



(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 I888653 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：110136510

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08G59/50 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

G02F1/1339 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/30 日本

JP2020-166192

(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：高田勇人 TAKADA, HAYATO (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200815880A

TW 201333097A

TW 201629146A

TW 201728662A

TW 201932528A

審查人員：陳俊志

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 34 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：提供一種保存穩定性、接著性、及低液晶污染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熱硬化劑者，且上述熱硬化劑包含環氧化合物之胺加成物、及咪唑化合物。

無



I888653

【發明摘要】

【中文發明名稱】 液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於：提供一種保存穩定性、接著性、及低液晶污染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熱硬化劑者，且上述熱硬化劑包含環氧化合物之胺加成物、及咪唑化合物。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種保存穩定性、接著性、及低液晶污染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，作為液晶顯示單元等液晶顯示元件之製造方法，就產距時間縮短、使用液晶量最佳化等觀點而言，採用使用如專利文獻1、專利文獻2所揭示之密封劑的被稱為滴下工法之液晶滴下方式。

於滴下工法中，首先，藉由點膠法於2片附電極之基板之一片形成框狀之密封圖案。繼而，於密封劑未硬化之狀態將液晶之微滴滴入密封圖案之框內，於真空下使另一基板重疊後，使密封劑硬化，從而製作液晶顯示元件。目前，該滴下工法已成為液晶顯示元件之主流製造方法。

【0003】 另外，於行動電話、攜帶型遊戲機等各種附液晶面板之行動機器普及之現代，機器小型化為最受要求之課題。作為機器小型化之方法，可例舉液晶顯示部之窄邊緣化，例如將密封部之位置配置於黑矩陣下（以下，亦稱為窄邊緣設計）。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本特開2001-133794號公報

專利文獻2：國際公開第02/092718號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 於窄邊緣設計中，將密封劑配置於黑矩陣之正下方，因此，若進行滴下工法，則使密封劑光硬化時所照射之光被遮擋，光難以到達密封劑之內部，習知密封劑硬化不充分。若如上所述密封劑之硬化不充分，則存在未硬化之密封劑成分易溶出至液晶中而產生液晶污染之問題。尤其是近年來，伴隨液晶之高極性化，即便於使用以往不存在問題之密封劑之情形時，有時亦會產生液晶污染，而對密封劑要求更低之液晶污染性。

【0006】 於難以使密封劑光硬化之情形時，考慮藉由加熱使其硬化，作為用於藉由加熱使密封劑硬化之方法，將熱硬化劑摻合至密封劑。又，於窄邊緣設計中，密封劑亦配置於配向膜上，因此需要一種不僅對基板之接著性優異，且對配向膜之接著性亦優異之液晶顯示元件用密封劑。然而，於為了提高密封劑之硬化性或接著性而使用反應性高之熱硬化劑之情形時，存在所獲得之密封劑之保存穩定性較差或產生液晶污染之情況。

【0007】 本發明之目的在於：提供一種保存穩定性、接著性、及低液晶污染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]

【0008】 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熱硬化劑者，且上述熱硬化劑包含環氧化合物之胺加成物、及咪唑化合物。

以下，對本發明加以詳細敘述。

【0009】 本發明人發現藉由將環氧化合物之胺加成物與咪唑化合物組合作為熱硬化劑，能夠獲得保存穩定性、接著性、及低液晶污染性均優異之液晶顯示元件用密封劑，從而完成本發明。

【0010】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有熱硬化劑。

上述熱硬化劑包含環氧化合物之胺加成物（以下，亦簡稱為「胺加成物」、及咪唑化合物。

藉由含有上述胺加成物與上述咪唑化合物之組合，本發明之液晶顯示元件用密封劑之保存穩定性、接著性、及低液晶污染性均優異。

【0011】 上述胺加成物具有源自環氧化合物之結構及源自胺化合物之結構。

【0012】 作為成為上述胺加成物之來源之環氧化合物，例如可例舉：雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚E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、縮水甘油胺型環氧化合物、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。其中，較佳為雙酚A型環氧化合物。

【0013】 作為成為上述胺加成物之來源之胺化合物，例如可例舉：脂肪族一級單胺、脂環式一級單胺、芳香族一級單胺、仲烷基二胺、具有1位之氮原子被取代之咪唑基之一級二胺、多烷基多胺、脂環式多胺、芳香族多胺等。

作為上述脂肪族一級單胺，例如可例舉：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、乙醇胺、丙醇胺等。

作為上述脂環式一級單胺，例如可例舉環己胺等。

作為上述芳香族一級單胺，例如可例舉：苯胺、甲苯胺等。

作為上述伸烷基二胺，例如可例舉：乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,3-丁二胺、1,4-丁二胺、屍胺、六亞甲基二胺等伸烷基二胺等。

作為上述具有1位上之氮原子被取代之咪唑基之一級二胺，例如可例舉：2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-十一基咪唑基-(1')]-乙基對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基對稱三吡啶異三聚氰酸加成物等。

作為上述多烷基多胺，例如可例舉：二伸乙基三胺、三伸乙基三胺、四伸乙基三胺、四伸乙基五胺等。

作為上述脂環式多胺，例如可例舉：1,4-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-二胺基-3,6-二乙基環己烷、異佛酮二胺等。

作為上述芳香族多胺，例如可例舉：鄰苯二甲胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、二胺基二苯甲烷、二胺基二苯砜等芳香族多胺等。

其中，較佳為1,4-雙(胺基甲基)環己烷。

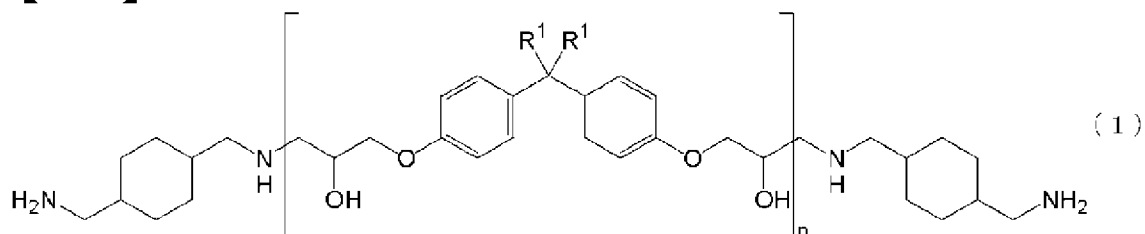
【0014】 上述胺加成物之質量平均分子量之較佳下限為500，較佳上限為1500。藉由使上述胺加成物之質量平均分子量為500以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之低液晶污染性更優異。藉由使上述胺加成物之質量平均分子量為1500以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之處理性更優異。上述胺加成物之質量平均分子量之更佳下限為1000，更佳上限為1200。

再者，於本說明書中，上述質量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)，使用四氫呋喃作為溶劑進行測定，且基於聚苯乙烯換算而求出之值。作為藉由GPC來測定基於聚苯乙烯換算之質量平均分子量時之管柱，例如可例舉Shodex

LF-804 (昭和電工公司製造) 等。

【0015】 上述胺加成物較佳為包含由下述式 (1) 所表示之化合物。

【0016】



【0017】 式 (1) 中， R^1 分別獨立為氫原子或甲基， n 為 1 以上 10 以下之整數。

【0018】 上述式 (1) 中之 R^1 較佳為均為甲基。

【0019】 本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述胺加成物之含有比率的較佳下限為 2 質量%，較佳上限為 5 質量%。藉由使本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述胺加成化合物之含有比率為 2 質量% 以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性更優異。藉由使本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述胺加成化合物之含有比率為 5 質量% 以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之低液晶污染性更優異。本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述胺加成化合物的含有比率之更佳下限為 3 質量%，更佳上限為 4 質量%。

