等。

丙烯酸烷酯衍生物及甲基丙烯酸烷酯衍生物之烷基取代基之例可例示例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、十二烷基、十六烷基、十八烷基、環己基、苄基、甲氧乙基、丁氧乙基、苯氧乙基、壬基苯氧乙基、四氫糠基、縮水甘油基、2-羥乙基、2-羥丙基、3-氯-2-羥丙基、二甲胺乙基、二乙胺乙基、壬基苯氧乙基四氫糠基、己內醯胺改質四氫糠基、異冰片基、二環戊基、二環戊烯基、二環戊烯氧乙基等，較佳例可列舉 2-羥乙基、2-羥丙基。特佳例可列舉 2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯、2-羥丙基甲基丙烯酸酯。

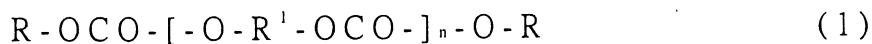
求出硬化劑或被硬化劑中之多價(甲基)丙烯酸酯，即 a-1) 丙烯酸酯系樹脂之種類和其含有比例之方法並無特別限制，例如，將溶劑萃取分取法，NMR 光譜鑑定法、氣相層析法、蒸餾分取法等予以適當組合進行即可。求出密封劑

中之多價(甲基)丙烯酸酯之種類和其含有比例之方法例如將熱分解氣相層析-質譜法，固體 NMR 法等予以適當組合進行即可。

a-2) 烯丙基樹脂

對於液晶深具非相溶性之多價碳酸烯丙酯化合物、多價酞酸烯丙酯化合物、多價烯丙醚化合物所選出之一種或二種以上。均為以水洗等之方法予以高純度精製者為佳。

多價碳酸烯丙酯化合物可列舉一般式(1)



(式中，R 為表示烯丙基， R^1 為表示二價之脂族基或芳香族基，n 為 1 至 9 之整數)

所示之碳酸二烯丙酯化合物。較佳之碳酸二烯丙酯化合物可列舉聚乙二醇碳酸二烯丙酯、聚丙二醇碳酸二烯丙酯。

多價酞酸烯丙酯化合物可列舉酞酸二烯丙酯低聚物。又，多價烯丙醚化合物可例示新戊二醇二烯丙醚、三羥甲基丙烷二烯丙醚、季戊四醇三烯丙醚、季戊四醇四烯丙醚等中所選出之一種或二種以上。

被硬化劑及硬化劑中之 a-2) 烯丙基樹脂及 a) 多價硫醇化合物所構成之組成物含量為 30~94.4 質量%、較佳為 40~85 質量%之範圍。於 94.4 質量%以下，則可實質上取得自由基硬化活性，故為佳。又，於 30 質量%以上，則可實質上確保液晶密封適性，故為佳。

a-2) 烯丙基樹脂和 d) 多價硫醇化合物之組成為記載於 d) 成分之說明欄中。又，所謂分子量為指含有 d) 成分之組成

物全體的數平均分子量。

b) 有機過氧化物

由公知物質中可選定對液晶影響度低的物質。又，10 小時半衰期溫度最低亦為 120℃ 以上之二烷基過氧化物類和氫過氧化物類中選出之一種或二種以上，由於可實質上確保被硬化劑的適用期 (pot life 適性)，故為佳。較佳之 b) 有機過氧化物的具體例可列舉氫過氧化枯烯。

被硬化劑中之 b) 有機過氧化物含量為 0.5 ~ 10 質量%，較佳為 1 ~ 5 質量%之範圍。為 0.5 質量%以上，則可實質上取得自由基硬化活性，故為佳。又，為 10 質量%以下，則可實質上確保適用期適性及液晶密封適性，故為佳。

本發明中，亦可將與 b) 有機過氧化物同樣若本身被熱分解則可發生活性自由基的公知物質，例如，二硫化合物、四硫化合物、苯偶姻及其衍生物、偶氮化合物等中所選出之一種以上，於前述被硬化劑中，於不會妨礙作用效果之範圍內與 b) 有機過氧化物併用。

c) 分解促進劑

有機過氧化物之 c) 分解促進劑可由公知物質中選定對液晶之不良影響低的物質，且可選定液晶非污染性優良之物質。

可列舉硫脲衍生物、硫醇基苯並咪唑啉、過渡金屬有機錯合物、胺化合物、磷酸酯和 / 或亞磷酸酯化合物、L-抗壞血酸、甲苯胺衍生物、苯胺衍生物等中選出一種或二種以上。較佳可例示硫脲衍生物和 / 或硫醇基苯並咪唑啉等。

硫脲衍生物可列舉 N,N'-二甲基硫脲、四甲基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二丁基硫脲、苯甲醯硫脲、乙醯硫脲、伸乙基硫脲、N,N'-二伸乙基硫脲、N,N'-二苯基硫脲、N,N'-二月桂基硫脲等。較佳為四甲基硫脲或苯甲醯硫脲。

過渡金屬有機錯合物可例示環烷酸鈷、環烷酸釩、環烷酸銅、環烷酸鐵、環烷酸錳、硬脂酸鈷、硬脂酸釩、硬脂酸銅、硬脂酸鐵、硬脂酸錳等。

胺化合物為烷基或伸烷基之碳數為 1~18 個之整數所示的一~三級烷胺類或伸烷基二胺類、二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基苄胺、三(二甲胺甲基)苯酚、三(二乙胺甲基)苯酚、1,8-二吡雙環(5,4,0)十一碳烯-7、1,8-二吡雙環(5,4,0)十一碳烯-7、1,5-二吡雙環(4,3,0)-壬烯-5、6-二丁胺基-1,8-二吡雙環(5,4,0)-十一碳烯-7、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等。

磷酸酯及亞磷酸酯化合物可例示例如磷酸甲基丙烯酸酯、磷酸二甲基丙烯酸酯、酸性磷酸單烷酯、磷酸二烷酯、磷酸三烷酯、亞磷酸二烷酯、亞磷酸三烷酯等。

又，前述之甲苯胺衍生物可例示例如 N,N-二甲基-對-甲苯胺、N,N-二乙基-對-甲苯胺等。

苯胺衍生物可例示例如 N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等。

又，可使用上述之一種或二種以上做為 c)分解促進劑。

硬化劑中之 c)分解促進劑為 0.5~10 質量%、較佳為 1~5 質量%之範圍。於 0.5 質量%以上，則可實質上取得室溫

下之自由基硬化特性，故為佳。又，為 10 質量 % 以下，則可實質上確保適用期適性及液晶密封適性，故為佳。

d) 多價硫醇化合物

a-2) 烯丙基樹脂使用做為基質樹脂時所必要的 d) 多價硫醇化合物，可使用對於形成液晶之化合物為深具非污染性之化合物。

可列舉二官能性硫醇基化合物、三官能性硫醇基化合物、四官能性硫醇基化合物中選出一種或二種以上，例如選定使用以水洗等方法予以精製者為更佳。

二官能性硫醇基化合物例如為乙二醇二硫醇基丙酸酯、聚氧乙二醇二硫醇基丙酸酯、丙二醇二硫醇基丙酸酯、聚丙二醇二硫醇基丙酸酯、伸丁醇二硫醇基丙酸酯、聚氧丁二醇二硫醇基丙酸酯、新戊二醇二硫醇基丙酸酯等。又，三官能性硫醇基化合物例如以甘油三硫醇基丙酸酯、三羥甲基丙烷三硫醇基丙酸酯、三硫醇基異氰脲酸酯等為其代表。又，四官能性硫醇基化合物可例示例如季戊四醇四(2-硫醇基丙酮酸酯)、季戊四醇四(3-硫醇基丙酸酯)、季戊四醇四(2-硫醇基異丙酸酯)等。

