

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5751908号
(P5751908)

(45) 発行日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)

(24) 登録日 平成27年5月29日 (2015. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 F 1/1339 (2006. 01)

G O 2 F 1/1339 5 O 5

G O 2 F 1/1341 (2006. 01)

G O 2 F 1/1341

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2011-93078 (P2011-93078)
 (22) 出願日 平成23年4月19日 (2011. 4. 19)
 (65) 公開番号 特開2012-226082 (P2012-226082A)
 (43) 公開日 平成24年11月15日 (2012. 11. 15)
 審査請求日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 伊 一男
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
 工業株式会社内

審査官 磯野 光司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶滴下工法用シール剤、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】

硬化性樹脂、及び、熱硬化剤を含有する液晶滴下工法用シール剤であって、
 前記熱硬化剤は、25 で液状であるアミンアダクト体である
 ことを特徴とする液晶滴下工法用シール剤。

【請求項 2】

熱硬化剤は、E型粘度計を用いて25、1rpmの条件で測定した粘度が1500～4
 000mPa・sであ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。

【請求項 3】

アミンアダクト体は、アミン価が100～500KOHmg/gであることを特徴とする
 請求項1又は2記載の液晶滴下工法用シール剤。

10

【請求項 4】

光及び/又は熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤を含有することを特徴とす
 る請求項1、2又は3記載の液晶滴下工法用シール剤。

【請求項 5】

請求項1、2、3又は4記載の液晶滴下工法用シール剤と、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 6】

請求項1、2、3若しくは4記載の液晶滴下工法用シール剤及び/又は請求項5記載の上
 下導通材料を用いて製造されることを特徴とする液晶表示素子。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板間のギャップムラの発生を抑制することができる液晶滴下工法用シール剤に関する。また、本発明は、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、液晶表示セル等の液晶表示素子の製造方法は、タクトタイム短縮、使用液晶量の最適化といった観点から、従来の真空注入方式から、例えば、特許文献1、特許文献2に開示されているような光硬化性樹脂、光重合開始剤、熱硬化性樹脂、及び、熱硬化剤を含有する光、熱併用硬化型のシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶滴下方式にかわりつつある。

10

【0003】

光、熱併用硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた滴下工法では、まず、2枚の電極付き基板の一方にシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を基板の枠内に滴下し、真空下で他方の基板を重ね合わせ、シール部に光を照射して（メタ）アクリル樹脂等の光硬化性の樹脂の硬化を行う（仮硬化工程）。その後、加熱してエポキシ樹脂等の熱硬化性の樹脂の硬化を行い、液晶表示パネルを作製する。

20

【0004】

滴下工法に用いられるシール剤には、通常、熱硬化性の樹脂の硬化させるために熱硬化剤が用いられる。従来、熱硬化剤としては、シール剤のポットライフを長くして保存安定性を向上させるために、常温固形のものを用いることが必須となっていた。

近年、液晶表示素子は薄型化が進んでおり、このような液晶表示素子では特に厳密な寸法精度を要求され、基板間における僅かなギャップムラも表示不良の原因となる。

しかしながら、常温固形の熱硬化剤を配合した液晶滴下工法用シール剤を用いた場合、該熱硬化剤を原因とするギャップムラが発生することがあった。

【先行技術文献】**【特許文献】**

30

【0005】

【特許文献1】特開2001-133794号公報

【特許文献2】国際公開第02/092718号パンフレット

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、基板間のギャップムラの発生を抑制することができる液晶滴下工法用シール剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び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】

40

【0007】

本発明は、硬化性樹脂、及び、熱硬化剤を含有する液晶滴下工法用シール剤であって、上記熱硬化剤は、25℃で液状である液晶滴下工法用シール剤である。

以下に本発明を詳述する。

【0008】

基板間のギャップムラの発生を抑制するため、常温固形の熱硬化剤固体硬化剤を粉砕することとも考えられるが、ギャップムラの発生を抑制できる程度（2μm以下）まで粉砕することは困難である。また、粉砕しても粒度分布が大きくなり粒子径の大きいものを除くことは困難である。

