



(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 I504667 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：102143740

(22)申請日：中華民國 93 (2004) 年 06 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

G02F1/1341 (2006.01)

|          |            |    |             |
|----------|------------|----|-------------|
| (30)優先權： | 2003/06/04 | 日本 | 2003-159905 |
|          | 2003/06/04 | 日本 | 2003-159906 |
|          | 2003/06/04 | 日本 | 2003-159909 |
|          | 2003/06/06 | 日本 | 2003-162774 |
|          | 2003/06/10 | 日本 | 2003-165410 |
|          | 2003/07/02 | 日本 | 2003-270397 |
|          | 2003/07/24 | 日本 | 2003-279299 |
|          | 2003/07/31 | 日本 | 2003-284115 |
|          | 2003/11/25 | 日本 | 2003-394614 |
|          | 2003/11/25 | 日本 | 2003-394615 |
|          | 2003/11/25 | 日本 | 2003-394616 |
|          | 2003/11/25 | 日本 | 2003-394617 |
|          | 2003/11/25 | 日本 | 2003-394618 |
|          | 2003/11/25 | 日本 | 2003-394619 |

(71)申請人：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：谷川滿 TANIKAWA, MITSURU (JP)；渡邊貴志 WATANABE, TAKASHI (JP)；尾山雄一 OYAMA, YUICHI (JP)；山本拓也 YAMAMOTO, TAKUYA (JP)；宇和川決 UWAGAWA, SADAMU (JP)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

JP 11-188720A

JP 2000-336144A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：3 共 82 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物、液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件

(57)摘要

為提供一種硬化性樹脂組成物，其作為液晶顯示元件用密封劑而以液晶滴下法製造液晶顯示元件時，其對液晶之污染少、對玻璃之黏結性良好、且不會產生單元間隙不均；並提供液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件。

本發明之硬化性樹脂組成物，係含有因光及/或熱硬化之硬化性樹脂及聚合起始劑；該硬化性樹脂，為於 1 分子內具有(甲基)丙烯酸基與環氧基之結晶性(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂。

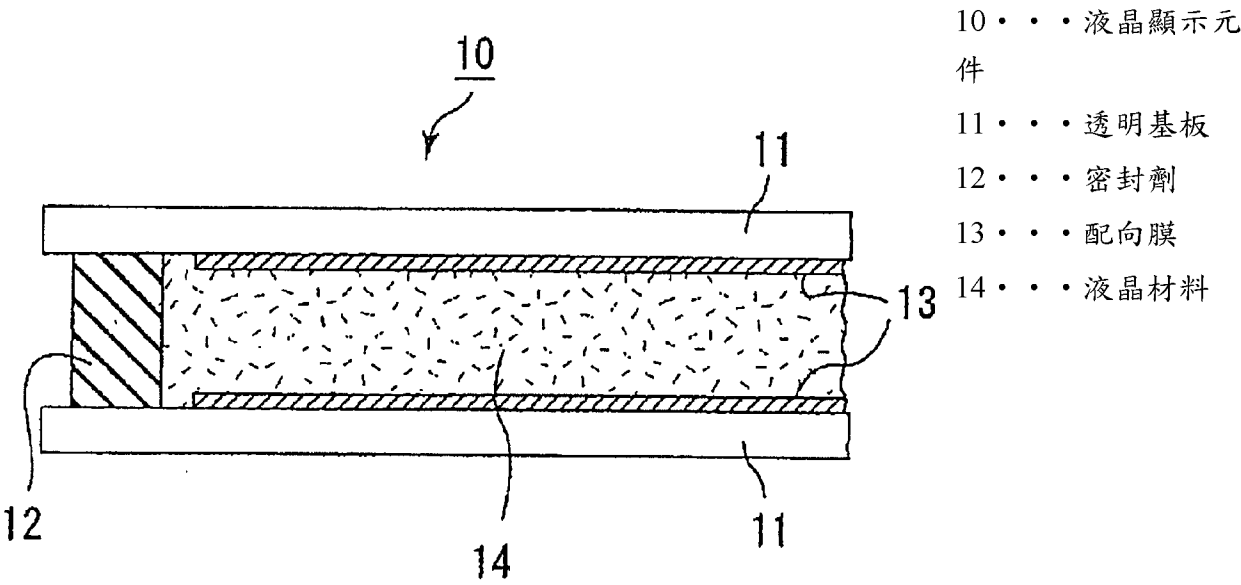


圖 1

## 發明摘要

公告本

※ 申請案號：

102143740 (由99185906分案)