以烯丙基樹脂做為基質樹脂之被硬化劑及硬化劑中，各別之 d) 多價硫醇基化合物為令 a-2) 烯丙基樹脂之烯丙基每 1 莫耳之硫醇基為含有 0.3 ~ 1.1 莫耳、特佳為 0.35 ~ 1 莫耳。若為 0.3 ~ 1.5 莫耳之範圍內，則可實質上確保提高密封劑於常溫下之速硬化性及對於基板的接黏信賴性，故為佳。

e) 無機質充填劑

若為電子材料領域中可使用做為無機充填劑者則均可。

可列舉以濕式分解物之原子吸光分析法所求出之鹼金屬含量總和量為 50ppm 以下、較佳為 30ppm 以下、特佳為 15ppm 以下之高純度矽石和/或高純度氧化鋁或氧化鈦。又，以 632.8nm 波長之雷射法粒徑測定器所求出之重量積分曲線上的 99 重量%粒徑值(d^{99})為 5 μ m 以下為佳，且以選定使用質量積分曲線上之 50 重量%值所示之重量平均粒徑值(d^{50})為 0.005 至 1 μ m 範圍者為特佳。若使用 d^{99} 為 5 μ m 以下之無機充填劑，則可實質確保液晶顯示單元的狹縫性，故為佳。

被硬化劑及硬化劑中所用之 e)無機充填劑為 5~50 質量%、較佳為 7~45 質量%、特佳為 10~40 質量%之範圍。若為 5 質量%以上，則可提高密封劑之網版印刷或給料器塗佈作業性，故為佳。又，若為 50 質量%以下，則可確保密封劑的流動性且可實質確保網版印刷作業適性或塗佈紊亂少之給料器塗佈作業，故為佳。

又，以下列所述之 f)矽烷偶合劑予以接枝化改質後供使用亦可。

f) 矽烷偶合劑

可列舉三烷氧基矽烷化合物或甲基二烷氧基矽烷化合物和彼等二~五個分子所構成之部分水解生成的低聚物類。較佳可例示 γ -縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷和 γ -縮水甘油丙基三乙氧基矽烷所代表之縮水甘油氧基矽烷類、N-苯

基- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基甲基二乙氧基矽烷等所代表之胺基矽烷類、 γ -胺丙基三甲氧基矽烷和 γ -硫醇基丙基三乙氧基矽烷等所代表之硫醇基矽烷類、 γ -異氰酸酯丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等所代表之異氰酸酯矽烷類。以 γ -縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷中選出一種或二種以上為更佳。

被硬化劑及硬化劑中所用之 f) 矽烷偶合劑為於被硬化劑及硬化劑中以 0.1~5 質量%之範圍。若為 0.1 質量%以上，則可確保密封劑對於單元化基板的接黏性，故為佳。又，即使使用多於 5 質量%，則無法引出更加顯著的作用效果，且較佳為 0.5~3 質量%。

g) 液狀橡膠

亦可具有異氰酸酯、環氧、乙烯基、羧基、羥基、胺基、丙烯醯等所選出之一種或二種以上官能基之液狀聚丁二烯、液狀丙烯腈-丁二烯共聚物樹脂、液狀聚異戊二烯、液狀聚丁烯、液狀聚乙烯丙烯橡膠、液狀丁基橡膠、液狀聚異丁烯、液狀氯戊二烯等為其代表。

h) 橡膠狀微粒子

可列舉具有 -30℃ 以下之軟化點溫度，且其一級粒徑為 0.1 至 3 μm 範圍之聚矽氧烷橡膠微粒子、聚矽氧烷-丙烯

酸橡膠微粒子、丙烯酸橡膠微粒子或聚烯烴橡膠微粒子等。

g)液狀橡膠和/或 h)橡膠狀微粒子分別獨立相對於被硬化劑或硬化劑之全重量，含有 1~25 質量%、較佳為 2~25 質量%、特佳為 5~20 質量%之範圍。於 1~25 質量%下，可確保密封劑對於基板的接黏性，且可提高液晶顯示單元於 60~80℃ 之耐水試驗後的接黏耐久信賴性，故為佳。

以丙烯酸酯系樹脂做為基質樹脂之二液型密封劑為由 a-1)丙烯酸酯樹脂及 b)有機過氧化物所構成之被硬化劑、及 a-1)丙烯酸酯樹脂及 c)分解促進劑所構成之硬化劑所構成的密封劑為佳。

以烯丙基系樹脂做為基質樹脂之二液型密封劑為由 a-2)烯丙基樹脂和 d)多價硫醇化合物及 b)有機過氧化物所構成之被硬化劑、及 a-2)烯丙基樹脂和 d)多價硫醇化合物及有機過氧化物之 c)分解促進劑所構成之硬化劑所組合的密封劑為佳。

又，本發明之密封劑中，含有 g)液狀橡膠、h)橡膠狀微粒子為佳。

求出密封劑中之 a)自由基聚合性樹脂、b)有機過氧化物、c)分解促進劑、d)多價硫醇化合物之種類和其含有比例之方法並無特別限制，例如，將溶劑萃取分取法，NMR 光譜鑑定法、紅外線吸收光譜法、元素分析法、液體層析分取法等予以適當組合進行即可。又，求出此密封劑硬化體中之各構成成分之種類和其含有比例之方法，例如將熱分解氣相層析質譜法、固體 NMR 法等予以適當組合進行即

可。

又，本發明之密封劑，於被硬化劑及硬化劑中，視需要含有以下之 i) 賦與空隙劑、j) 導電性珠粒、k) 光聚合引發劑、l) 高軟化點丙烯酸聚合物微粒子、m) 蠟、n) 自由基抑聚劑等為更佳之態樣。

i) 賦與空隙劑

將液晶顯示單元的空隙寬度，例如以 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 之寬度任意且正確地調節的物質。可列舉經由基質樹脂而變形和溶解、未泡脹之正球狀、橄欖球狀粒子、棒狀纖維等之上下左右對稱之無機質粒子或熱硬化性之聚合物粒子。

無機粒子之例可列舉正球狀矽石粒子、正球狀氧化鋁粒子、玻璃短纖維、金屬短纖維、金屬粉等。有機的賦與空隙劑可列舉熱硬化性之聚苯乙烯正球狀粒子、和、苯酚樹脂系熱硬化粒子、苯並胍胺樹脂系熱硬化粒子等。

j) 導電性珠粒

可為貴金屬粒子、貴金屬合金粒子、卑金屬粒子、卑金屬合金粒子、其他金屬覆被型有機物粒子和金屬覆被型絕緣性無機粒子等。市場上以積水 Fine Chemical 公司之商品名「Micropeal AU Serise」為可輕易購得且較佳使用。

k) 光聚合引發劑

可例示苺基、苯偶姻甲醚、乙醯苯。

l) 高軟化點丙烯酸聚合物微粒子

可例示聚甲基丙烯酸甲酯聚合物。

m) 蠟

可列舉動物系天然蠟、植物系天然蠟、礦物系天然蠟、石油系蠟、合成烴系蠟、改質蠟、氫化蠟等。其中亦以熔點為 30°C 以上 150°C 以下之蠟為佳，且以石蠟、巴西棕櫚蠟、微晶狀蠟為更佳。

n) 自由基聚合抑聚劑

可列舉氫醌、甲基氫醌、第三丁基氫醌、氫醌甲醚、二-第三丁基-對-甲苯酚、第三丁基兒茶酚等所代表之多價苯酚化合物、和啡噻吡、和二苯基異癸基磷酸酯所代表之磷系化合物等。