そこで本発明者らは、従来用いられていた常温固形の熱硬化剤の代わりに、25℃で液状

50

である熱硬化剤を用いることにより、基板間のギャップムラの発生を抑制することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

本発明の液晶滴下工法用シール剤は、25 で液状である熱硬化剤（以下、液状熱硬化剤ともいう）を含有する。

上記液状熱硬化剤を含有することにより、本発明の液晶滴下工法用シール剤は、基板間のギャップムラの発生を抑制することができる。

【0010】

上記液状熱硬化剤は特に限定されず、例えば、アミン系熱硬化剤、酸無水物系熱硬化剤、イミダゾール系熱硬化剤、フェノール系硬化剤等が挙げられる。なかでも、アミン系熱硬化剤であることが好ましく、得られるシール剤が特に保存安定性に優れるものとなることから、25 で液状であるアミンアダクト体であることがより好ましい。

10

【0011】

上記アミン系熱硬化剤は特に限定されず、例えば、m-キシリレンジアミン、エチレンジアミン、イソフォロンジアミン、N-メチルエタノールアミンと尿素を反応させて得られる化合物、N-メチルエタノールアミンと尿素とイソシアナート化合物とを反応させて得られる化合物等が挙げられる。

【0012】

上記アミン系熱硬化剤のアミン価は特に限定されないが、好ましい下限は100 KOHmg/g、好ましい上限は500 KOHmg/gである。上記アミン価が100 KOHmg/g未満であると、得られるシール剤の硬化速度が不十分となることがある。上記アミン価が500 KOHmg/gを超えると、得られるシール剤のポットライフが短くなることがある。上記アミン価のより好ましい下限は120 KOHmg/g、より好ましい上限は250 KOHmg/gである。

20

【0013】

上記アミン系熱硬化剤のうち、市販されているものとしては、例えば、フジキュアー7000、フジキュアー7001（いずれもT&K TOKA社製）等が挙げられ、これらは得られるシール剤が保存安定性に優れるものとなるため、好適に用いられる。

【0014】

上記酸無水物系熱硬化剤は特に限定されず、例えば、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。

30

【0015】

上記イミダゾール系熱硬化剤は特に限定されず、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-アミノメチル-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

40

【0016】

上記フェノール系硬化剤は特に限定されず、例えば、ジアリルビスフェノールA等が挙げられる。

【0017】

上記液状熱硬化剤において、E型粘度計を用いて25、1rpmの条件で測定した粘度の好ましい下限は1500 mPa・s、好ましい上限は4000 mPa・sである。上記液状熱硬化剤の粘度が1500 mPa・s未満であると、シール剤に混合された際にシール剤の粘度が低くなりすぎることがある。上記液状熱硬化剤の粘度が4000 mPa・s

50

を超えると、シール剤に混合された際にシール剤の粘度が高くなりすぎることもある。上記液状熱硬化剤の粘度のより好ましい下限は2000 mPa・s、より好ましい上限は3500 mPa・sである。

【0018】

上記液状熱硬化剤の含有量は特に限定されないが、硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限は0.5重量部、好ましい上限は10重量部である。上記液状熱硬化剤の含有量が0.5重量部未満であると、得られるシール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記液状熱硬化剤の含有量が10重量部を超えると、液晶汚染を引き起こし、得られる液晶表示素子の表示性能が低下することがある。上記液状熱硬化剤の含有量のより好ましい下限は1重量部、より好ましい上限は5重量部である。

10

【0019】

本発明の液晶滴下工法用シール剤は、硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂はエポキシ基を有する樹脂を含有することが好ましい。

上記エポキシ基を有する樹脂は特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、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、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物、ビスフェノールA型エポキシスルフィド樹脂等が挙げられる。