又，上述胺加成物相對於下述硬化性樹脂 100 質量份之含量之較佳下限為 2 質量份，較佳上限為 5 質量份。藉由使上述胺加成化合物相對於硬化性樹脂 100 質量份之含量為 2 質量份以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性更優異。藉由使上述胺加成化合物相對於硬化性樹脂 100 質量份之含量為 5 質量份以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之低液晶污染性更優異。上述胺加成化合物相對於硬化性樹脂 100 質量份之含量之更佳下限為 3 質量份，更佳上限為 4 質量份。

【0020】 就儲藏穩定性之觀點而言，上述咪唑化合物較佳為具有碳數 10 以上之烷基鏈，更佳為具有碳數 10 以上 12 以下之烷基鏈。

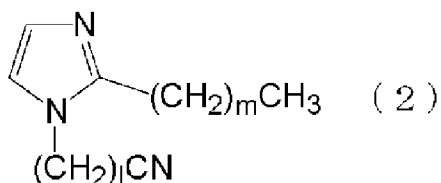
【0021】 上述咪唑化合物之熔點之較佳上限為 130°C 。藉由使上述咪唑化合物之熔點為 130°C 以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之低液晶污染性更優異。上述咪唑化合物之熔點之更佳上限為 120°C ，進而較佳上限為 110°C ，進而更佳上限為 60°C 。

又，就所獲得之液晶顯示元件用密封劑之保存穩定性之觀點而言，上述咪唑化合物之熔點之更佳下限為 30°C 。

再者，上述咪唑化合物之熔點可藉由示差掃描熱測定或市售之熔點測定器求出。

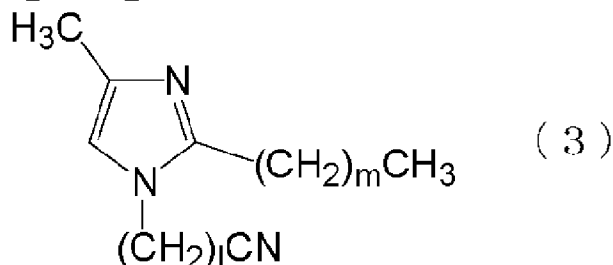
【0022】 作為上述咪唑化合物，例如可例舉：由下述式(2)所表示之化合物、由下述式(3)所表示之化合物、由下述式(4)所表示之化合物等。其中，較佳為由下述式(2)所表示之化合物，尤佳為下述式(2)中之 m 為10、 l 為2之化合物(1-(2-氰乙基)-2-十一基咪唑)。

【0023】



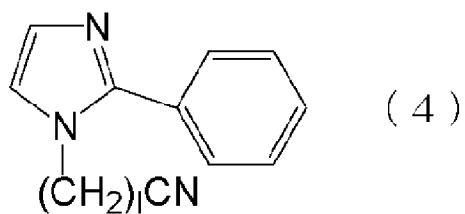
【0024】 式(2)中， m 為1以上10以下之整數， l 為1以上3以下之整數。

【0025】



【0026】 式(3)中， m 為1以上10以下之整數， l 為1以上3以下之整數。

【0027】



【0028】 式(4)中，1為1以上3以下之整數。

【0029】 本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述咪唑化合物之含有比率的較佳下限為0.1質量%，較佳上限為0.7質量%。藉由使本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述咪唑化合物之含有比率為0.1質量%以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性更優異。藉由使本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述咪唑化合物之含有比率為0.7質量%以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性、及保存穩定性更優異。本發明之液晶顯示元件用密封劑整體中之上述咪唑化合物的含有比率之更佳上限為0.3質量%。又，上述咪唑化合物相對於下述硬化性樹脂100質量份之含量之較佳下限為0.1質量份，較佳上限為0.7質量份。藉由使上述咪唑化合物相對於硬化性樹脂100質量份之含量為0.1質量份以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性更優異。藉由使上述咪唑化合物相對於硬化性樹脂100質量份之含量為0.7質量份以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性、及保存穩定性更優異。上述咪唑化合物相對於硬化性樹脂100質量份之含量之更佳上限為0.3質量份。

【0030】 上述胺加成物之含量相對於上述咪唑化合物之含量的比率(胺加成物之含量/咪唑化合物之含量)以質量比計，較佳下限為15，較佳上限為50。藉由使上述胺加成物之含量相對於上述咪唑化合物之含量的比率為15以上，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性、及保存穩定性更優異。藉由使上述胺加成物之含量相對於上述咪唑化合物之含量的比率為50以下，所獲得之液晶顯示元件用密封劑之低液晶污染性更優異。上述胺加成物之含量相對於上述咪唑化合物之含量的比率之更佳下限為17.5，更佳上限為35。

【0031】 上述熱硬化劑於不損害本發明之目的之範圍內，除了含有上述胺加成物及上述咪唑化合物以外，亦可含有其他熱硬化劑。

作為上述其他熱硬化劑，例如可例舉：有機酸醯肼、多酚系化合物、酸酐等。

【0032】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有硬化性樹脂。

上述硬化性樹脂較佳為包含環氧化合物。

作為上述環氧化合物，例如可例舉：雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚E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、縮水甘油胺型環氧化合物、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。

【0033】 作為上述雙酚A型環氧化合物中之市售者，例如可例舉：jER828EL、jER1004（均由Mitsubishi Chemical公司製造）、EPICLON850（DIC公司製造）等。

作為上述雙酚F型環氧化合物中之市售者，例如可例舉：jER806、jER4004（均由Mitsubishi Chemical公司製造）、EPICLON EXA-830CRP（DIC公司製造）等。

作為上述雙酚E型環氧化合物中之市售者，例如可例舉Epomic R710（三井化學公司製造）。

作為上述雙酚S型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EPICLON EXA-1514（DIC公司製造）等。

作為上述2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧化合物中之市售者，例如可例舉RE-

810NM（日本化藥公司製造）等。

作為上述氫化雙酚型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EPICLON EXA-7015（DIC公司製造）等。

作為上述環氧丙烷加成雙酚A型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EP-4000S（ADEKA公司製造）等。

作為上述間苯二酚型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EX-201（長瀨化成公司製造）等。

作為上述聯苯型環氧化合物中之市售者，例如可例舉jER YX-4000H（Mitsubishi Chemical公司製造）等。

作為上述硫醚型環氧化合物中之市售者，例如可例舉YSLV-50TE（日鐵化學材料公司製造）等。

作為上述二苯醚型環氧化合物中之市售者，例如可例舉YSLV-80DE（日鐵化學材料公司製造）等。

作為上述二環戊二烯型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EP-4088S（ADEKA公司製造）等。

作為上述萘型環氧化合物中之市售者，例如可例舉：EPICLON HP-4032、EPICLON EXA-4700（均由DIC公司製造）等。

作為上述苯酚酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EPICLON N-770（DIC公司製造）等。

作為上述鄰甲酚酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EPICLON N-670-EXP-S（DIC公司製造）等。

作為上述二環戊二烯酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可例舉EPICLON HP-7200（DIC公司製造）等。

作為上述聯苯酚醛清漆型環氧化合物中之市售者，例如可例舉NC-3000P（日

本化藥公司製造)等。

作為上述萘酚酚醛清漆型環氧化合物中之市售者,例如可例舉ESN-165S(日鐵化學材料公司製造)等。

作為上述縮水甘油胺型環氧化合物中之市售者,例如可例舉:jER630(Mitsubishi Chemical公司製造)、EPICLON430(DIC公司製造)、TETRAD-X(三菱瓦斯化學公司製造)等。