又，本發明之密封劑中，被硬化劑或硬化劑中所分別使用之 a) 自由基聚合性樹脂為換算成聚苯乙烯之數平均分子量 $300 \sim 10000$ 之丙烯酸酯系樹脂，且，該丙烯酸酯系樹脂單體之比電阻值為被高純度化成 $10^7 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 之範圍為更佳。

密封劑之調製方法，於被硬化劑為配合 a) 自由基聚合性樹脂、e) 無機充填劑、f) 矽烷偶合劑及視需要之 g) 液狀橡膠、h) 橡膠狀微粒子，且於機械攪拌後使用陶瓷製三根輥等，混練至未觀察到來自固體原料之 $5 \mu\text{m}$ 以上粒子、較佳為未觀察到 $3 \mu\text{m}$ 以上之粒子為止。其次於室溫下，於該輥混練物中添加混合 b) 有機過氧化物則可調製。

又，硬化劑為配合前述 a) 自由基聚合性樹脂、c) 分解促進劑、e) 無機充填劑、f) 矽烷偶合劑、視需要之 g) 液狀橡膠、h) 橡膠狀微粒子，且於機械攪拌後使用陶瓷製三根輥等混練至未觀察到固體原料之最大 $5 \mu\text{m}$ 粒子，較佳為未

觀察到 $3\mu\text{m}$ 以上粒子為止則可調製。

調製時通常於室溫下進行，且即使於加溫時亦不會超過 40°C 。於 40°C 以下之熱經歷，則可確保密封劑之貯藏安定性及塗佈作業適性，故為佳。

密封劑之被硬化劑及硬化劑為分別放入可遮蔽光線且可密閉之塑膠製容器或給料器塗佈用注射筒中予以保存。貯藏溫度通常為 $-40^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $-20^{\circ}\text{C} \sim -10^{\circ}\text{C}$ 之範圍。若為 $-40^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 之範圍，則具有長期保存安定性，故為佳。低溫保存後之使用為於室溫下放置 2~3 小時，且於呈室溫附近溫度後供使用。

本發明之密封劑為令相對於被硬化劑及硬化劑 1 質量份以液晶 10 質量份接觸 24 小時後之液晶比電阻值變化率，於視原來的液晶比電阻值為 1 時，為 0.1~10 倍、較佳為 0.5~5 倍、更佳為 0.8~2 倍範圍內，則液晶非污染性優良，故為佳。

被硬化劑或硬化劑分別於 25°C 、E 型黏度值為 50 至 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 範圍內，且二液之黏度差為 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以內者最佳做為本發明之液晶顯示單元之製造方法中所使用的密封劑。

使用本發明之密封劑且根據本發明之液晶顯示單元之製造方法所得的液晶顯示單元，為較佳製造例如 M Schadt 和 W Helfrich 等人所提倡的 TN 型 (Twisted Nematic，扭轉向列型) 之液晶元件或 STN 型 (Super Twisted Nematic，超扭轉向列型) 之液晶元件、或、N A Clark 和 S T Lagerwall 所

提倡之強介電型液晶元件、或於各畫素設置薄膜電晶體(TFT)的液晶顯示元件等。

(實施例)

根據實施例及比較例詳細說明本發明，但並非限定於此。例中記載之%、份分別意指質量%、質量份。示出實施例、比較例所進行的評價試驗方法。

(塗覆作業性試驗)

將冰點下以下之聚乙烯製容器(包含給料器容器)中密封保存之二液型密封劑的被硬化劑及硬化劑分別取出，且歷2小時恢復至室溫25℃。使用變成25℃之液體，於給料器塗佈之情況為以塗佈線速度每秒50mm對玻璃基板拉出5根300mm的連續線，並由其塗佈形狀如下判定塗佈適性。

○:無密封裂開或滲出，為良好。

△:雖無密封裂開但稍微察見滲出。

x:由於發生拉絲或密封裂開故於塗佈適性上具有問題。

又，網版印刷時為如下判定其網版印刷適性。

○:無滲出和重複印刷不勻，為良好。

△:雖無重複印刷時的密封不勻，但稍微察見滲出。

x:發生印刷不勻或孔堵塞，或為不可印刷的情況。

(E型黏度特性差)

測定各例之被硬化劑及硬化劑之以E型黏度計於25℃下的黏度，並且算出被硬化劑和硬化劑的黏度差。

x:二液黏度差為100Pa·s以上之情況

△:二液黏度差為未滿100Pa·s、30Pa·s以上之情況

○:二液黏度差為 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、未滿 $30\text{Pa}\cdot\text{s}$

◎:二液黏度差為未滿 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$

(密封液之液晶比電阻值變化)

將各例之被硬化劑和硬化劑以質量比 1:1 混合調整之密封劑，以液晶:密封劑之質量比 1:10 封入褐色瓶中，並於室溫下接觸放置 2 小時後，測定液晶層液的比電阻值，測定相對於污染前之液晶比電阻值的變化率。

$\times(-)$:比電阻變化率為 10 倍以上之情況

$\times(+)$:比電阻變化率為未滿 0.1 倍之情況

$\triangle$:比電阻變化為 0.1 倍以上且未滿 0.9 倍或 2 倍以上且未滿 10 倍之情況

○:比電阻變化為 0.9 倍以上且未滿 2 倍之情況

(初期顯示品質)

對於各例所製造之液晶顯示單元，以放大鏡判定有無發生密封線路，並再於前側和背側兩者貼以偏光板，並由背側照射白色光並且觀察液晶顯示單元內之密封劑附近的色相，且判定密封劑的非滲出性。

◎:無密封線路發生，且於 $100\mu\text{m}$ 以內未察見發生顯示不勻。

○:雖未發生密封線路，但於單元周邊部之密封邊緣之距離 $300\mu\text{m}$ 以內稍微察見顯示不勻。

$\triangle$:雖發生密封線路，但於單元周邊部之密封邊緣之距離 $300\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 中稍微察見顯示不勻。

$\times$:具有密封線路。或，雖無密封線路但於密封邊緣 500

μm 以上察見顯示不勻及顯著發生顯示機能降低。

(顯示品質耐久性)

將各例之液晶顯示單元，於 65°C /RH 95%之環境氣體下分別放置 500 小時、1000 小時後取出，且於前側和背側兩者貼以偏光板，並由背側照射白色光且觀察液晶顯示單元內之密封劑附近的色相，且顯示品質耐久性之判定為以顯示不勻之大小如下進行。

◎：於 $200\mu\text{m}$ 以內未察見發生顯示不勻

○：於單元周邊部之密封邊緣之距離 $500\mu\text{m}$ 以內稍微察見顯示不勻

△：於單元周邊部之密封邊緣之距離 $500\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$ 稍微察見顯示不勻

×：於密封邊緣 $700\mu\text{m}$ 以上察見顯示不勻，且，顯著發生顯示機能降低

(使用原材料等)

a) 自由基聚合性樹脂

使用 A1)～A6)做為 a-1)丙烯酸酯系樹脂。

A1) 雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸酯：換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 545、且比電阻值為 $5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 之深具電絕緣特性的樹脂

A2) 含有橡膠狀微粒子之環氧二甲基丙烯酸酯(合成例 1)