20

【0020】

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピコート828EL、エピコート1004（いずれも三菱化学社製）、エピクロン850-S（DIC社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピコート806、エピコート4004（いずれも三菱化学社製）等が挙げられる。

30

上記ビスフェノールS型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンEXA1514（DIC社製）等が挙げられる。

上記2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、RE-810NM（日本化薬社製）等が挙げられる。

上記水添ビスフェノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンEXA7015（DIC社製）等が挙げられる。

上記プロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EP-4000S（ADEKA社製）等が挙げられる。

上記レゾルシノール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EX-201（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

40

上記ピフェニル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピコートYX-4000H（三菱化学社製）等が挙げられる。

上記スルフィド型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YSLV-50TE（新日鐵化学社製）等が挙げられる。

上記ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YSLV-80DE（新日鐵化学社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、EP-4088S（ADEKA社製）等が挙げられる。

上記ナフタレン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700（いずれもDIC社製）等が挙げられる。

50

上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンN-770（DIC社製）等が挙げられる。

上記オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンN-670-EXP-S（DIC社製）等が挙げられる。

上記ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピクロンHP7200（DIC社製）等が挙げられる。

上記ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、NC-3000P（日本化薬社製）等が挙げられる。

上記ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ESN-165S（新日鐵化学社製）等が挙げられる。

上記グリシジルアミン型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピコート630（三菱化学社製）、エピクロン430（DIC社製）、TETRAD-X（三菱ガス化学社製）等が挙げられる。

上記アルキルポリオール型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ZX-1542（新日鐵化学社製）、エピクロン726（DIC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）等が挙げられる。

上記ゴム変性型エポキシ樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、YR-450、YR-207（いずれも新日鐵化学社製）、エポリードPB（ダイセル化学工業社製）等が挙げられる。

上記グリシジルエステル化合物のうち市販されているものとしては、例えば、デナコールEX-147（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

上記ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、エピコートYL-7000（三菱化学社製）等が挙げられる。

上記エポキシ樹脂のうちその他に市販されているものとしては、例えば、YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR（いずれも新日鐵化学社製）、XAC4151（旭化成社製）、エピコート1031、エピコート1032（いずれも三菱化学社製）、EXA-7120（DIC社製）、TEPIC（日産化学社製）等が挙げられる。

【0021】

また、上記エポキシ基を有する樹脂は、例えば、1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基とエポキシ基とを有する樹脂であってもよい。このような化合物としては、例えば、2以上のエポキシ基を有する化合物の一部分のエポキシ基を（メタ）アクリル酸と反応させることによって得られる部分変性エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において上記（メタ）アクリロイルオキシ基とは、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を意味し、上記（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。また、上記硬化性樹脂は、上記1分子中に（メタ）アクリロイルオキシ基とエポキシ基とを有する樹脂のみを含有するものであってもよい。

【0022】

上記部分変性エポキシ（メタ）アクリレートは、例えば、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られる。具体的には、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂N-770（DIC社製）190gをトルエン500mLに溶解させ、この溶液にトリフェニルホスフィン0.1gを加え、均一な溶液とし、この溶液にアクリル酸35gを還流撹拌下にて2時間滴下した後、更に還流撹拌を6時間行い、次に、トルエンを除去することによって50モル%のエポキシ基が（メタ）アクリル酸と反応した部分変性フェノールノボラック型エポキシアクリレートを得ることができる（この場合50%部分アクリル化されている）。

【0023】

上記部分変性エポキシ（メタ）アクリレートのうち、市販されているものとしては、例えば、UVACURE1561（ダイセルサイテック社製）が挙げられる。

【0024】

上記硬化性樹脂は（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂を含有することが好ましい。

上記（メタ）アクリロイルオキシ基を有する樹脂は特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られるエステル化合物、（メタ）アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ（メタ）アクリレート、イソシアネートに水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、上記「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、上記エポキシ（メタ）アクリレートとは、エポキシ樹脂中の全てのエポキシ基が（メタ）アクリロイルオキシ基に変性されている化合物のことを表す。