※ 申請日：

93.6.4

※IPC 分類：C08L 63/00 (2006.01)

G02F 1/1341 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物、液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件

## 【中文】

為提供一種硬化性樹脂組成物，其作為液晶顯示元件用密封劑而以液晶滴下法製造液晶顯示元件時，其對液晶之污染少、對玻璃之黏結性良好、且不會產生單元間隙不均；並提供液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件。

本發明之硬化性樹脂組成物，係含有因光及/或熱硬化之硬化性樹脂及聚合起始劑；該硬化性樹脂，為於1分子內具有(甲基)丙烯酸基與環氧基之結晶性(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

- 10      液晶顯示元件
- 11      透明基板
- 12      密封劑
- 13      配向膜
- 14      液晶材料

**【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

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物、液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硬化性樹脂組成物、液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件，其作為液晶顯示元件用密封劑使用以液晶滴下法製造液晶顯示元件時，對液晶的污染少，對基板的黏結性良好，且不會產生單元間隙不均。

## 【先前技術】

【0002】 以往，液晶顯示單元等液晶顯示元件之製作，係將 2 片附電極之透明基板相隔既定間隔相對向，於其周圍以硬化性樹脂組成物構成之密封劑密封，使密封劑硬化形成液晶單元，再將液晶由設置於液晶單元之一部分的液晶注入口注入液晶單元內，再將該液晶注入口以密封劑或封口劑封住而製成。

【0003】 亦即，首先，於 2 片附電極基板中任一者上，以網板印刷使用熱硬化性密封劑而形成設有液晶注入口之密封圖案，並於 60~100℃ 進行預烘烤使密封劑中的溶劑乾燥。接著，將 2 片基板隔著間隔物相對向進行對準及貼合，於 110~220℃ 進行熱壓 10~90 分鐘調整密封部附近之間隙後，於烘箱中以 110~220℃ 加熱 110~120 分鐘，使密封劑正式硬化。接著，由液晶注入口注入液晶，最後，使用封口劑將液晶注入口封住，而製成液晶顯示元件。

【0004】 但，若依該製作方法會產生以下問題：因熱應力產生位置偏

離、間隙不均、密封劑與基板之密合性下降等;殘留溶劑產生熱膨脹發生氣泡造成間隙不均或密封缺陷;密封硬化時間長;預烘烤製程煩雜;因溶劑揮發而造成密封劑可使用時間短;液晶注入費時等等。特別是，對於近年之大型液晶顯示元件來說，液晶注入之非常費時已成為大問題。

【0005】 對於此，一種使用光硬化熱硬化併用型密封劑，所謂滴下法之液晶顯示元件製造方法正被檢討。滴下法中，首先，於 2 片附電極基板中一者以網板印刷將密封劑印刷，以形成長方形之密封圖案(密封部)。接著，於密封劑未硬化狀態下將液晶之微小滴滴下塗布於透明基板框內之全面範圍，並馬上將另一片透明基板重疊，照射紫外線於密封部以進行暫時硬化。之後，於液晶退火時加熱進行正式硬化，以製作液晶顯示元件。若基板之貼合係於減壓下進行時，可以極高效率製造液晶顯示元件。今後該滴下法被期盼成為液晶顯示裝置製造方法之主流。