A3) 含有橡膠狀微粒子之可撓性環氧二甲基丙烯酸酯(合成例 2)、

A4) 雙酚 A 型單環氧甲基丙烯酸酯(比較合成例 1)、

A5) PO 改質雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸酯:相對於雙酚 A 1 莫耳以環氧丙烷 6 莫耳之加成改質物再以表氯醇作用之改質雙酚 A 型液狀環氧樹脂 1 莫耳與甲基丙烯酸甲酯 2 莫耳之酯交換反應產物、且、水洗精製至萃取水之離子傳導度為 1mS/m 以下為止之換算成聚苯乙烯之數平均分子量 900、比電阻值為 $9 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 之富具電絕緣特性的樹脂

A6) 三羥甲基丙烷酯三丙烯酸:水洗精製至萃取水之離子傳導度為 1mS/m 以下為止之換算數平均分子量 250、且、比電阻值為 $2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 之富具電絕緣特性的樹脂

(合成例 1) 含有橡膠狀微粒子之環氧二甲基丙烯酸酯 (A2)

於具備攪拌機、導氣管、溫度計、冷卻管之 2000 毫升四口燒瓶中，加入做為二官能性環氧樹脂的 Epiclone 830S 500 克和 Adeca EP4000S 100 克、甲基丙烯酸 10 克、三乙醇胺 1 克、甲苯 50 克、一邊導入空氣一邊於 120°C 反應 1 小時，導入雙鍵。其次，加入丙烯酸丁酯 350 克、甲基丙烯酸縮水甘油酯 20 克、二乙烯苯 1 克、偶氮雙二甲基戊烯腈 1 克、及偶氮雙異丁烯腈 2 克並於反應系內一邊導入氮氣，一邊於 70°C 反應 3 小時並再於 90°C 反應 1 小時，取得做為 h) 橡膠微粒子之 $0.5 \mu\text{m}$ 微交聯型丙烯酸橡膠微粒子為均勻分散之含有橡膠狀微粒子的環氧樹脂組成物。其次將其 500 份裝入另外之具備攪拌機、導氣管、溫度計、冷卻管的 2000 毫升四口燒瓶中，並且追加事先含有啡噻吡 1000ppm 的甲基丙烯酸 120 克，一邊導入空氣一邊以 120

℃ 進行 18 小時加成反應。於該反應產物系內添加以離子交換法所得的超純水 100 克並且混合 10 分鐘後，靜置令二層分離且除去下層水之操作重複 3 次。於 80℃ 加溫下高真空下完成脫溶劑，取得 0.5 μ m 微交聯型丙烯酸橡膠微粒子為均勻分散之含有橡膠狀微粒子的環氧二甲基丙烯酸酯。

呈現連續相之環氧二甲基丙烯酸酯成分之換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 2200。又，比電阻值為 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 之富具電絕緣特性之物質。還有，橡膠分散粒徑為令該組成物之一部分，於光硬化觸媒存在下以低溫快速硬化，並以電子顯微鏡觀察此硬化物截面形態，且利用測定分散橡膠粒徑之方法進行測定。由裝入之單體量與殘存單體所算出之微交聯型丙烯酸橡膠微粒子含量為 29.5 質量 %。

又，前述環氧二甲基丙烯酸酯樹脂組成物硬化物，以 TBA(Torosinal Grade Analyzer)求出之微交聯型丙烯酸橡膠微粒子的軟化點溫度為表示 -42℃。

(合成例 2)

於具備攪拌機、導氣管、溫度計、冷卻管之 2000 毫升四口燒瓶中，加入做為二官能性可撓性環氧樹脂的 Adeca EP4023S 1000 克、甲基丙烯酸 9.4 克、三乙醇胺 0.4 克、甲苯 100 克、一邊導入空氣一邊於 120℃ 反應 1 小時，導入雙鍵。其次，加入丙烯酸 2-乙基己酯 520 克、甲基丙烯酸縮水甘油酯 12 克、二乙烯苯 4 克、偶氮雙二甲基戊烯腈 2 克、及偶氮雙異丁烯腈 2 克並於反應系內一邊導入氮氣，一邊於 70℃ 反應 3 小時並再於 90℃ 反應 1 小時，取得做為

h) 橡膠微粒子之 $0.8\ \mu\text{m}$ 微交聯型丙烯酸橡膠微粒子為均勻分散之含有橡膠狀微粒子的可撓性環氧樹脂組成物。其次將其 825 份裝入另外之具備攪拌機、導氣管、溫度計、冷卻管的 2000 毫升四口燒瓶中，並且追加事先含有氫醌 1000ppm 的甲基丙烯酸 63.5 克，一邊導入空氣一邊以 120°C 進行 15 小時加成反應。於該反應產物系內添加以離子交換法所得的超純水 100 克並且混合 10 分鐘後，靜置令二層分離且除去下層水之操作重複 3 次。於 80°C 加溫下高真空下脫溶劑，取得 $0.8\ \mu\text{m}$ 微交聯型丙烯酸橡膠微粒子為均勻分散之含有橡膠狀微粒子的可撓性環氧二甲基丙烯酸酯。

顯示含有橡膠狀微粒子之可撓性環氧二甲基丙烯酸酯之環氧二甲基丙烯酸酯部分之換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 4550。又，比電阻值為 $3 \times 10^9\ \Omega \cdot \text{cm}$ 之富具電絕緣特性之物質。還有，橡膠分散粒徑為令該組成物之一部分，於光硬化觸媒存在下以低溫快速硬化，並以電子顯微鏡觀察此硬化物截面形態之方法進行測定。由裝入之單體量和殘存單體所算出之微交聯型丙烯酸橡膠微粒子含量為 32.2 質量 %。

又，前述環氧二甲基丙烯酸酯樹脂組成物硬化體，以 TBA 所求出之微交聯型丙烯酸橡膠微粒子的軟化點溫度為表示 -51°C 。

(比較合成例 1) 環氧單甲基丙烯酸酯 (A4)

於具備攪拌機、導氣管、溫度計、冷卻管之 500 毫升四口燒瓶中，將雙酚 A 型環氧樹脂、Epiclone EXA 850 CRP[大

日本油墨化學工業(股)製]200克、甲基丙烯酸:50克、三乙醇胺:0.2克、甲苯100克混合，並於吹入乾燥空氣下，於110℃下加熱攪拌5小時後，冷卻至室溫為止。於該反應產物系內添加甲苯900克和純水100克且混合10分鐘後，靜置令二層分離且除去下層水之操作重複3次。於80℃加溫下高真空下完成脫溶劑，取得平均1分子中導入1個甲基丙烯酸酯基的環氧單甲基丙烯酸酯。此環氧單甲基丙烯酸酯之換算成聚苯乙烯之數平均分子量為460。又，比電阻值為 $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 之富具電絕緣特性之物質。

a-2) 烯丙基系樹脂

準備以下之樹脂做為烯丙基系樹脂。

做為多價碳酸烯丙酯之換算數平均分子量為320且比電阻值為 $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 之三甘醇碳酸二烯丙酯。

做為多價酞酸烯丙酯化合物之換算數平均分子量為245、且、比電阻值為 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 之酞酸二烯丙酯、