10

【0025】

上記（メタ）アクリル酸に水酸基を有する化合物を反応させることにより得られるエステル化合物は特に限定されず、単官能のものとしては、例えば、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t - ブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2 - メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、2 - エトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 5 H - オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n - オクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、2 - ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2 - フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ビスシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - （メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2 - （メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

20

30

【0026】

また、2官能のものとしては、例えば、1, 4 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9 - ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ（メタ）アクリレート、2 - n - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエニルジ（メタ）アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオ

40

50

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

【0027】

また、3官能以上のものとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。

【0028】

上記(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ(メタ)アクリレートは特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られるもの等が挙げられる。

【0029】

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は特に限定されず、上述したエポキシ基を有する樹脂と同様のものを用いることができる。

【0030】

上記(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ(メタ)アクリレートは、具体的には例えば、レゾルシノール型エポキシ樹脂(ナガセケムテックス社製、「EX-201」)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、及び、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、5時間反応させることによって得ることができる。

【0031】

上記エポキシ(メタ)アクリレートのうち市販されているものとしては、例えば、EBECRYL860、EBECRYL3200、EBECRYL3201、EBECRYL3412、EBECRYL3600、EBECRYL3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL3800、EBECRYL6040、EBECRYLRDX63182(いずれもダイセルサイテック社製)、EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、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。

【0032】

上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、2つのイソシアネート基を有する化合物1当量に対して水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体2当量を、触媒量のスズ系

10

20

30

40

50

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。

【0033】

上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートの原料となるイソシアネートは特に限定されず、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添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、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。

10

【0034】

また、上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートの原料となるイソシアネートは特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリオールと過剰のイソシアネートとの反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。

【0035】

上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートの原料となる、水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体は特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の市販品や、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレートや、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)アクリレートや、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

30

【0036】

上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートは、具体的には、例えば、トリメチロールプロパン134重量部、重合禁止剤として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、2時間反応させることにより得ることができる。

【0037】

上記ウレタン(メタ)アクリレートで市販されているものとしては、例えば、M-1100、M-1200、M-1210、M-1600(いずれも東亜合成社製)、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL4858、EBECRYL8402、EBECRYL8804、EBECRYL8803、EBECRYL8807、EBECRYL9260、EBECRYL1290、EBECRYL5129、EBECRYL4842、EBECRYL210、EBECRYL4827、EBECRYL6700、EBECRYL220、EBECRYL2220(いずれもダイセルサイテック社製)、アートレジンUN-9000H、アートレジンUN-9000A、アートレジンUN-7100、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-330、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-1200TPK、アートレジンSH-500B(いずれも根上工業社製)、U-122P、U-108A、U-340P、U-4HA、U-6

40

50

HA、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。

【0038】

上記硬化性樹脂全体における（メタ）アクリロイルオキシ基とエポキシ基との合計量に対するエポキシ基の比率の好ましい上限は50モル%である。上記エポキシ基の比率が50モル%を超えると、シール剤の液晶に対する溶解性が高くなって液晶汚染を引き起こし、得られる液晶表示素子が表示性能に劣るものとなることがある。上記エポキシ基の比率のより好ましい上限は20モル%である。

10

【0039】

本発明の液晶滴下工法用シール剤は、光及び/又は熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤を含有する。

上記ラジカル重合開始剤のうち、光によりラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤は特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チタノセン系化合物、オキシムエステル系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、チオキサントン等を好適に用いることができる。

20

また、上記光ラジカル重合開始剤のうち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369、イルガキュア379、イルガキュア651、イルガキュア819、イルガキュア907、イルガキュア2959、イルガキュアOXE01、ルシリンTPO（いずれもBASF Japan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（以上、いずれも東京化成工業社製）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651、イルガキュア907、ベンゾインイソプロピルエーテル、及び、ルシリンTPOが好適である。これらの光ラジカル重合開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】