作為上述烷基多元醇型環氧化合物中之市售者,例如可例舉:ZX-1542(日鐵化學材料公司製造)、EPICLON726(DIC公司製造)、Epolight80MFA(共榮社化學公司製造)、Denacol EX-611(長瀨化成公司製造)等。

作為上述橡膠改質型環氧化合物中之市售者,例如可例舉:YR-450、YR-207(均由日鐵化學材料公司製造)、Epolead PB(Daicel公司製造)等。

作為上述環氧丙酯化合物中之市售者,例如可例舉Denacol EX-147(長瀨化成公司製造)等。

作為上述環氧化合物中之其他市售者,例如可例舉:YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(均由日鐵化學材料公司製造)、XAC4151(旭化成公司製造)、jER1031、jER1032(均由Mitsubishi Chemical公司製造)、EXA-7120(DIC公司製造)、TEPIC(日產化學公司製造)等。

【0034】 作為上述環氧化合物,亦可較佳地使用部分(甲基)丙烯酸改質環氧化合物。

再者,於本說明書中,上述部分(甲基)丙烯酸改質環氧化合物係指可藉由使具有2個以上環氧基之環氧化合物之一部分環氧基與(甲基)丙烯酸進行反應而獲得的於1分子中具有環氧基與(甲基)丙烯醯基各1個以上之化合物。

再者,於本說明書中,上述「(甲基)丙烯酸」係指丙烯酸或甲基丙烯酸,上述「(甲基)丙烯醯基」係指丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

【0035】 作為上述部分(甲基)丙烯酸改質環氧化合物中之市售者，例如可例舉：UVACURE1561、KRM8287（均由DAICEL-ALLNEX公司製造）等。

【0036】 又，上述硬化性樹脂亦可包含(甲基)丙烯酸化合物。作為上述(甲基)丙烯酸化合物，例如可例舉：(甲基)丙烯酸酯化合物、環氧(甲基)丙烯酸酯、胺酯(甲基)丙烯酸酯（urethane (meth)acrylate）等。其中，較佳為環氧(甲基)丙烯酸酯。又，就反應性之觀點而言，上述(甲基)丙烯酸化合物較佳為於1分子中具有2個以上之(甲基)丙烯醯基。

再者，於本說明書中，上述「(甲基)丙烯酸化合物」係指具有(甲基)丙烯醯基之化合物。又，上述「(甲基)丙烯酸酯」係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，上述「環氧(甲基)丙烯酸酯」表示使環氧化合物中之所有環氧基與(甲基)丙烯酸進行反應所得之化合物。

【0037】 作為上述(甲基)丙烯酸酯化合物中之單官能者，例如可例舉：(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-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)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(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、醯亞胺(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸

二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基-2-羥基丙基鄰苯二甲酸、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基磷酸酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯等。

【0038】 又，作為上述(甲基)丙烯酸酯化合物中之2官能者，例如可例舉：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(甲基)丙烯酸二羥甲基二環戊二烯酯、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、聚己內酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0039】 又，作為上述(甲基)丙烯酸酯化合物中之3官能以上者，例如可例舉：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、己內酯改質三羥甲基丙烷三(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、磷酸參(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。

【0040】 作為上述環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉藉由使環氧化合物與

(甲基)丙烯酸按照常規方法於鹼性觸媒之存在下進行反應所得者等。

【0041】 作為成為用於合成上述環氧(甲基)丙烯酸酯之原料之環氧化合物，可使用與以上作為本發明之液晶顯示元件用密封劑所含有之硬化性樹脂所述之環氧化合物相同者。

【0042】 作為上述環氧(甲基)丙烯酸酯中之市售者，例如可例舉：DAICEL-ALLNEX公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯、新中村化學工業公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯、共榮社化學公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯、長瀨化成公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述DAICEL-ALLNEX公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：EBECRYL860、EBECRYL3200、EBECRYL3201、EBECRYL3412、EBECRYL3600、EBECRYL3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL3708、EBECRYL3800、EBECRYL6040、EBECRYLRDX63182等。

作為上述新中村化學工業公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020等。

作為上述共榮社化學公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：EPOXYESTER M-600A、EPOXYESTER 40EM、EPOXYESTER 70PA、EPOXYESTER 200PA、EPOXYESTER 80MFA、EPOXYESTER 3002M、EPOXYESTER 3002A、EPOXYESTER 1600A、EPOXYESTER 3000M、EPOXYESTER 3000A、EPOXYESTER 200EA、EPOXYESTER 400EA等。

作為上述長瀨化成公司製造之環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：Denacol Acrylate DA-141、Denacol Acrylate DA-314、Denacol Acrylate DA-911等。

【0043】 上述胺酯(甲基)丙烯酸酯例如可藉由使具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物與異氰酸酯化合物於觸媒量之錫系化合物存在下進行反應而獲得。

【0044】 作為成為上述胺酯(甲基)丙烯酸酯之原料之異氰酸酯化合物，例如可例舉：異佛酮二異氰酸酯、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、伸萘基二異氰酸酯(XDI)、氫化XDI、離胺酸二異氰酸酯、三苯甲烷三異氰酸酯、硫代磷酸參(異氰酸酯苯基)酯、四甲基伸萘基二異氰酸酯、1,6,11-十一烷三異氰酸酯等。

【0045】 又，作為成為上述胺酯(甲基)丙烯酸酯之原料之異氰酸酯化合物，亦可使用藉由多元醇與過量之異氰酸酯化合物之反應而獲得之經擴鏈的異氰酸酯化合物。

作為上述多元醇，例如可例舉：乙二醇、丙二醇、丙三醇、山梨醇、三羥甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇、聚己內酯二醇等。

【0046】 作為上述具有羥基之(甲基)丙烯酸衍生物，例如可例舉：單(甲基)丙烯酸羥基烷基酯、二元醇之單(甲基)丙烯酸酯、三元醇之單(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述單(甲基)丙烯酸羥基烷基酯，例如可例舉：(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-羥基丁酯等。

作為上述二元醇，例如可例舉：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇等。

作為上述三元醇，例如可例舉：三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、丙三醇等。

作為上述環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉雙酚A型環氧(甲基)丙烯酸酯等。

【0047】 作為上述胺酯(甲基)丙烯酸酯中之市售者，例如可例舉：東亞合成公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯、DAICEL-ALLNEX公司製造之胺酯(甲基)丙

烯酸酯、根上工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯、新中村化學工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯、共榮社化學公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯等。

作為上述東亞合成公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：M-1100、M-1200、M-1210、M-1600等。

作為上述DAICEL-ALLNEX公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：EBECRYL210、EBECRYL220、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL1290、EBECRYL2220、EBECRYL4827、EBECRYL4842、EBECRYL4858、EBECRYL5129、EBECRYL6700、EBECRYL8402、EBECRYL8803、EBECRYL8804、EBECRYL8807、EBECRYL9260等。

作為上述根上工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：Artresin UN-330、Artresin SH-500B、Artresin UN-1200TPK、Artresin UN-1255、Artresin UN-3320HB、Artresin UN-7100、Artresin UN-9000A、Artresin UN-9000H等。