【0006】 但是，以滴下法之液晶顯示元件之製造方法仍有幾個必須克服的問題點。

【0007】 第 1 個問題點為液晶污染的問題。因滴下法具有將未硬化之密封劑直接與液晶接觸之製程，故密封劑成分溶出於液晶造成液晶污染會造成重大問題。若液晶污染，則於密封劑周圍部之液晶配向會發生混亂，造成色偏差等顯示不良之情形。

【0008】 以往作為密封劑使用之硬化性樹脂組成物中之硬化性樹脂，例如已揭示之雙酚 A 型環氧樹脂之部分(甲基)丙烯酸化物(專利文獻 1~5)、(甲基)丙烯酸酯樹脂(專利文獻 6)等，但該等硬化性樹脂與液晶材料之極性值接近，具有容易親和的性質，故有溶出至液晶的傾向。

【0009】 又，作為活性自由基產生劑而配合於密封劑之聚合起始劑亦為液晶污染的原因。以往配合於密封劑作為聚合起始劑使用者為低分子有機化合物，該種聚合起始劑容易溶出至液晶，再者，因聚合終了後仍會殘留來自聚合起始劑之殘渣，該殘渣會溶出至液晶造成液晶污染，或者在液晶再配向之加熱時變成逸氣(outgas)，使玻璃基板間之黏結力下降或產生間隙斑。

【0010】 對於此點，專利文獻 7 揭示一種液晶裝置，其係將含光聚合性組成物、與具有(甲基)丙烯醯基氧基之光聚合起始劑的透明性高分子物質形成材料，加以聚合形成透明性高分子物質，並被支持於 2 片透明基板間而形成液晶裝置。該液晶裝置因未使用低分子量之聚合起始劑，於聚合終了後聚合起始劑的殘渣體不易溶出至液晶中，故可改善液晶配向混亂或色偏差等顯示不良的問題。但是，仍未完全防止殘渣溶出至液晶，且並未解決滴下法中聚合起始劑在未硬化時與液晶接觸而溶出於液晶，或硬化後之聚合起始劑其殘渣體因液晶再配向之加熱而變成逸氣的問題。

【0011】 又，配合作為黏結助劑之烷氧基矽烷化合物亦為污染的原因。以往之密封劑係使用  $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -異氰酸丙基三甲氧基矽烷等烷氧基矽烷化合物作為黏結助劑，但該等烷氧基矽烷化合物亦具有容易溶出於液晶中之性質。

【0012】 第 2 個問題點為密封劑的黏結性。一般來說，由紫外線硬化型樹脂組成物所形成之密封劑比起以往之熱硬化型樹脂組成物所形成的密封劑，其與玻璃基板之黏結性較低。又，為使密封劑的耐熱性提高，有朝

提高樹脂玻璃轉化溫度的方向上改良，但是樹脂的玻璃轉化溫度變高，反而使與玻璃基板的黏結性更下降。使與玻璃基板之黏結性提高的方法已知有添加矽烷偶合劑等方法，但不僅提高黏結性的效果不夠，且仍然會有矽烷偶合劑溶出造成液晶污染的問題。

【0013】 專利文獻 8 揭示一種環氧樹脂性黏結劑組成物，係含有由玻璃轉化溫度 45°C 的樹脂構成之核層與玻璃轉化溫度 105°C 的樹脂構成之殼層所形成的核殼粒子。該等在環氧樹脂之熱硬化反應時，核殼粒子之樹脂成分會因熱而膨潤，吸收來自外部的衝擊而提高樹脂硬化物之耐衝擊性，其結果，使剝離黏結力提高。但，因該方法係以加熱使核殼粒子膨潤為前提，故推測對紫外線硬化型樹脂組成物(或者於併用紫外線硬化型及熱硬化型組成物時，先進行紫外線硬化製程者)之黏結性不具提高的效果。

【0014】 第 3 個問題點為間隙斑的問題。以滴下法製作液晶顯示裝置時，先前的密封劑因光硬化造成硬化性太高，使光硬化後之線膨脹率變大使基板偏離而有產生間隙斑等情形。