上記光ラジカル重合開始剤の含有量は特に限定されないが、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が10重量部である。上記光ラジカル重合開始剤の含有量が0.1重量部未満であると、本発明の液晶滴下工法用シール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記光ラジカル重合開始剤の含有量が10重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。

30

【0041】

上記ラジカル重合開始剤のうち、熱によりラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤は特に限定されず、過氧化物やアゾ化合物が挙げられ、市販されているものとしては、例えば、パーブチルO、パーヘキシルO、パーブチルPV（いずれも日油社製）、V-30、V-501、V-601、VPE-0201（いずれも和光純薬工業社製）等が挙げられる。これらの熱ラジカル重合開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0042】

上記熱ラジカル重合開始剤の含有量は特に限定されないが、上記硬化性樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が10重量部である。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量が0.01重量部未満であると、本発明の液晶滴下工法用シール剤を十分に硬化させることができないことがある。上記熱ラジカル重合開始剤の含有量が10重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。

【0043】

本発明の液晶滴下工法用シール剤は、粘度の向上、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善、硬化物の耐湿性の更なる向上等を目的として充填剤を含有することが好ましい。

50

上記充填剤は特に限定されず、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、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、セリサイト活性白土、窒化アルミニウム等の無機充填剤や、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充填剤が挙げられる。

【0044】

本発明の液晶滴下工法用シール剤は、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、主にシール剤と基板等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。

10

上記シランカップリング剤は特に限定されないが、例えば、 - 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等が好適に用いられる。

【0045】

本発明の液晶滴下工法用シール剤は、更に、必要に応じて、揺変剤、スペーサー、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。

【0046】

本発明の液晶滴下工法用シール剤を製造する方法は特に限定されず、例えば、ホモディスペーサー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー、ニーダー、3本ロール等の混合機を用いて、上記硬化性樹脂と、上記液状熱硬化剤と、必要に応じて添加する上記ラジカル重合開始剤等とを混合する方法等が挙げられる。この際、含有するイオン性不純物を除去するために、イオン吸着性固体と接触させてもよい。

20

【0047】

本発明の液晶滴下工法用シール剤に、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。このような本発明の液晶滴下工法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。

【0048】

上記導電性微粒子は特に限定されず、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。

30

【0049】

本発明の液晶滴下工法用シール剤及び/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。

【0050】

本発明の液晶表示素子を製造する方法としては、例えば、2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明の液晶滴下工法用シール剤等をスクリーン印刷、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工程、本発明の液晶滴下工法用シール剤等が未硬化の状態で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る工程、及び、本発明の液晶滴下工法用シール剤等のシールパターン部分に紫外線等の光を照射してシール剤を仮硬化させる工程、及び、仮硬化させたシール剤を加熱して本硬化させる工程を有する方法等が挙げられる。

40

【発明の効果】

【0051】

本発明によれば、基板間のギャップムラの発生を抑制することができる液晶滴下工法用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び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

50

されない。

【 0 0 5 3 】

(硬化性樹脂 A の合成)

反応フラスコにアクリル酸 1 4 4 重量部とビスフェノール F ジグリシジルエーテル 3 1 2 重量部とを入れ、重合禁止剤としてハイドロキノン 0 . 3 重量部加え、反応触媒としてトリエチルアミン 0 . 3 重量部を加え、マントルヒーターで 9 0 に加熱して 5 時間攪拌し、硬化性樹脂 A (ビスフェノール F 型エポキシアクリレート) を得た。

【 0 0 5 4 】

(硬化性樹脂 B の合成)

反応フラスコにアクリル酸 7 2 重量部とビスフェノール F ジグリシジルエーテル 3 1 2 重量部とを入れ、重合禁止剤としてハイドロキノン 0 . 3 重量部加え、反応触媒としてトリエチルアミン 0 . 3 重量部を加え、マントルヒーターで 9 0 に加熱して 5 時間攪拌し、硬化性樹脂 B (部分変性ビスフェノール F 型エポキシアクリレート) を得た。