作為上述新中村化學工業公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：U-2HA、U-2PHA、U-3HA、U-4HA、U-6H、U-6HA、U-6LPA、U-10H、U-15HA、U-108、U-108A、U-122A、U-122P、U-324A、U-340A、U-340P、U-1084A、U-2061BA、UA-340P、UA-4000、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-5201P、UA-7100、UA-7200、UA-W2A等。

作為上述共榮社化學公司製造之胺酯(甲基)丙烯酸酯，例如可例舉：AH-600、AI-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T等。

【0048】 於作為上述硬化性樹脂，除了含有上述環氧化合物以外，亦含有上述(甲基)丙烯酸化合物之情形時，或者亦含有上述部分(甲基)丙烯酸改質環氧化合物之情形時，較佳為使上述硬化性樹脂中之環氧基與(甲基)丙烯醯基之合計中之(甲基)丙烯醯基之比率成為30莫耳%以上95莫耳%以下。藉由使上述(甲基)丙烯醯基之比率處於該範圍，液晶污染之產生得到抑制，並且所獲得之液晶顯示

元件用密封劑之接著性更優異。

【0049】 就進一步抑制液晶污染之觀點而言，上述硬化性樹脂較佳為具有-OH基、-NH-基、-NH₂基等氫鍵性之單元。

【0050】 本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為含有光自由基聚合起始劑。

作為上述光自由基聚合起始劑，例如可例舉：二苯基酮化合物、苯乙酮化合物、醯基氧化膦化合物、二茂鈦化合物、肪酯化合物、安息香醚化合物、9-氧硫吡啶化合物等。

作為上述光自由基聚合起始劑，具體而言，例如可例舉：1-羥基環己基苯基酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-(N-咪啉基)苯基)-1-丁酮、2-(二甲胺基)-2-((4-甲基苯基)甲基)-1-(4-(4-(N-咪啉基))苯基)-1-丁酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-(N-咪啉基)丙-1-酮、1-(4-(2-羥基乙氧基)苯基)-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮、1-(4-(苯硫基)苯基)-1,2-辛二酮2-(O-苯甲醯肪)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦等。

上述光自由基聚合起始劑可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

【0051】 上述光自由基聚合起始劑之含量相對於上述硬化性樹脂100質量份，較佳下限為0.5質量份，較佳上限為10質量份。藉由使上述光自由基聚合起始劑之含量處於該範圍，所獲得之液晶顯示元件用密封劑造成之液晶污染得到抑制，並且保存穩定性或光硬化性更優異。上述光自由基聚合起始劑之含量之更佳下限為1質量份，更佳上限為7質量份。

【0052】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可含有熱自由基聚合起始劑。

作為上述熱自由基聚合起始劑，例如可例舉由偶氮化合物或有機過氧化物等構成者。其中，就抑制液晶污染之觀點而言，較佳為由偶氮化合物構成之起始劑(以下，亦稱為「偶氮起始劑」)，更佳為由高分子偶氮化合物構成之起始劑(以

下，亦稱為「高分子偶氮起始劑」)。

上述熱自由基聚合起始劑可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

再者，於本說明書中，上述「高分子偶氮化合物」係指具有偶氮基且藉由熱而生成能夠與(甲基)丙烯酸酯基進行反應之自由基的數量平均分子量為300以上之化合物。

【0053】 上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量之較佳下限為1000，較佳上限為30萬。藉由使上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量處於該範圍，能夠防止對液晶之不良影響，並且容易混合至硬化性樹脂中。上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量之更佳下限為5000，更佳上限為10萬，進而較佳下限為1萬，進而較佳上限為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)，使用四氫呋喃作為溶劑進行測定，且基於聚苯乙烯換算而求出之值。作為藉由GPC測定基於聚苯乙烯換算之數量平均分子量時之管柱，例如可例舉Shodex LF-804(昭和電工公司製造)等。

【0054】 作為上述高分子偶氮化合物，例如可例舉具有複數個聚環氧烷(polyalkylene oxide)或聚二甲基矽氧烷等單元經由偶氮基鍵結而成之結構者。

作為上述具有複數個聚環氧烷等單元經由偶氮基鍵結而成之結構之高分子偶氮化合物，較佳為具有聚環氧乙烷結構者。

作為上述高分子偶氮化合物，具體而言，例如可例舉：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。

作為上述高分子偶氮起始劑中之市售者，例如可例舉：VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001(均由FUJIFILM Wako Pure Chemicals公司製造)等。又，作為非高分子之偶氮起始劑，例如可例舉：V-65、V-501(均

由FUJIFILM Wako Pure Chemica公司製造)等。

【0055】 作為上述有機過氧化物，例如可例舉：過氧化酮、過氧縮酮、過氧化氫、二烷基過氧化物、過氧化酯、過氧化二乙醯、過氧化二碳酸酯等。

【0056】 上述熱自由基聚合起始劑之含量相對於上述硬化性樹脂100質量份，較佳下限為0.1質量份，較佳上限為10質量份。藉由使上述熱自由基聚合起始劑之含量處於該範圍，所獲得之液晶顯示元件用密封劑造成之液晶污染得到抑制，並且保存穩定性或熱硬化性更優異。上述熱自由基聚合起始劑之含量之更佳下限為0.3質量份，更佳上限為5質量份。

【0057】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可含有填充劑，以提高黏度、改善基於應力分散效果之接著性、改善線膨脹率、提高硬化物之耐濕性等。

【0058】 作為上述填充劑，可使用無機填充劑或有機填充劑。

作為上述無機填充劑，例如可例舉：二氧化矽 (silica)、滑石、玻璃珠、石棉、石膏、矽藻土、膨潤石、膨土、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。

作為上述有機填充劑，例如可例舉：聚酯微粒子、聚胺酯微粒子、乙烯聚合物微粒子、丙烯酸聚合物微粒子等。

上述填充劑可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

【0059】 本發明之液晶顯示元件用密封劑100質量份中之上述填充劑之含量的較佳下限為10質量份，較佳上限為70質量份。藉由使上述填充劑之含量處於該範圍，於不使塗布性等變差之情況下製成接著性之改善等效果更優異者。上述填充劑之含量之更佳下限為20質量份，更佳上限為60質量份。

【0060】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可含有矽烷偶合劑。上述矽烷偶合劑主要具有作為用於將液晶顯示元件用密封劑與基板等良好地接著之接著

助劑之作用。

【0061】 作為上述矽烷偶合劑，例如可較佳地使用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、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷等。其等提高與基板等之接著性之效果優異，且藉由與硬化性樹脂進行化學鍵結，能夠抑制硬化性樹脂流出至液晶中。其中，較佳為3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷。

上述矽烷偶合劑可單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

【0062】 本發明之液晶顯示元件用密封劑100質量份中之上述矽烷偶合劑之含量的較佳下限為0.1質量份，較佳上限為10質量份。藉由使上述矽烷偶合劑之含量處於該範圍，液晶污染之產生得到抑制，並且接著性之提昇效果更優異。上述矽烷偶合劑之含量之更佳下限為0.3質量份，更佳上限為5質量份。

【0063】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可含有遮光劑。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。

【0064】 作為上述遮光劑，例如可例舉：氧化鐵、鈦黑、苯胺黑、花青黑（cyanine black）、富勒烯、碳黑、樹脂被覆型碳黑等。其中，較佳為鈦黑。

【0065】 上述鈦黑係與對波長300 nm以上800 nm以下之光之平均穿透率相比，對紫外線區域附近，尤其是波長370 nm以上450 nm以下之光之穿透率較高的物質。即，上述鈦黑係具有以下性質之遮光劑：一方面藉由充分遮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，一方面使紫外線區域附近之波長之光穿透。因此，藉由使用可利用上述鈦黑之穿透率較高之波長之光引發反應者作為上述光自由基聚合起始劑，能夠進一步增強本發明之液晶顯示元件用密封劑之光硬化性。又，另一方面，作為本發明之液晶顯示元件用密封劑所含之遮光劑，較佳為絕緣性較高之物質，作為絕緣性較高之遮光劑，鈦黑亦較佳。