【0015】 因此，希望能有一種硬化性樹脂組成物，其可解決液晶污染問題、密封劑之黏結性、間隙斑的問題，且可用為液晶顯示元件用密封劑。

【0016】

專利文獻 1：特開平 6-160872 號公報

專利文獻 2：特開平 1-243029 號公報

專利文獻 3：特開平 7-13173 號公報

專利文獻 4：特開平 7-13174 號公報

專利文獻 5：特開平 7-13175 號公報

專利文獻 6：特開平 7-13174 號公報

專利文獻 7：特開平 5-264980 號公報

專利文獻 8：特開平 7-224144 號公報

### 【發明內容】

【0017】 有鑑於上述現狀，本發明之目的為提供一種硬化性樹脂組成物、液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件。其在作為液晶顯示元件用密封劑而以液晶滴下法製造液晶顯示元件時，對液晶的污染少，對基板的黏結性良好，且不會產生單元間隙不均。

【0018】 本發明人等針對液晶污染的問題致力探討，發現藉由選擇特定的硬化性樹脂、聚合起始劑及黏結助劑，以作為液晶顯示元件用密封劑使用時，即使於未硬化狀態下接觸液晶，亦可得到不易污染液晶之硬化性樹脂組成物，完成了本發明的第 1、第 2 及第 3。又，第 1 之本發明為特別能解決硬化性樹脂造成之液晶污染者，第 2 之本發明為特別能解決聚合起始劑造成之液晶污染者，第 3 之本發明為特別能解決黏結助劑造成之液晶污染者。故，第 1~第 3 之本發明可分別獨立實施，但組合複數實施時，可得到更高的效果。

【0019】 第 1 之本發明為一種硬化性樹脂組成物，其含有藉光及/或熱硬化之硬化性樹脂與聚合起始劑，且前述硬化性樹脂係由結晶性環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應形成之(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂。

【0020】 (甲基)丙烯酸變性環氧樹脂因 1 分子內具有(甲基)丙烯酸基及環氧基，故可因光或熱而硬化。故，若以本發明第 1 之硬化性樹脂組成物作為液晶顯示元件用密封劑，可先照射光後暫時停止，之後再加熱進行

正式硬化，對以滴下法製造液晶顯示元件是適用的。

【0021】 此種(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂，其作為原料之結晶性環氧樹脂其純度高，雜質含量少，故可推測不易污染液晶。

【0022】 又，本說明書中之(甲基)丙烯酸係指丙烯酸或甲基丙烯酸。又，本說明書中之結晶性樹脂係指以差示掃描熱量計測定差示熱量時，呈現銳利且明確之熔點峰，且結晶化度超過 10%之樹脂；非結晶性樹脂意指以差示掃描熱量計測定差示熱時，不呈現銳利且明確之熔點峰，且結晶化度為 10%以下之樹脂。

【0023】 上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂以結晶性者為佳。結晶性之(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂因結晶性高，故分子間之交互作用強，因而即使將未硬化之樹脂與液晶接觸也不易污染液晶。

【0024】 上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂之熔點以 80℃ 以下為佳。因為若超過 80℃，在配合時必需加熱至高溫，故會產生凝膠化等問題。較佳下限為 40℃。若未滿 40℃，凝集力會下降，則本發明硬化性樹脂組成物硬化後之硬化物之密合性會下降。

【0025】 上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂其樹脂骨架中硫原子與氧原子合計以 5~10 為佳。若不滿 5，分子極性會變低而容易污染液晶，若超過 10，則耐溼性可能會變差。

【0026】 上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂其樹脂骨架中硫原子與氧原子合計除以總原子數之值，較佳下限為 0.08、較佳上限為 0.14。若不滿 0.08，極性變低而容易污染液晶，若超過 0.14，則耐溼性可能會變差。

【0027】 上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂可藉由將結晶性環氧樹脂

與(甲基)丙烯酸反應而製造。

【0028】 上述結晶性環氧樹脂並無特別限定，可列舉如：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、氫醌型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、芪型環氧樹脂、硫化物型環氧樹脂、醚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂及該等之衍生物等。