做為多價烯丙醚之換算數平均分子量為257且比電阻值為 $4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 之季戊四醇三烯丙醚

b) 有機過氧化物

三井化學製之氫過氧化枯烯

c) 分解促進劑

試藥之二甲基硫脲、四甲基硫脲、二丁基硫脲、苯甲醯硫脲、乙醯硫脲、仲乙基硫脲、二仲乙基硫脲及硫醇基苯並咪唑啉

d) 多價硫醇基化合物

以相同容積之純水洗淨 3 回後真空乾燥，且萃取水之離子傳導度為 0.5mS/m 以下為止之精製的季戊四醇四(3-硫醇基丙酸酯)

e) 無機充填劑

分別準備無定形矽石之信越化學製品-商品名「MU-120」(以電子顯微鏡觀察法所求出之一級平均粒徑大小 $0.07\mu\text{m}$)、無定形氧化鋁之 d^{50} 為 $0.2\mu\text{m}$ 、且、使用做為 f) 矽烷偶合劑之 γ -甲基丙烯醯丙基三甲氧基矽烷(6 質量%/(無定型氧化鋁+f)矽烷偶合劑))予以乾式表面處理所形成的高純度氧化鋁粉[簡稱；AL-2]。

f) 矽烷偶合劑

使用 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷(日本 Unica 公司製品-商品名 Y-9030)。

(實施例 1)

將做為 a) 自由基聚合性樹脂之環氧二甲基丙烯酸酯(A1)60 份、PO 改質雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸酯(A5)40 份、做為 e) 無機充填劑之鈦白 1 份和無定形矽石 MU-120 之 2 份及無定形氧化鋁 AL-2 之 50 份、做為 f) 矽烷偶合劑之 Y-9030 之 2 份，一併以道爾吞混合器予以預混合，其次以陶瓷製之三根輥混練至未檢測出固體原料之 $3\mu\text{m}$ 以上粒子為止之後，相對於此 100 質量份，將做為 b) 有機過氧化物之氫過氧化枯烯 5 份添加並攪拌，且最終進行真空脫泡處理，取得被硬化劑。

另一方面，將做為 a) 自由基聚合性樹脂之環氧二甲基丙

烯酸酯 (A1)60 份、PO 改質雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸酯 (A5)40 份、做爲 e)無機充填劑之鈦白 1 份和無定形矽石 MU-120 之 2 份及無定形氧化鋁 AL-2 之 50 份、做爲 f)矽烷偶合劑之 Y-9030 之 2 份及做爲 c)分解促進劑之四甲基硫脲 9 份所構成之組成物，以道爾吞混合器予以預聚合。其次以陶瓷製之三根輥混練至未檢測出固體原料之 $3\mu\text{m}$ 以上粒子爲止，並將該混練物進行真空脫泡處理，取得硬化劑。

被硬化劑爲由 a)成分 61.44 質量%、b)成分 4.77 質量%、e)成分 32.56 質量%及 f)成分 1.23 質量%所構成。

又，硬化劑爲由 a)成分 60.98 質量%、c)成分 5.49 質量%、e)成分 32.31 質量%及 f)成分 1.22 質量%所構成。

所調整之被硬化劑和硬化劑的各別塗佈作業性試驗結果及 E 型黏度特性差、對於 Tiso 製 RC4087 液晶之液晶比電阻值變化特性示於表 1。

其次，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡並且安裝至給料器塗佈機 (Shot Master:武藏 Engineering 製)。

其次，將裝配透明電極、定向膜及黑色矩陣且前處理完畢之玻璃製基板二枚組安裝三組，將前面基板的密封部予以遮蔽，並且噴霧賦與空隙劑之 $4.5\mu\text{m}$ 正球狀矽粉，於 120°C 熱處理 30 分鐘。

其次，對背側基板之密封部以被硬化劑、對前側配對基

板之密封部以硬化劑，分別以 $0.25\text{ mm} + 0.02\text{ mm}$ 寬度且以無裂縫之長條狀進行線描畫。

其次，以背側基板為下、前側基板為上，並於背側基板之密封框內之中央附近，滴下計算單元容積理論量之 Tiso 公司製 RC4087 液晶 2 滴後，脫氣，且於其真空度到達 50 Pa 以下之後，將配對基板以 10 秒鐘慢慢貼合，封入液晶。其後，歷 5 秒鐘加壓成空隙寬度為 $4.5\text{ }\mu\text{ m}$ 為止，並就其原樣放置 10 分鐘，令成對的基板予以假接黏。開壓時密封寬度為約 1 mm 寬，其中 0.8 mm 寬之內側密封部位為位於黑色矩陣所遮蔽的狀態下。於室溫下硬化熟化 2~4 小時，製造玻璃製之液晶顯示單元 (W1) 三組。判知於此全部單元中並無發生密封線路和密封流動，且亦未發生液晶漏出。

所得之 W1 單元所相對之初期顯示品質及顯示品質耐久性試驗結果示於表 1。

又，於液晶顯示單元之製造中，除了於背側基板之密封部以被硬化劑、前側基板之密封部以硬化劑，分別以無裂縫之長條狀，以 450 篩孔之網版於網版印刷條件下，予以線描畫以外，同前述處理所製造之玻璃製液晶顯示單元 (W1-2) 為皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏出。又，W1-2 之塗覆時的顯示品質為 ◎。

(實施例 2)

除了以做為 a) 自由基聚合性樹脂之含有橡膠狀微粒子之環氧二甲基丙烯酸酯 (A2) 70 份及 PO 改質雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸酯 (A5) 30 份以外，同實施例 1 處理，分別取得

被硬化劑和硬化劑。被硬化劑和硬化劑各別的塗佈作業性試驗結果及 E 型黏度特性差，對於 Tiso 製之 RC4087 液晶的液晶比電阻值變化特性示於表 1。

被硬化劑為由 a)成分 48.78 質量%、b)成分 4.77 質量%、e)成分 32.56 質量%、f)成分 1.23 質量%及 h)成分 12.66 質量%所構成。

又，硬化劑為由 a)成分 48.39 質量%、c)成分 5.49 質量%、e)成分 32.31 質量%、f)成分 1.22 質量%及 h)成分 12.59 質量%所構成。

又，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡並且安裝至給料器塗佈機後，同實施例 1 之記載進行液晶顯示單元的製造，並且製造三組玻璃製的液晶顯示單元(W2)。皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏出，所得之 W2 單元所相對之初期顯示品質及顯示品質耐久性試驗結果示於表 1。

(實施例 3)

除了以做為 a)自由基聚合性樹脂之環氧二甲基丙烯酸酯(A1)50 份和含有橡膠狀微粒子之可撓性環氧二甲基丙烯酸酯(A3)50 份以外，同實施例 1 處理，分別取得被硬化劑和硬化劑。被硬化劑和硬化劑各別的塗佈作業性試驗結果及 E 型黏度特性差、對於 Tiso 製之 RC4087 液晶的液晶比電阻值變化特性示於表 1。

被硬化劑為由 a)成分 51.55 質量%、b)成分 4.77 質量%、

e)成分 32.56 質量 %、f)成分 1.23 質量 %及 h)成分 9.87 質量 %所構成。

又，硬化劑為由 a)成分 51.16 質量 %、c)成分 5.49 質量 %、e)成分 32.31 質量 %、f)成分 1.22 質量 %及 h)成分 9.82 質量 %所構成。

又，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡並且安裝至給料器塗佈機後，以 Tiso 製 TFT 元件用三伏特驅動型液晶代替實施例 1 所用之 Tiso 製 RC4087 液晶以外，同實施例 1 進行液晶顯示單元的製造，並且製造三組液晶顯示單元(W3)。皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏示。所得之 W3 單元所相對之初期顯示品質及顯示品質耐久性試驗結果示於表 1。

(實施例 4)