上述鈦黑之每1 μm 之光學密度（OD值）較佳為3以上，更佳為4以上。上述鈦黑之遮光性越高則越佳，上述鈦黑之OD值不特別具有較佳上限，通常為5以下。

【0066】 上述鈦黑即便未經表面處理，亦會發揮充分之效果，但亦可使用表面經偶合劑等有機成分處理者、或由氧化矽、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋁、氧化鋇、氧化鎂等無機成分被覆者等經表面處理之鈦黑。其中，經有機成分處理者於能夠進一步提高絕緣性之方面較佳。

又，使用摻合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的液晶顯示元件由於具有充分之遮光性，故而能夠實現無漏光、具有較高之對比度、且具有優異之圖像顯示品質之液晶顯示元件。

【0067】 作為上述鈦黑中之市售者，例如可例舉：**Mitsubishi Materials**公司製造之鈦黑、赤穗化成公司製造之鈦黑等。

作為上述**Mitsubishi Materials**公司製造之鈦黑，例如可例舉：12S、13M、13M-C、13R-N、14M-C等。

作為上述赤穗化成公司製造之鈦黑，例如可例舉Tilack D等。

【0068】 上述鈦黑之比表面積之較佳下限為13 m^2/g ，較佳上限為30 m^2/g ，更佳下限為15 m^2/g ，更佳上限為25 m^2/g 。

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

【0069】 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，較佳下限為1 nm，較佳上限為5000 nm。藉由使上述遮光劑之一次粒徑處於該範圍，能夠於不使所獲得之液晶顯示元件用密封劑之塗布性等變差之情況下，使遮光性更優異。上述遮光劑之一次粒徑之更佳下限為5 nm，更佳上限為200 nm，進而較佳下限為10 nm，進而較佳上限為100 nm。

再者，上述遮光劑之一次粒徑可使用NICOMP 380ZLS（PARTICLE SIZING SYSTEMS公司製造），使上述遮光劑分散於溶劑（水、有機溶劑等）進行測定。

【0070】 本發明之液晶顯示元件用密封劑100質量份中之上述遮光劑之含量的較佳下限為5質量份，較佳上限為80質量份。藉由使上述遮光劑之含量處於該範圍，能夠於不使所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性、硬化後之強度、及描繪性大幅下降之情況下，發揮更優異之遮光性。上述遮光劑之含量之更佳下限為10質量份，更佳上限為70質量份，進而較佳下限為30質量份，進而較佳上限為60質量份。

【0071】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可視需要進而含有應力緩和劑、反應性稀釋劑、觸變劑、間隔劑（spacer）、硬化促進劑、消泡劑、調平劑、聚合抑制劑等添加劑。

【0072】 作為本發明之液晶顯示元件用密封劑之製造方法，例如可例舉使用混合機將硬化性樹脂、熱硬化劑、及視需要添加之光自由基聚合起始劑等混合之方法等。

作為上述混合機，例如可例舉：勻相分散機、均質攪拌機、萬能攪拌器、行星式混合機、捏合機、三輥研磨機等。

【0073】 藉由將導電性微粒子摻合於本發明之液晶顯示元件用密封劑，能夠製造上下導通材料。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。

【0074】 作為上述導電性微粒子，例如可使用金屬球、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由於樹脂微粒子具有優異之彈性，而能夠於不損傷透明基板等之情況下進行導電連接，故而較佳。

【0075】 具有本發明之液晶顯示元件用密封劑之硬化物、或本發明之上下

導通材料之硬化物的液晶顯示元件亦為本發明之一。

【0076】 作為本發明之液晶顯示元件，較佳為窄邊緣設計之液晶顯示元件。具體而言，較佳為液晶顯示部之周圍之框部分之寬度為2 mm以下。

又，製造本發明之液晶顯示元件時，本發明之液晶顯示元件用密封劑之塗布寬度較佳為1 mm以下。

【0077】 本發明之液晶顯示元件用密封劑可較佳地用於利用液晶滴下工法製造液晶顯示元件。

作為利用液晶滴下工法製造本發明之液晶顯示元件之方法，例如可例舉以下方法等。

首先，進行以下步驟，即，藉由網版印刷、點膠塗布等，於基板塗布本發明之液晶顯示元件用密封劑而形成框狀之密封圖案。繼而，進行以下步驟，即，於本發明之液晶顯示元件用密封劑未硬化之狀態下，將液晶之微滴滴加塗布於密封圖案之框內整個面，並立刻使另一基板與其重疊。其後，進行將密封劑加熱使其硬化之步驟，藉由進行以上步驟之方法，能夠獲得液晶顯示元件。又，亦可於將密封劑加熱使其硬化之步驟之前，進行對密封圖案部分照射紫外線等光而使密封劑暫時硬化之步驟。

[發明之效果]

【0078】 根據本發明，能夠提供一種保存穩定性、接著性、及低液晶污染性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，根據本發明，能夠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】

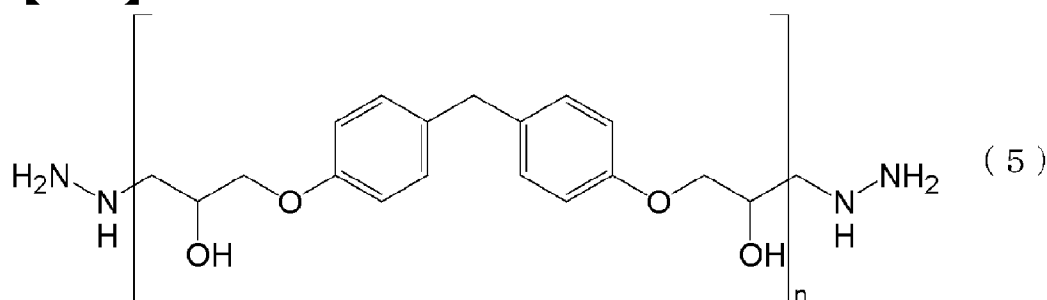
【0079】 以下，例舉實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0080】 (化合物B之製作)

向安裝有回流冷卻管之100 mL容積之茄形燒瓶放入四氫呋喃50 mL、乙醇50 mL、一水合肼10 g (0.2莫耳)、及重複單位 $n=7$ 之雙酚F二環氧丙基醚19.2 g (0.02莫耳)，進行回流冷卻，並同時於60°C攪拌一晚。繼而，將所獲得之溶液移至1000 mL容積之茄形燒瓶，加入水500 mL進行攪拌。其後，過濾所獲得之混合液，利用真空烘箱於60°C對殘渣進行真空乾燥，製作下述式(5)中之 n 為7之化合物B。

再者，所獲得之化合物B之結構係藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及FT-IR來確認。

【0081】



【0082】 (化合物C之製作)

除了使用重複單位 $n=11$ 之雙酚F二環氧丙基醚19.2 g (0.02莫耳)來代替重複單位 $n=7$ 之雙酚F二環氧丙基醚19.2 g (0.02莫耳)以外，以與上述「(化合物B之製作)」相同之方式製作上述式(5)中之 n 為11之化合物C。