【0029】 上述作為原料使用之結晶性環氧樹脂，熔點以 140℃ 以下較佳。若超過 140℃，有時在變性反應時會發生凝膠化。更佳之上限為 120℃。又，較佳之下限為 40℃。若不滿 40℃，則結晶性可能會下降。

【0030】 上述將結晶性環氧樹脂與(甲基)丙烯酸進行反應之方法無特別限制，可使用習知之方法。

【0031】 上述結晶性環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應時，以使用鹼性觸媒為佳，上述鹼性觸媒並無特別限定，可列舉如，N,N-二甲基苯胺、三乙胺、三苯基磷、氯化鐵、氯化鋅、氯化鈎等。

【0032】 又，上述結晶性環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應時，以於上述鹼性觸媒存在下、對環氧基 1 當量，以(甲基)丙烯酸 1~0.5 當量進行反應為佳。

【0033】 第 1 本發明之硬化性樹脂組成物中，上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂之配合量，較佳下限為 10 重量%、較佳上限為 50 重量%。若未滿 10 重量%，硬化後之硬化物之密合性會降低；若超過 50 重量%，則組成物會發生結晶化。

【0034】 第 1 本發明之硬化性樹脂組成物中，除上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂以外，亦可含有其他硬化性樹脂。

【0035】 如此之硬化性樹脂，可列舉如：(甲基)丙烯酸酯、乙烯衍生物、苯乙烯衍生物、環氧樹脂等。其中由可迅速進行反應或黏結性良好的觀點，以(甲基)丙烯酸酯、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂為佳。

【0036】 上述硬化性樹脂以分子內具有氫鍵結性官能基為佳。藉此，硬化性樹脂彼此的結合性會提高，即使與液晶接觸也不易污染液晶。上述硬化性樹脂之分子內加成反應性官能基較佳為 2 個以上，又以 2~4 個為更佳。藉此，可減少硬化後未反應樹脂之殘存量，而能防止未反應樹脂污染液晶。

【0037】 上述(甲基)丙烯酸酯，可列舉如，具氨基甲酸酯鍵結之氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有縮水甘油基之化合物與(甲基)丙烯酸所衍生之環氧(甲基)丙烯酸酯、1 分子中含有 3 個以上 OH 基之多元醇或聚酯多元醇與(甲基)丙烯酸衍生為殘留 1 個以上 OH 基狀態之(甲基)丙烯酸酯等。

【0038】 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，可列舉如，異佛爾酮二異氰酸酯等二異氰酸酯與丙烯酸或羥基乙基丙烯酸酯等、與具有異氰酸酯加成反應性之反應性化合物之衍生物等。該等衍生物亦可以己內酯或多元醇等將鏈延長。又，市售品可列舉如，U-122P、U-340P、U-4HA、U-1084A(皆為新中村化學公司製)、KRM7595、KRM7610、KRM7619(皆為代謝爾 UCB 公司製)等。

【0039】 上述環氧(甲基)丙烯酸酯，可列舉如，雙酚 A 型環氧樹脂或丙二醇二縮水甘油醚等環氧樹脂與(甲基)丙烯酸所衍生之環氧(甲基)丙烯酸酯等。又，市售品可列舉如，EA1020、EA-6320、EA-5520(皆為新中村化學公司製)，或環氧酯 70PA、環氧酯 3002A(皆為共榮社化學公司製)等。

【0040】 上述由 1 分子中含有 3 個以上 OH 基之多元醇或聚酯多元醇與(甲基)丙烯酸衍生為殘留 1 個以上 OH 基狀態之(甲基)丙烯酸酯，可列舉如，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸四氫呋喃酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸異冰片酯、2-羥乙基甲基丙烯酸酯、縮水甘油甲基丙烯酸酯、聚乙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、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基甲基丙烯酸酯等。

【0041】 上述環氧樹脂並無特別限定，可列舉如，(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂、氨基甲酸酯變性(甲基)丙烯酸環氧樹脂等。