除了以做為 a)自由基聚合性樹脂之環氧二甲基丙烯酸酯(A1)40 份、含有橡膠狀微粒子之可撓性環氧二甲基丙烯酸酯(A3)50 份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(A6)5 份、做為難揮發性自由基聚合性單體之甲基丙烯酸 2-羥丙酯(試藥、特級)7 份及甲基丙烯酸(試藥、特級)3 份以外，同實施例 1 處理，分別取得被硬化劑和硬化劑。被硬化劑和硬化劑各別的塗佈作業性試驗結果及 20℃E 型黏度特性差、對於 Tiso 製之 RC4087 液晶的液晶比電阻值變化特性示於表 1。

該被硬化劑為由含有難揮發性自由基聚合性單體之 a)成

分 51.54 質量 %、b)成分 4.77 質量 %、e)成分 32.56 質量 %、f)成分 1.23 質量 %及 h)成分 9.9 質量 %所構成。

硬化劑為由含有難揮發性自由基聚合性單體之 a)成分 51.16 質量 %、c)成分 5.49 質量 %、e)成分 32.31 質量 %、f)成分 1.22 質量 %及 h)成分 9.82 質量 %所構成。

又，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡並且安裝至給料器塗佈機後，同實施例 1 記載製造三組液晶顯示單元(W4)。皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏出。所得之 W4 單元所相對之初期顯示品質及顯示品質耐久性試驗結果示於表 1。

(實施例 5)

將做為 a)自由基聚合性樹脂之環氧二甲基丙烯酸酯(A1)50 份、PO 改質雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸(A5)30 份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(A6)5 份、做為難揮發性自由基聚合性單體之丙烯酸-2-羥乙酯(試藥、特級)7 份、及甲基丙烯酸 3 份(試藥、特級)、做為 h)及 I)之 Core-Shell 型微粒子之日本 Zeon 公司製品 F-351(核心部為 h)橡膠狀微粒子成分，且，殼部為由 l)高軟化點丙烯酸微粒子所佔據，核心相:殼相之重量比為由 1:1 所構成)10 份、做為無機充填劑之鈦白 1 份、無定形矽石 MU-120 之 2 份及無定形氧化鋁 AL-2 之 50 份、及、做為 f)矽烷偶合劑 Y-9030 之 2 份一併以道爾吞混合器予以預混合。

其次，以陶瓷製之三根輥混練至未檢測出固體原料之 3

μm 以上粒子爲止，並相對於此 100 質量份，將做爲 (b) 有機過氧化物之氫過氧化枯烯 5 份並攪拌，且最終進行真空脫泡處理，取得被硬化劑。

又，將做爲 a) 自由基聚合性樹脂之二甲基丙烯酸環氧酯 (A1) 50 份、PO 改質雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸酯 (A5) 30 份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (A6) 5 份、做爲難揮發性自由基聚合性單體之丙烯酸 2-羥乙酯 (試藥、特級) 7 份及甲基丙烯酸 3 份 (試藥、特級)、做爲 h) 及 i) 之前述 Core-Shell 型微粒子之日本 Zeon 公司製品 F-351 之 10 份、做爲 e) 無機充填劑之鈦白 1 份、無定形矽石 MU-120 之 2 份及無定形氧化鋁 AL-2 之 50 份、做爲 f) 矽烷偶合劑 Y-9030 之 2 份及做爲 c) 分解促進劑之四甲基硫脲 9 份所構成之組成物，以道爾吞混合器予以預混合，其次以陶瓷製三根輥混練至未檢測出固體原料之 $3\mu\text{m}$ 以上粒子爲止，並將該混練物予以真空脫泡處理取得硬化劑。

被硬化劑和硬化劑各別的塗佈作業性試驗結果及 20°C E 型黏度特性差、對於 Tiso 製之 RC4087 液晶的液晶比電阻值變化特性示於表 1。

還有，該被硬化劑爲由含有難揮發性自由基聚合性單體之 a) 成分 55.30 質量%、b) 成分 4.77 質量%、e) 成分 32.56 質量%、f) 成分 1.23 質量%、h) 成分 3.07 質量% 及 i) 高軟化點丙烯酸微粒子 3.07 質量% 所構成。硬化劑爲由含有難揮發性自由基聚合性單體之 a) 成分 54.88 質量%、c) 成分 5.49 質量%、e) 成分 32.31 質量%、f) 成分 1.22 質量%、h) 成分

3.05 質量 % 及 1) 高軟化點丙烯酸微粒子 3.05 質量 % 所構成。

又，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡並且安裝至給料器塗佈機後，同實施例 1 製造三組液晶顯示單元 (W5)。皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏出。

所得之 W5 單元所相對之初期顯示品質及顯示品質耐久性試驗結果示於表 1。

(實施例 6)

除了以做為 c) 分解促進劑之二甲基硫脲 1 份、二丁基硫脲 1 份、乙醯硫脲 1 份及苯甲醯硫脲 6 份以外，同實施例 2 處理，分別取得丙烯酸酯系之二液型硬化劑和被硬化劑。

又，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡並且安裝至給料器塗佈機後，同實施例 1 記載之方法製造三組液晶顯示單元 (W6)。皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏出。所得之 W6 單元所相對之初期顯示品質及顯示品質耐久性試驗結果示於表 1。

(實施例 7)

除了以做為 c) 分解促進劑之仲乙基硫脲 2 份和二仲乙基硫脲 2 份及硫醇基苯並咪唑 5 份以外，同實施例 2 處理分別取得被硬化劑和硬化劑。

被硬化劑和硬化劑各別的塗佈作業性試驗結果及 20℃ E

型黏度特性差，對於 Tiso 製之 RC4087 液晶之液晶比電阻值變化特性示於表 2。

又，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡並且安裝至給料器塗佈機後，同實施例 1 記載之方法製造三組液晶顯示單元(W7)。皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏出。所得之 W7 單元所相對之顯示品質及信賴性試驗後之顯示品質結果示於表 2。

(實施例 8)

將做為 a-2) 烯丙基樹脂之三甘醇碳酸二烯丙酯(A2)60 份、季戊四醇三烯丙醚 5 份、酞酸二烯丙酯 5 份、做為 d) 多價硫醇化合物之季戊四醇四(3-甲硫醇基丙烯酸酯)30 份、做為 e) 無機充填劑之無定形矽石 MU-120 之 10 份及球狀矽石 SO-E1-6 之 88 份、且、做為 f) 矽烷偶合劑 Y-9030 之 2 份，一併以道爾吞混合器予以預混合，其次以陶瓷製三根輥混練至未檢測出固體原料之 $3\mu\text{m}$ 以上粒子為止。相對於此 100 質量份，將做為 c) 分解促進劑之四甲基硫脲 15 份以道爾吞混合器予以預混合後，以陶瓷製三根輥混練至未檢測出固體原料之 $3\mu\text{m}$ 以上粒子為止，進行真空脫泡處理，取得硬化劑。

被硬化劑為由烯丙基系樹脂和多價硫醇化合物合計表示之 a) 自由基聚合性樹脂 45.46 質量%、b) 有機過氧化物含量 9.09 質量%、e) 無機充填劑 44.55 質量%、f) 矽烷偶合劑

0.9 質量 % 所構成。

該硬化劑為由烯丙基系樹脂和多價硫醇化合物合計表示之 a) 成分 43.48 質量 %、c) 成分 13.04 質量 %、e) 成分 42.61 質量 % 及 f) 成分 0.87 質量 % 所構成。

以烯丙基系樹脂做為基底樹脂之二液型密封劑之被硬化劑和硬化劑各別的塗佈作業性試驗結果及 E 型黏度特性差、或對於 Tiso 製之 RC4087 液晶的液晶比電阻值變化特性示於表 2。