【 0 0 5 5 】

(実施例 1 ~ 8、及び、比較例 1 ~ 3)

表 1 に記載された配合比に従い、各材料を、遊星式攪拌機 (シンキー社製、「あわとり練太郎」) を用いて混合した後、更に 3 本ロールを用いて混合し、実施例 1 ~ 8、及び、比較例 1 ~ 3 のシール剤を調製した。

なお、実施例で用いた「フジキュアー 7 0 0 0」は、アミン価が 2 0 7 K O H m g / g、E 型粘度計を用いて 2 5、1 r p m の条件で測定した粘度が 2 8 8 0 m P a · s のアミンアダクト体であり、「フジキュアー 7 0 0 1」は、アミン価が 1 4 7 K O H m g / g、E 型粘度計を用いて 2 5、1 r p m の条件で測定した粘度が 2 2 5 0 m P a · s のアミンアダクト体である。

【 0 0 5 6 】

< 評価 >

実施例及び比較例で得られたシール剤について以下の評価を行った。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 5 7 】

(1) ギャップムラ

パネルのギャップが 2 μ m になるように、シール剤に 2 μ m のギャップ剤を混合した。得られたシール剤をディスペンス用のシリンジ (武蔵エンジニアリング社製、「P S Y - 1 0 E」) に充填し、脱泡処理を行ってから、平均粒子径が 2 . 2 μ m のスパーサーを散布した I T O 薄膜付きの透明電極基板に、ディスペンサー (武蔵エンジニアリング社製、「S H O T M A S T E R 3 0 0」) にて長方形の枠を描く様にシール剤を塗布した。続いて、T N 液晶 (チツソ社製、「J C - 5 0 0 1 L A」) の微小滴を液晶滴下装置にて滴下塗布し、別の透明電極基板を、真空張り合わせ装置にて 5 P a の真空下にて張り合わせ、セルを得た。得られたセルを紫外線照射機に投入して 3 0 0 0 m J / c m ² の紫外線を照射してシール剤を仮硬化させた後、1 2 0 のオープンにて 6 0 分間加熱してシール剤を熱硬化させ、各実施例及び各比較例で得られたシール剤に対して、ギャップムラ評価用パネルを 1 0 枚作製した。得られたギャップムラ評価用パネルを目視し、全てのパネルにおいてギャップムラが認められなかった場合を「☐」、ギャップムラが発生したパネルが 1 ~ 5 枚であった場合を「☐」、ギャップムラが発生したパネルが 5 ~ 1 0 枚であった場合を「☒」としてギャップムラを評価した。

【 0 0 5 8 】

(2) ポットライフの評価

実施例及び比較例で得られたシール剤の製造直後の初期粘度と、2 3 で 4 日保管した際の粘度とを測定し、(2 3 で 4 日保管後の粘度) / (初期粘度) を粘度変化率 (4 日後) とし、粘度変化率 (4 日後) が 1 . 1 0 未満であるものを「☐」、1 . 1 0 以上 1 . 2 0 未満であるものを「☐」、1 . 2 0 を超えるものを「☒」としてポットライフを評価した。

10

20

30

40

50

なお、シール剤の粘度は、各シール剤を0.5 g取り、E型粘度計(BROOKFIELD社製、「DV-II」)に入れ、25において回転速度1rpmで測定を行った。

【0059】

(3) 接着性

得られたシール剤をディスペンス用のシリンジ(武蔵エンジニアリング社製、「PSY-10E」)に充填し、脱泡処理を行ってから、ディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、「SHOTMASTER300」)にてガラス基板(150mm×150mm)の端から30mm内側四方にディスペンスし、別のガラス基板(110mm×110mm)を真空下で重ねて貼り合わせた。高圧水銀ランプを用いて100mW/cm²の紫外線を30秒間照射してシール剤を仮硬化させ、次いで、120で1時間加熱してシール剤を熱硬化させ、接着試験片を得た。