【0042】 上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂，可列舉如，將酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、三(羥基苯基)烷基型環氧樹脂、四(羥基苯基)烷基型環氧樹脂、環狀脂肪族環氧樹脂等，經部分(甲基)丙烯酸化者。其中，又以酚醛清漆型環氧樹脂之部分(甲基)丙烯酸化者較佳。藉使用酚醛清漆型之環氧樹脂作為基質樹脂，比起用直鏈狀雙酚型環氧樹脂，更能改善本發明密封劑等之貯藏安定性。

【0043】 上述(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂之原料環氧樹脂，例如，作為酚醛清漆型可列舉如：線性酚醛清漆型、甲酚酚醛清漆型、聯苯酚醛清漆型、三酚酚醛清漆型、二環戊二烯酚醛清漆型等，作為雙酚型可列舉如：雙酚 A 型、雙酚 F 型、2,2'-二烯丙基雙酚 A 型、氫化雙酚型、聚環氧丙烷雙酚 A 型、環狀脂肪族環氧化物等。此等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0044】 關於上述環氧樹脂之市售品，作為上述雙酚 A 型環氧樹脂

可列舉如，耶皮可特 828、耶皮可特 834、耶皮可特 1001、耶皮可特 1004(皆為日本環氧樹脂公司製)、耶皮庫龍 850、耶皮庫龍 860、耶皮庫龍 4055(皆為大日本油墨化學工業公司製)等；作為上述雙酚 F 型環氧樹脂可列舉如，耶皮可特 807(日本環氧樹脂公司製)、耶皮庫龍 830(大日本油墨化學工業公司製)等；作為上述線性酚醛清漆型環氧樹脂可列舉如，耶皮庫龍 N-740、N-770、N-775(大日本油墨化學工業公司製)、耶皮可特 152、154(日本環氧樹脂公司製)等；作為上述甲酚酚醛清漆型可列舉如，耶皮庫龍 N-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-695、N-665-EXP、N-672-EXP(大日本油墨化學工業公司製)等。

【0045】 又，上述環狀脂肪族環氧樹脂，可列舉如，謝羅奇塞得 2021、謝羅奇塞得 2080、謝羅奇塞得 3000(皆為代謝爾 UBC 公司製)等；上述環氧樹脂之部分(甲基)丙烯酸化者，可列舉如，藉由將環氧樹脂與(甲基)丙烯酸依常法於鹼性觸媒存在下反應得到者。

【0046】 藉由適當改變上述環氧樹脂之配合量及(甲基)丙烯酸之配合量，可得到所需丙烯酸化率之環氧樹脂。具體而言，對環氧基 1 當量，羧酸之較佳下限為 0.1 當量，較佳上限為 0.5 當量；更佳下限為 0.2 當量，更佳上限為 0.4 當量。

【0047】 上述氨基甲酸酯變性(甲基)丙烯酸環氧樹脂，可列舉如，將多元醇與 2 官能以上之異氰酸酯反應，再將其與具有羥基之(甲基)丙烯酸單體及縮水甘油反應者，或，不使用多元醇，而將 2 官能以上之異氰酸酯與具有羥基之(甲基)丙烯酸單體及縮水甘油反應者；再者，亦可為將縮水甘油與具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸單體反應者。

【0048】 具體而言，例如，首先，將三羥甲基丙烷 1 莫耳與異佛爾酮二異氰酸酯 3 莫耳於錫系觸媒下反應。再將得到化合物中所殘存之異氰酸酯基，與具有羥基之丙烯酸單體之丙烯酸羥基乙酯，及具有羥基之環氧化物之縮水甘油進行反應而製得。