又，將被硬化劑和硬化劑分別以 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器中，令注射器內容物再度脫泡 (Shot Master: 武藏 Engineering 製) 給料器塗佈機後，以同尺寸之帝人公司製之聚碳酸酯基板做為基質之塑膠製基板代替玻璃基板，且，令出現空隙之一次固定化時間為 60 分鐘以外，同實施例 1 製造三組液晶顯示單元 (W8)。皆無發生密封線路和密封流出，且亦完全未觀察到液晶漏出。所得之 W8 單元所相對之初期顯示品質及顯示品質耐久性試驗結果示於表 2。

(比較例 1)

將雙酚 F 型液狀環氧樹脂 30 份、a) 自由基聚合性樹脂之環氧單甲基丙烯酸酯 (A4) 70 份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (A6) 28 份、做為 e) 無機充填劑之無定形矽石 MU-120 之 5 份及由積分曲線所求出之 d^{50} 平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 之滑石 45 份、做為 f) 矽烷偶合劑之日本 Unica 公司製品：商品名 Y-9030 之 2 份、及、做為環氧硬化劑之 2-苯基-4-甲基咪

啞 1 份，一併以道爾吞混合器予以預混合。其次，以陶瓷製之三根輥混練至未檢測出固體原料之 $3\mu\text{m}$ 以上粒子為止後，對此 100 質量份添加光引發劑 1-羥基環己基苯基酮 2 份並攪拌，且最終進行真空脫泡處理，取得一液性之兼具光硬化性和熱硬化性之一液型的密封劑。

其次，爲了供於給料器塗佈，乃將一液型密封劑各 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器，並且安裝至 Shot Master:武藏 Engineering 製給料器塗佈機。其後，準備三組配置透明電極和定向膜和黑色矩陣且完成必要之前處理之玻璃製液晶顯示元件用之對向的 1 吋大小之二枚組前處理完畢且乾淨的玻璃基板，且於其中之前板用之基板面上，遮蔽密封部位，並且噴霧賦與空隙劑之 $4.5\mu\text{m}$ 正球狀矽石粉做爲事先的前處理，並且於 120°C 熱處理 30 分鐘實施前面基板面之處理。

其次，對基底基板之背側基板的密封部，將一液型密封劑以無裂縫之長條狀分別以未硬化之密封劑線寬 $0.3\text{mm}\pm 0.02\text{mm}$ 寬度下進行線描畫。

其次，以背側基板爲下，前面側基板爲止，於背側基板面之密封框內中央附近將計算單元容積理論量之 Tiso 公司製 RC4087 液晶滴下 2 滴後，脫氣，於真空度到達 10Pa 後，將此配對基板歷 10 秒鐘慢慢貼合封入液晶。其後歷 5 秒鐘加壓至令空隙寬度爲 $4.5\mu\text{m}$ 爲止，且密封寬度爲約 1mm 寬。其內之 0.75mm 寬爲被黑色矩陣所遮蔽的狀態。以高壓水銀燈將紫外線以積算照射量 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 進行照

射，且於開壓後立即以 120°C 加以熱硬化 90 分鐘，製造三組比較例用之液晶顯示單元(X1)。其結果，三個單元全於密封硬化部位 $1\sim 3\text{mm}$ 寬之範圍下發生液晶定位紊亂，且三個單元中之 1 個單元觀察到由黑色矩陣所圍住之左邊邊緣部位漏出液晶。所得之 X1 所相對之初期顯示品質特性結果、顯示品質耐久性試驗結果為記載於表 2。

還有，前述液晶定位紊亂之現象雖於照射紫外線之光硬化步驟完成後並未察見，但於 120°C 下之 90 分鐘加熱硬化步驟時發生，強烈暗示於 120°C 加熱時，因為未硬化密封劑成分而令封入之液晶顯著被污染。

又，新觀察到各別進行以高壓水銀燈將紫外線僅以積算照射量 $5\sim 8\text{J}/\text{cm}^2$ 照射之光硬化方式所得之三個單元的顯示品質，於 60°C 放置 24 小時後及 45°C RH95%相對濕度環境下放置 24 小時後發現定位顯示不良的區域(由密封端開始 $1\sim 5\text{mm}$ 之距離)，又，密封剪切強度為併用加熱硬化所得之剪切強度之 $5\sim 7\%$ 左右的到達強度，僅取得缺乏實用性的液晶顯示單位。

比較例 2

將 a) 自由基聚合性樹脂之環氧單甲基丙烯酸酯(A4)70 份、PO 改質雙酚 A 型環氧二甲基丙烯酸酯(A5)28 份、做為 e) 無機充填劑之無定形矽石 MU-120 之 5 份及由積分曲線所求出之 d^{50} 平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 之滑石 45 份、做為 f) 矽烷偶合劑之日本 Unica 公司製品:商品名 Y-9030 之 2 份，一併以道爾吞混合器予以預混合。其次，以陶瓷製之三根

輾混練至未檢測出固體原料之 $3\mu\text{m}$ 以上粒子為止後，對此 100 質量份添加光引發劑 1-羥基環己基苯基酮 2 份並攪拌，且最終進行真空脫泡處理，取得一液性之光硬化性和一液型的密封劑。

其次，爲了供於給料器塗佈，乃將一液型密封劑各 10 毫升充填至 20 毫升容量之不透明聚乙烯製圓筒型注射器，並且安裝至 Shot Master:武藏 Engineering 製給料器塗佈機。其後，準備三組配置透明電極和定向膜和黑色矩陣且完成必要之前處理之玻璃製液晶顯示元件用之對向的 1 吋大小之二枚組前處理完畢且乾淨的玻璃基板，且於其中之前板用之基板面上，遮蔽密封部位，並且噴霧賦與空隙劑之 $4.5\mu\text{m}$ 正球狀矽石粉做爲事先的前處理，並且於 120°C 熱處理 30 分鐘實施前面基板面之處理。

其次，對背側基板面的接合密封部，將一液型密封劑以無裂縫之長條狀以未硬化之密封劑線寬 $0.3\text{mm} \pm 0.02\text{mm}$ 寬度下分別進行線描畫。

其次，以背側基板爲下，前面側基板爲止，於背側基板面之密封框內中央附近將計算單元容積理論量之 Tiso 公司製 RC4087 液晶滴下後，脫氣，於真空度到達 10Pa 後，將此配對基板歷 10 秒鐘慢慢貼合封入液晶。其後歷 5 秒鐘加壓至令空隙寬度爲 $4.5\mu\text{m}$ 爲止，且密封寬度爲約 1mm 寬。其內之 0.75mm 寬爲被黑色矩陣所遮蔽的狀態。以高壓水銀燈將紫外線以積算照射量 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 進行照射，且於開壓後，以 100°C 予以加熱熟化 60 分鐘，製造三組比較

例用之液晶顯示單元(X2)。其結果，三個單元全部發生密封流出和密封線路，特別於透明電極下方和黑色矩陣下方附近觀察到液晶漏出。所得之 X2 所相對之初期顯示品質特性為記載於表 2，但並未供於顯示品質耐久性試驗。

表 1

例 番 號	實 施 例						
	1	2	3	4	5	6	6
塗佈作業性試驗結果	○	○	○	○	○	○	○
25℃ E 型黏度特性差	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
液晶比電阻變化特性	○	○	○	○	○	○	○
液晶顯示單元編號	W 1	W 1 - 2	W 3	W 4	W 5	W 6	W 6
初期顯示品質	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密封線路之有無	無	無	無	無	無	無	無
密封流出之有無	無	無	無	無	無	無	無
液晶漏出之有無	無	無	無	無	無	無	無
顯示品質耐久性試驗結果							
500 小時後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1000 小時後	○	○	○	○	○	○	○