再者，所獲得之化合物C之結構係藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及FT-IR來確認。

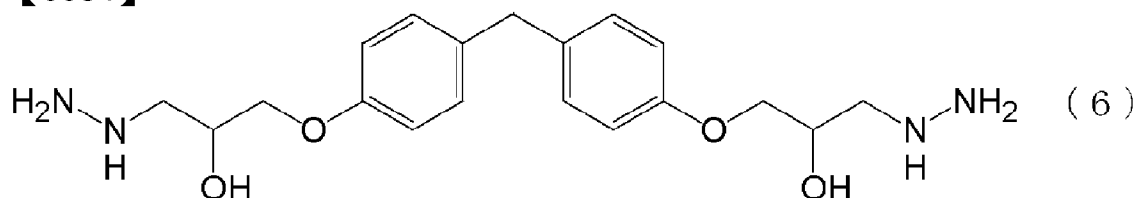
【0083】 (化合物D之製作)

向安裝有回流冷卻管之100 mL容積之茄形燒瓶放入四氫呋喃50 mL、乙醇50 mL、一水合肼10 g (0.2莫耳)、及雙酚F二環氧丙基醚6.24 g (0.02莫耳)，進行回流冷卻，並同時於60°C攪拌一晚。繼而，將所獲得之溶液移至1000 mL容積之茄

形燒瓶，加入水500 mL進行攪拌。其後，過濾所獲得之混合液，利用真空烘箱於60°C對殘渣進行真空乾燥，製作由下述式(6)所表示之化合物D。

再者，所獲得之化合物D之結構係藉由¹H-NMR、¹³C-NMR及FT-IR來確認。

【0084】

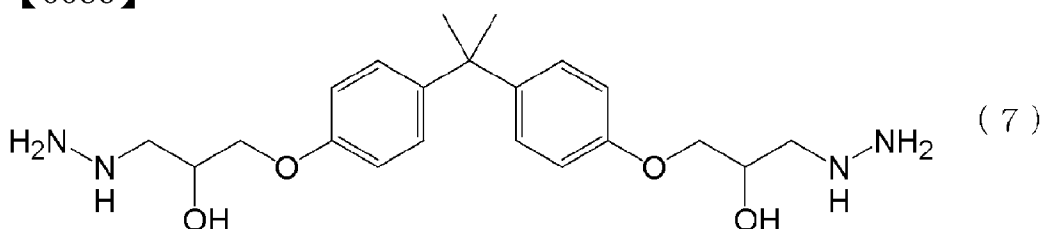


【0085】 (化合物E之製作)

除了使用雙酚A二環氧丙基醚6.8 g (0.02莫耳)來代替雙酚F二環氧丙基醚6.24 g (0.02莫耳)以外，以與上述「(加成物A之合成)」相同之方式製作由下述式(7)所表示之化合物E。

再者，所獲得之化合物E之結構係藉由¹H-NMR、¹³C-NMR及FT-IR來確認。

【0086】

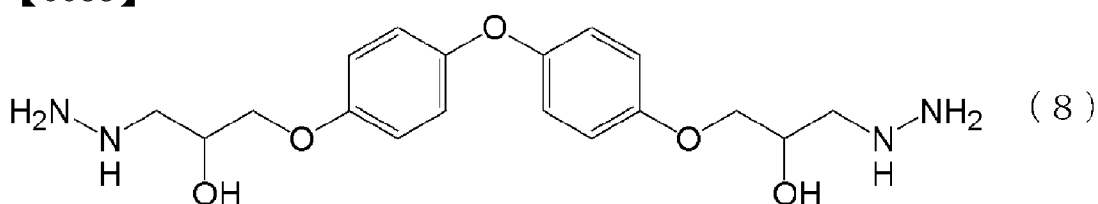


【0087】 (化合物F之製作)

除了使用雙(4-環氧丙氧基苯基)醚6.28 g (0.02莫耳)來代替雙酚F二環氧丙基醚6.24 g (0.02莫耳)以外，以與上述「(加成物A之合成)」相同之方式製作由下述式(8)所表示之化合物F。

再者，所獲得之化合物F之結構係藉由¹H-NMR、¹³C-NMR及FT-IR來確認。

【0088】



【0089】（實施例1~16、比較例1~13）

按照表1~4記載之摻合比，使用行星式攪拌機（Thinky公司製造、「去泡攪拌太郎」）將各材料混合後，進一步使用三輥研磨機進行混合，藉此製備實施例1~16、比較例1~13之各液晶顯示元件用密封劑。

【0090】 <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評價。將結果示於表1~4。

【0091】（保存穩定性）

針對實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑，測定剛製造後之初始黏度、及製造後於25°C存放6天後的黏度。將（存放後之黏度）/（初始黏度）作為增黏率，將增黏率未達1.3者設為「◎」，將1.3以上且未達1.7者設為「○」，將1.7以上且未達2.0者設為「△」，將2.0以上者設為「×」，而對保存穩定性進行評價。

再者，液晶顯示元件用密封劑之黏度係使用E型黏度計（BROOK FIELD公司製造、「DV-III」）於25°C且於旋轉速度1.0 rpm之條件進行測定。

【0092】（接著性）

利用行星式攪拌機使平均粒徑4 μm之間隔粒子（積水化學工業公司製造、「Micropearl SP-2050」）1質量份均勻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質量份。取極少量之分散有間隔粒子之液晶顯示元件用密封劑放於附ITO薄膜之玻璃基板（20 mm×45 mm×厚度0.7 mm）之中央部，並使同型之附ITO薄膜之玻璃基板重疊於其上。按壓使液晶顯示元件用密封劑延展，使用金屬鹵素燈照射100 mW/cm²之紫外線（波長365 nm）30秒後，以120°C加熱1小時使液晶顯示元件用密封劑硬化，從而獲得接著試驗片。以表面具有TN用聚醯亞胺配向膜（日產化學公司製造、「SE6414」）之玻璃基板代替附ITO薄膜之玻

璃基板時，亦以相同之方式獲得接著試驗片。

使用張力計對所獲得之各接著試驗片測定接著強度（接著力）。

將接著強度為 2.5 kg/cm^2 以上之情形設為「◎」，將 2.0 kg/cm^2 以上且未達 2.5 kg/cm^2 之情形設為「○」，將 1.5 kg/cm^2 以上且未達 2.0 kg/cm^2 之情形設為「△」，將接著強度未達 1.5 kg/cm^2 之情形設為「×」，而對接著性進行評價。

【0093】（低液晶污染性）

使平均粒徑 $7 \mu\text{m}$ 之間隔微粒子（積水化學工業公司製造、「Micropearl SI-H050」）1質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質量份，並填充至注射器，利用離心消泡機（AWATRON AW-1）進行消泡。使用點膠機，於噴嘴直徑 $0.4 \text{ mm}\phi$ 、噴嘴間距 $42 \mu\text{m}$ 、注射器噴出壓 $100\sim 400 \text{ kPa}$ 、塗布速度 60 mm/sec 之條件，將消泡處理後之液晶顯示元件用密封劑呈框狀塗布於2片配向膜及附ITO之基板中之一者。此時，以液晶顯示元件用密封劑之線寬成為約 1.0 mm 之方式調整噴出壓。繼而，於塗布有液晶顯示元件用密封劑之基板的液晶顯示元件用密封劑之框內整個面，滴加塗布液晶（東京化成工業公司製造、「4-戊基-4-聯苯甲腈」）之微滴，放置2小時後於真空下貼合另一基板。針對貼合後之基板，自貼合起靜置15分鐘後，使用金屬鹵素燈對液晶顯示元件用密封劑部分照射 100 mW/cm^2 之紫外線30秒，使液晶顯示元件用密封劑暫時硬化。繼而，以 120°C 加熱1小時，進行正式硬化，從而製作液晶顯示元件。