【0049】 上述多元醇並無特別限定，可列舉如，乙二醇、甘油、山梨糖醇、三羥甲基丙烷、(聚)丙二醇等。

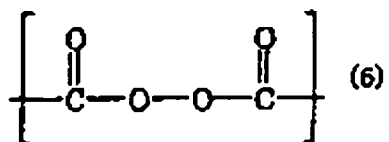
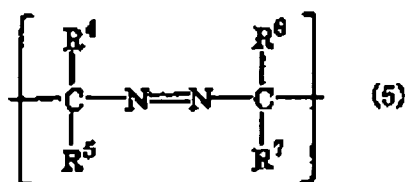
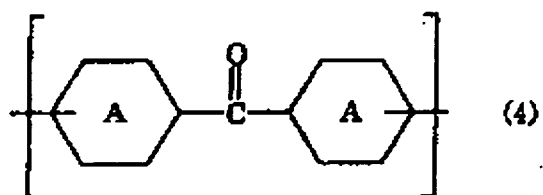
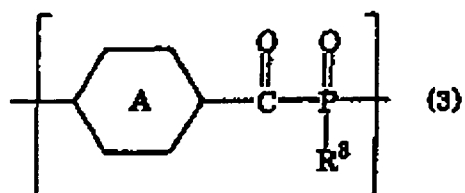
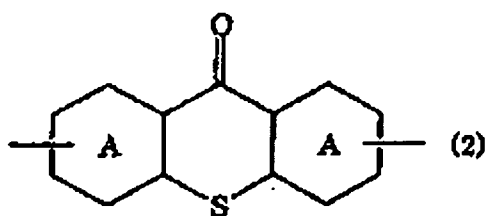
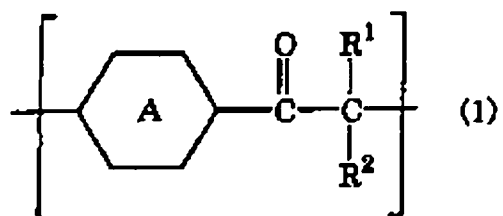
【0050】 上述異氰酸酯，只要具有 2 官能以上即可並無特別限定，可列舉如，異佛爾酮二異氰酸酯、2,4-甲苯撐二異氰酸酯、2,6-甲苯撐二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(MDI)、氫化 MDI、聚合 MDI、1,5-萘二異氰酸酯、降冰片烷二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、苯撐二甲基二異氰酸酯(XDI)、氫化 XDI、離胺酸二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、三(異氰酸酯苯基)硫磷酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、1,6,10-十一烷三異氰酸酯等。

【0051】 上述具有羥基之甲基丙烯酸酯單體無特別限定，可列舉如，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；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；二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 變性環氧丙烯酸酯等環氧丙烯酸酯等。此等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0052】 第 2 之本發明為一種硬化性樹脂組成物，係含有因光及/熱而硬化之硬化性樹脂及聚合起始劑，前述聚合起始劑為一種自由基聚合起始劑，於 1 分子中具有可因光及/熱照射解離為 2 種活性自由基之自由基聚合起始基及氫鍵性官能基。

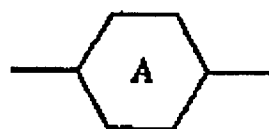
【0053】 上述自由基聚合起始劑中，自由基聚合起始基係可因光及/熱照射解離為 2 種活性自由基，意即使自由基聚合反應開始之官能基。其中，具有可因光解離為 2 種活性自由基之自由基聚合基的自由基聚合起始劑，因適用於滴下法，故較佳。如此之自由基聚合起始基，可列舉如羰基、含硫基、偶氮基、含有機過氧化物基等，其中，又以具有下述通式(1)~(6)所示構造之基為佳。

【0054】



【0055】 上述通式(1)~(6)中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各自獨立，表示碳原子數 1~6 之烷基、氫原子、羥基、碳原子數 1~6 之烷基、(甲基)丙烯酸基、苯基， $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 表示胺基、碳原子數 1~6 之烷基、氫原子、羥基、碳原子數 1~6 之烷氧基、(甲基)丙烯酸基、碳原子數 1~6 之烷基或具有鹵基之芳香環，

【0056】



(7)