表 2

例 番 號	實 施 例	實 施 例	比 較 例	
	7	8	1	2
塗佈作業性試驗結果	○	○	○	○
25℃ E 型黏度特性差	◎	◎	—	—
液晶比電阻變化特性	○	○	○	○
液晶顯示單元編號	W 7	W 8	X 1	X 2
初期顯示品質	◎	○	×	△
密封線路之有無	無	無	無	有
密封流出之有無	無	無	無	有
液晶漏出之有無	無	無	無	有
顯示品質耐久性試驗結果				
500 小時後	◎	○	×	不可
1000 小時後	○	△	×	供試

比較例 1 為使用根據特開平 5-295087 號公報或特開平 9-57591 號公報等所調製之兼具光硬化性和熱硬化性之一

液型密封劑之液晶滴下密封方式的製造比較例。僅光硬化下，則僅取得缺乏實用性的液晶顯示單元。又，即使併用光和加熱之硬化，亦推測因遮光部之硬化性不足而缺乏初期顯示品質及其顯示品質耐久性。

又，比較例 2 為使用光硬化性之一液型密封劑之先前型之液晶滴下密封方式的製造比較例，即使以大量之紫外線照射實施硬化，亦未達到令遮光部下的密封劑硬化，且多發生封入的液晶漏出。

另一方面，若根據本案之液晶顯示單元的製造方法(實施例 1~7)，則無關於遮光部之有無，可製造均質且深具高顯示品質及耐久性的液晶顯示單元。又，更且，由本發明之被硬化劑和硬化劑所構成的密封劑不會令液晶污染，且於貼合基板為止可實質上不進行硬化，並且可於室溫下以短時間硬化。

(產業上之可利用性)

以本案之液晶顯示單元之製造方法所製造的液晶顯示單元為均質且深具高顯示品質及耐久性。本發明之密封劑為不必要光照射和超過 100℃ 之高溫下長時間加熱硬化，可以最大限度迴避液晶的熱惡化和光分解惡化。

根據使用本發明密封劑之液晶顯示單元的製造方法，則可以良好再現性製造大型且優良性能的液晶顯示單元。

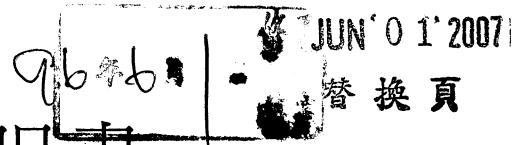
陸、(一)、本案指定代表圖爲：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92101855 ※IPC 分類： G02F 1/1339

※ 申請日期： 92.01.28

109J 133/08

壹、發明名稱

(中文) 液晶顯示單元之製造方法及液晶顯示單元用室溫硬化型密封劑

(英文) METHOD FOR PRODUCING LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL AND ROOM TEMPERATURE-CURING TYPE SEALING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY CELL

貳、發明人(共 1 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 北村正

(英文) KITAMURA Tadashi

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社內

(英文) c/o Mitsui Chemicals, Inc., 580-32, Nagaura, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) Japanese

參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 三井化學股份有限公司

(英文) mitsui chemicals inc. (三井化学株式会社)

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都千代田區霞が關三丁目 2 番 5 號

(英文) 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

代表人：(中文) 中西宏幸

(英文) Hiroyuki NAKANISHI

95年7月24日修(更)正替換頁

肆、中文發明摘要

本發明系關於由至少一枚液晶顯示單元基板之密封部塗布密封劑之步驟、及對基板滴下液晶之步驟、其次於真空下將基板貼合之步驟所構成之液晶顯示單元之製造方法中，使用被硬化劑和硬化劑所構成的密封劑且令被硬化劑和硬化劑不會分別混合地塗布密封部，其次，於常溫真空下將基板貼合且令密封劑硬化之液晶顯示單元之製造方法。

關於被硬化劑為由自由基聚合性樹脂及有機過氧化物所構成，及，硬化劑為由自由基聚合性樹脂及分解促進劑所構成的液晶顯示單元用密封劑。

伍、英文發明摘要

A method for producing a liquid crystal display cell wherein a sealing agent is applied on a sealing portion of at least one liquid display cell substrate, a liquid crystal is dropped on the substrate, and then substrates are laminated under vacuum, which comprises using a sealing agent comprising a material to be cured and a curing agent, applying the material to be cured and the curing material separately on the sealing portions of substrates, and then laminating the substrates under vacuum at an ordinary temperature; and a sealing agent for a liquid crystal display cell wherein the above material to be cured comprises a radically polymerizable resin and an organic peroxide, and the above curing material comprises a radically polymerizable resin and a decomposition accelerating agent.

拾、申請專利範圍

1.一種液晶顯示單元之製造方法，係由至少一枚液晶顯示單元基板之密封部塗布密封劑之步驟、及對基板滴下液晶之步驟、其次於真空下將基板貼合之步驟所構成者，其特徵為，使用由被硬化劑和硬化劑所構成之自由基硬化型之 2 液型密封劑，令被硬化劑和硬化劑以不會混合之方式，分別將被硬化劑塗布於一邊基板的密封部，將硬化劑塗布於另一邊基板的密封部，其次，於常溫真空下將基板貼合，且令密封劑在室溫下進行硬化。

2.一種液晶顯示單元用室溫硬化型密封劑，其為自由基硬化型之 2 液型，其中，被硬化劑為由：a)作為自由基聚合性樹脂之換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 300~10000 之自由基聚合性樹脂 30~94.4 質量%；及 10 小時半衰期溫度最低為至少 120℃ 以上之 b)有機過氧化物 0.5~10 質量%所構成，硬化劑為由：a)作為自由基聚合性樹脂之換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 300~10000 之自由基聚合性樹脂 30~94.4 質量%；及從硫脲衍生物、硫醇基苯并咪唑啉、過渡金屬有機錯合物、胺化合物、磷酸酯和/或亞磷酸酯化合物、L-抗壞血酸、甲苯胺衍生物、苯胺衍生物等中選出一種或二種以上之 c)分解促進劑 0.5~10 質量%所構成。

3.如申請專利範圍第 2 項之液晶顯示單元用室溫硬化型密封劑，其中，被硬化劑及硬化劑係針對全重量而分別獨立地進一步配合有 e)無機充填劑 5~50 質量%及 f)矽烷偶

合劑 0.1～5 質量 % 者，且使用硬化劑：被硬化劑之質量比為 (3:1) 至 (1:3) 之範圍內。

4. 如申請專利範圍第 2 項之液晶顯示單元用室溫硬化型密封劑，其中，a) 自由基聚合性樹脂為換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 300～10000 之丙烯酸酯系樹脂。

5. 如申請專利範圍第 2 項之液晶顯示單元用室溫硬化型密封劑，其中，a) 自由基聚合性樹脂為換算成聚苯乙烯之數平均分子量為 300～10000 之烯丙基樹脂及 d) 多價硫醇化合物。

6. 如申請專利範圍第 2 項之液晶顯示單元用室溫硬化型密封劑，其中，被硬化劑及硬化劑為再分別獨立相對於全重量，配合 g) 液狀橡膠和 / 或 h) 橡膠狀微粒子 5～25 重量 % 的被硬化劑及硬化劑。