使用偏光顯微鏡（基恩士公司製造、「VHX-5000」）對所獲得之液晶顯示元件確認配向混亂（顯示不均）。配向混亂係根據顯示部之色不均來判斷，將於液晶顯示元件完全未觀察到顯示不均之情形設為「○」，將於密封周邊部（液晶顯示元件用密封劑附近）之一部分存在顯示不均之情形設為「△」，將遍及整個密封周邊部產生顯示不均之情形設為「×」，而對低液晶污染性進行評價。

【0094】 [表1]

			實施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	
組成 (質 量 份)	硬化性 樹脂	雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「EBECRYL3700」)	40	40	40	40	40	40	40	40	
		雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (Neo Chemical 公司製造、「NEA5528F」)	5	5	5	5	5	5	5	5	
		部分丙烯酸改質二苯醚型環氧化合物 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「KRM8287」)	15	15	15	15	15	15	15	15	
	熱硬化 劑	胺加成 物	由式 (1) 所表示之化合物 A (R^1 均為甲基, n 為 1 以上 10 以下) (ADEKA 公司製造、「ADEKA HARDENER EH-5057PK」, 熔點 70°C)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
			由式 (5) 所表示之化合物 B (n 為 7) (熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			由式 (5) 所表示之化合物 C (n 為 11) (熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			化合物 D (熔點 100°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			化合物 E (熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			化合物 F (熔點 120°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
		咪唑化 合物	1-(2-氰乙基)-2-十一基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol C11Z- CN」, 熔點 50°C)	0.1	0.2	0.3	0.6	-	-	-	-
			1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2E4MZ- CN」, 熔點 30°C)	-	-	-	-	0.3	0.6	-	-
			1-(2-氰乙基)-2-苯基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2PZ- CN」, 熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	0.3	0.6
		其他	癸二酸二醯肼 (大塚化學公司製造、「SDH」, 熔點 188°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
	光自由 基聚合 起始劑	肟酯化合物 (ADEKA 公司製造、「Adeka Arkles NCI-930」)	1	1	1	1	1	1	1	1	
	無機填 充劑	二氧化矽 (Admatechs 公司製造、「Admafine SO-C2」)	20	20	20	20	20	20	20	20	
	有機填 充劑	丙烯酸聚合物微粒子 (Aica Kogyo 公司製造、「Zefiac F351」)	8	8	8	8	8	8	8	8	
	矽烷偶 合劑	3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (Chisso 公司製造、「Sila-Ace S-510」)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	液晶顯示元件用密封劑整體中之胺加成物之含量 (質量%)			3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
	液晶顯示元件用密封劑整體中之咪唑化合物之含量 (質量%)			0.11	0.21	0.32	0.64	0.32	0.64	0.32	0.64
胺加成物之含量/咪唑化合物之含量 (質量比)			35	17.5	11.7	5.8	11.7	5.8	11.7	5.8	
評價	接著性	保存穩定性	◎	◎	○	△	○	△	○	△	
		對附 ITO 薄膜之玻璃基板之接著性	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	
		對聚醯亞胺配向膜之接著性	◎	◎	◎	△	○	△	○	△	
		低液晶污染性	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0095】 [表2]

			實施例								
			9	10	11	12	13	14	15	16	
組成 (質量 份)	硬化性 樹脂	雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「EBECRYL3700」)	40	40	40	40	40	40	40	40	
		雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (Neo Chemical 公司製造、「NEA5528F」)	5	5	5	5	5	5	5	5	
		部分丙烯酸改質二苯醚型環氧化合物 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「KRM8287」)	15	15	15	15	15	15	15	15	
	熱硬化 劑	胺加成 物	由式 (1) 所表示之化合物 A (R ¹ 均為甲基, n 為 1 以上 10 以下) (ADEKA 公司製造、「ADEKA HARDENER EH- 5057PK」, 熔點 70°C)	5	2.4	1.5	-	-	-	-	-
			由式 (5) 所表示之化合物 B (n 為 7) (熔點 110°C)	-	-	-	19.6	-	-	-	-
			由式 (5) 所表示之化合物 C (n 為 11) (熔點 110°C)	-	-	-	-	35	-	-	-
			化合物 D (熔點 100°C)	-	-	-	-	-	3.8	-	-
			化合物 E (熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	4	-
			化合物 F (熔點 120°C)	-	-	-	-	-	-	-	3.8
		咪唑化 合物	1-(2-氰乙基)-2-十一基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol C11Z- CN」, 熔點 50°C)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
			1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2E4MZ- CN」, 熔點 30°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			1-(2-氰乙基)-2-苯基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2PZ-CN」, 熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			其他	癸二酸二醯肼 (大塚化學公司製造、「SDH」, 熔點 188°C)	-	-	-	-	-	-	-
	光自由 基聚合 起始劑	脂肪化合物 (ADEKA 公司製造、「Adeka Arkles NCI-930」)	1	1	1	1	1	1	1	1	
	無機填 充劑	二氧化矽 (Admatechs 公司製造、「Admafine SO-C2」)	20	20	20	20	20	20	20	20	
	有機填 充劑	丙烯酸聚合物微粒子 (Aica Kogyo 公司製造、「Zefiac F351」)	8	8	8	8	8	8	8	8	
	矽烷 偶合劑	3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (Chisso 公司製造、「Sila-Ace S-510」)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	液晶顯示元件用密封劑整體中之胺加成物之含量 (質量%)			5.3	2.6	1.6	17.9	28.0	4.0	4.3	4.0
	液晶顯示元件用密封劑整體中之咪唑化合物之含量 (質量%)			0.32	0.32	0.33	0.27	0.24	0.32	0.32	0.32
	胺加成物之含量/咪唑化合物之含量(質量比)			16.7	8.0	5.0	65.3	116.7	12.7	13.3	12.7
評價	接著性	保存穩定性	△	◎	◎	○	○	○	○	○	
		對附 ITO 薄膜之玻璃基板之接著性	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	
		對聚醯亞胺配向膜之接著性	◎	○	△	○	△	○	○	○	
		低液晶污染性	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0096】 [表3]