10

得られた接着試験片の基板の端部を半径5mmの金属棒を使って5mm/minの速度で押し込んだときに、パネル剥がれが起こる際の強度(Kgf)を測定し、接着力(kg/cm)を算出した。接着力が12kg/cm以上である場合を「○」、接着力が8kg/cm以上12kg/cm未満である場合を「△」、接着力が8kg/cm未満である場合を「×」として接着性を評価した。

【0060】

(4) 表示性能

得られたシール剤をディスペンス用のシリンジ(武蔵エンジニアリング社製、「PSY-10E」)に充填し、脱泡処理を行ってから、ディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、「SHOTMASTER300」)にてITO薄膜付きの透明電極基板に長方形の枠を描く様にシール剤を塗布した。続いて、TN液晶(チッソ社製、「JC-5001LA」)の微小滴を液晶滴下装置にて滴下塗布し、別の透明電極基板を、真空張り合わせ装置にて5Paの真空下にて張り合わせた。張り合わせ後のセルを紫外線照射機に投入して3000mJ/cm²の紫外線を照射してシール剤を仮硬化させた後、120のオーブンにて60分間シール剤を加熱して熱硬化させ、液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子を偏向板により中間調のシール剤周辺の色ムラを目視で観察し液晶表示素子の表示性能を評価した。シール剤周辺に、色ムラがなかった場合を「○」、わずかに色ムラがあった場合を「△」、色ムラがかなりあった場合を「×」として評価した。

20

30

【0061】

【 冊 1 】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組成 (重量部)	硬化性樹脂	ビスフェノールA型 エポキシアクリレート	25	25	25	25	25	25	25	25
		ビスフェノールF型 エポキシアクリレート	20	20	20	20	20	20	20	20
		部分変性ビスフェノールF型 エポキシアクリレート	15	15	15	15	15	15	15	15
	熱硬化剤	25℃で液状	0.5	0.3	10	15	—	—	—	—
			—	—	—	—	0.5	0.3	10	15
		25℃で固形	—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—
	ラジカル 重合開始剤	光ラジカル重合開始剤	1	1	1	1	1	1	1	1
		充填剤	15	15	15	15	15	15	15	15
	シランカップリング剤		1	1	1	1	1	1	1	1
評価	ギャップムラ		○	○	○	○	○	○	○	○
	ポットライフ		○	○	○	△	○	○	○	△
	接着性		○	△	○	○	○	△	○	○
	表示性能		○	△	○	△	○	○	○	△

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

				比較例1	比較例2	比較例3
組成 (重量部)	硬化性樹脂	ビスフェノールA型 エポキシアクリレート ビスフェノールF型 エポキシアクリレート 部分変性ビスフェノールF型 エポキシアクリレート	EBECRYL3700 (ダイセルサイテック社製)	25	25	25
			硬化性樹脂A	20	20	20
			硬化性樹脂B	15	15	15
	熱硬化剤	25℃で液状	フジキュア-7000 (富士化成工業社製)	—	—	—
			フジキュア-7001 (富士化成工業社製)	—	—	—
			マロン酸ジヒドラジド	—	2	—
	ラジカル 重合開始剤	25℃で固形	セバシン酸ジヒドラジド	—	—	3
			光ラジカル重合開始剤	1	1	1
			充填剤	15	15	15
	シランカップリング剤	ギャップムラ ポットライフ 接着性 表示性能	アドマファインSO-C2 (アドマテックス社製)	1	1	1
			KBM-403 (信越シリコン社製)	○	×	×
				○	○	○
評価				×	○	○
				×	○	○
				×	○	○

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 3 】

本発明によれば、基板間のギャップムラの発生を抑制することができる液晶滴下工法用シール剤を提供することができる。また、本発明によれば、該液晶滴下工法用シール剤を用いて製造される上下導通材料及び液晶表示素子を提供することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09-015614(JP,A)
特開2002-131761(JP,A)
特開平02-187727(JP,A)
特開平11-326923(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1339