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8		
組成 (質量 份)	硬化性樹脂	雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「EBECRYL3700」)	40	40	40	40	40	40	40	40	
		雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (Neo Chemical 公司製造、「NEA5528F」)	5	5	5	5	5	5	5	5	
		部分丙烯酸改質二苯醚型環氧化合物 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「KRM8287」)	15	15	15	15	15	15	15	15	
	熱硬化劑	胺加成 物	由式 (1) 所表示之化合物 A (R ¹ 均為甲基, n 為 1 以上 10 以下) (ADEKA 公司製造、「ADEKA HARDENER EH- 5057PK」, 熔點 70°C)	3.5	-	-	-	-	-	-	-
			由式 (5) 所表示之化合物 B (n 為 7) (熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			由式 (5) 所表示之化合物 C (n 為 11) (熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			化合物 D (熔點 100°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			化合物 E (熔點 110°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
			化合物 F (熔點 120°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
		咪唑化 化合物	1-(2-氰乙基)-2-十一基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol C11Z-CN」, 熔 點 50°C)	-	0.1	0.2	0.3	0.6	-	-	-
			1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2E4MZ- CN」, 熔點 30°C)	-	-	-	-	-	0.6	-	-
			1-(2-氰乙基)-2-苯基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2PZ-CN」, 熔 點 110°C)	-	-	-	-	-	-	0.6	-
			其他								
		光自由基聚 合起始劑	癸二酸二醯肼 (大塚化學公司製造、「SDH」, 熔點 188°C)	-	-	-	-	-	-	-	1.4
			脲酯化合物 (ADEKA 公司製造、「Adeka Arkles NCI-930」)	1	1	1	1	1	1	1	1
			無機填充劑								
			二氧化矽 (Admatechs 公司製造、「Admafine SO-C2」)	20	20	20	20	20	20	20	20
	有機填充劑										
	丙烯酸聚合物微粒子 (Aica Kogyo 公司製造、「Zefiac F351」)	8	8	8	8	8	8	8	8		
	矽烷偶合劑										
3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (Chisso 公司製造、「Sila-Ace S-510」)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			
液晶顯示元件用密封劑整體中之胺加成物之含量 (質量%)		3.8	-	-	-	-	-	-	-		
液晶顯示元件用密封劑整體中之咪唑化合物之含量 (質量%)		-	0.11	0.22	0.33	0.66	0.66	0.66	-		
胺加成物之含量/咪唑化合物之含量 (質量比)		-	-	-	-	-	-	-	-		
評價	接著性	保存穩定性	◎	◎	◎	△	×	×	×	△	
		對附 ITO 薄膜之玻璃基板之接著性	×	×	△	△	△	△	△	◎	
		對聚醯亞胺配向膜之接著性	×	×	×	△	△	△	△	◎	
		低液晶污染性	○	○	○	○	○	○	○	×	

【0097】 [表4]

			比較例					
			9	10	11	12	13	
組成 (質量份)	硬化性樹脂	雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「EBECRYL3700」)		40	40	40	40	40
		雙酚 A 型環氧丙烯酸酯 (Neo Chemical 公司製造、「NEA5528F」)		5	5	5	5	5
		部分丙烯酸改質二苯醚型環氧化合物 (DAICEL-ALLNEX 公司製造、「KRM8287」)		15	15	15	15	15
	熱硬化劑	胺加成物	由式 (1) 所表示之化合物 A (R^1 均為甲基, n 為 1 以上 10 以下) (ADEKA 公司製造、「ADEKA HARDENER EH-5057PK」, 熔點 70°C)	-	-	-	-	-
			由式 (5) 所表示之化合物 B (n 為 7) (熔點 110°C)	19.6	-	-	-	-
			由式 (5) 所表示之化合物 C (n 為 11) (熔點 110°C)	-	35	-	-	-
			化合物 D (熔點 100°C)	-	-	3.8	-	-
			化合物 E (熔點 110°C)	-	-	-	4	-
			化合物 F (熔點 120°C)	-	-	-	-	3.8
		咪唑化合物	1-(2-氰乙基)-2-十一基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol C11Z-CN」, 熔點 50°C)	-	-	-	-	-
			1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2E4MZ-CN」, 熔點 30°C)	-	-	-	-	-
			1-(2-氰乙基)-2-苯基咪唑 (四國化成工業公司製造、「Curezol 2PZ-CN」, 熔點 110°C)	-	-	-	-	-
		其他	癸二酸二醯肼 (大塚化學公司製造、「SDH」, 熔點 188°C)	-	-	-	-	-
	光自由基聚合起始劑	膾酯化合物 (ADEKA 公司製造、「Adeka Arkles NCI-930」)		1	1	1	1	1
	無機填充劑	二氧化矽 (Admatechs 公司製造、「Admafine SO-C2」)		20	20	20	20	20
	有機填充劑	丙烯酸聚合物微粒子 (Aica Kogyo 公司製造、「Zefiac F351」)		8	8	8	8	8
	矽烷偶合劑	3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (Chisso 公司製造、「Sila-Ace S-510」)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	液晶顯示元件用密封劑整體中之胺加成物之含量 (質量%)			17.9	28.0	4.1	4.3	4.1
	液晶顯示元件用密封劑整體中之咪唑化合物之含量 (質量%)			-	-	-	-	-
	胺加成物之含量/咪唑化合物之含量 (質量比)			-	-	-	-	-
評價	保存穩定性		○	○	○	○	○	
	接著性	對附 ITO 薄膜之玻璃基板之接著性	○	△	○	○	○	
		對聚醯亞胺配向膜之接著性	×	×	×	×	×	
	低液晶污染性		○	○	○	○	○	

[產業上之可利用性]

【0098】 根據本發明，能夠提供一種保存穩定性、接著性、及低液晶污染性優異之液晶顯示元件用密封劑。又，根據本發明，能夠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

【發明申請專利範圍】

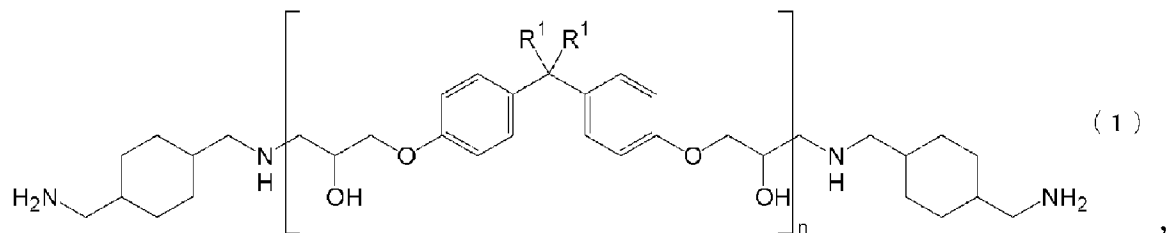
【請求項1】一種液晶顯示元件用密封劑，其係含有硬化性樹脂及熱硬化劑者，且特徵在於：

上述液晶顯示元件用密封劑進一步含有光自由基聚合起始劑，

上述熱硬化劑包含環氧化合物之胺加成物、及咪唑化合物，

上述胺加成物包含由下述式（1）所表示之化合物，

上述咪唑化合物之熔點為130°C以下，

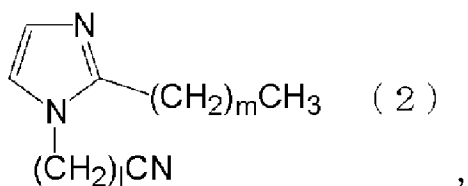


式（1）中，R¹分別獨立為氫原子或甲基，n為1以上10以下之整數。

【請求項2】如請求項1之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述液晶顯示元件用密封劑整體中之上述胺加成物之含有比率為2質量%以上5質量%以下。

【請求項3】如請求項1或2之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述咪唑化合物具有碳數10以上之烷基鏈。

【請求項4】如請求項1或2之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述咪唑化合物包含由下述式（2）所表示之化合物，



式（2）中，m為1以上10以下之整數，l為1以上3以下之整數。

【請求項5】如請求項1或2之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述液晶顯示元件用密封劑整體中之上述咪唑化合物之含有比率為0.1質量%以上0.7質量%以下。

【請求項6】如請求項1或2之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述胺加成物之含量相對於上述咪唑化合物之含量的比率（胺加成物之含量/咪唑化合物之含量）以質量比計為15以上50以下。

【請求項7】一種上下導通材料，其含有請求項1、2、3、4、5或6之液晶顯示元件用密封劑、及導電性微粒子。

【請求項8】一種液晶顯示元件，其具有請求項1、2、3、4、5或6之液晶顯示元件用密封劑之硬化物、或請求項7之上下導通材料之硬化物。