【0057】 表示碳原子數 1~6 之烷基或具有鹵基亦可之芳香環。

【0058】 其中，較佳者為可吸收較弱光而解離出活性自由基種之具上述通式(1)~(4)所示構造之基，且由活性自由基產生效率觀點，以具有上述通式(1)所示構造之基更佳。

【0059】 上述氫鍵結性官能基只要為具有氫鍵結性之官能基或殘基即可，不特別限定，可列舉如 OH 基、 $NH_2$ 基、NHR 基(R 表示芳香族或脂肪族烴，及該等之衍生物)、COOH 基、CONH<sub>2</sub> 基、NHOH 基等；或者分子內具有 NHCO 鍵、NH 鍵、CONHCO 鍵、NH—NH 鍵等殘基之基等。

【0060】 上述自由基聚合起始劑因具有如此之氫鍵結性官能基，即使將未硬化之第 2 本發明之硬化性樹脂組成物與液晶接觸，自由基聚合起始劑也不易溶出，而不易產生液晶污染。

【0061】 上述自由基聚合起始劑較佳為 1 分子中含有 2 個上述氫鍵結性官能基。又，以因光及/或熱照射使自由基聚合起始基解離所產生之 2 個活性自由基種任一者皆具有至少 1 個氫鍵結性官能基為佳。亦即，上述氫

鍵結性官能基，在因光及/或熱照射使自由基聚合起始基解離產生 2 個活性自由基種時，以使任一者之活性自由基種皆具有至少 1 個氫鍵結性官能基而配置於分子中為佳。藉此，所產生之所有活性自由基種即使接觸液晶時，上述聚合起始劑會停留在硬化性樹脂組成物中，使聚合起始劑成分不易溶出至液晶中、而不易產生液晶污染。

【0062】 上述自由基聚合起始劑進一步以 1 分子中含有 2 個以上反應性官能基較佳。藉分子中具有反應性官能基，上述自由基聚合起始劑本身會與硬化性樹脂形成共聚物而被固定，即使聚合終了聚合起始劑之殘渣亦不會溶出至液晶中，且於液晶再配向之加熱時也不會成為逸氣。

【0063】 上述反應性官能基只要是可以聚合反應與後述硬化性樹脂鍵結之官能基即可，無特別限定，可列舉如，環氧基或氧雜環丁烷基等環狀醚基、(甲基)丙烯基、苯乙烯基等。其中又以(甲基)丙烯基或環氧基較佳。

【0064】 上述自由基聚合起始劑之 2 個以上的反應性官能基中，以至少其一為(甲基)丙烯酸基為佳，且較佳為至少其一為環狀醚基。又，因光及/或熱照射使自由基聚合起始基解離所產生之 2 個活性自由基種任一者較佳為至少具有一個反應性官能基。亦即，上述反應性官能基，在因光及/或熱照射使自由基聚合起始基解離產生 2 個活性自由基種時，以使任一者之活性自由基種皆具有至少 1 個反應性官能基而配置於分子中為佳。藉此，所產生之活性自由基種會與硬化性樹脂形成共聚物而被固定，即使聚合終了聚合起始劑之殘渣亦不會溶出至液晶中，且於液晶再配向之加熱時也不會成為逸氣。

【0065】 上述自由基聚合起始劑之數目平均分子量之較佳下限為

300。若不滿 300，則自由基聚合起始劑成分會溶出至液晶中，而容易使液晶配向混亂。較佳之上限為 3000。若超過 3000，則使得第 2 本發明之硬化性樹脂組成物黏度之調整變得困難。

【0066】 上述自由基聚合起始劑於乙腈中測定之 350nm 的莫耳吸光係數，較佳為  $200 \sim 10000 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ 。若不滿  $200 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ，在作為液晶顯示元件用密封劑使用時，必須以不滿 350nm 之高能量線照射否則無法充分硬化，但以該高能量線照射可能會使液晶或配向膜劣化。若超過  $10000 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ，在作為液晶顯示元件用密封劑使用時，若以 350nm 左右之紫外線照射，則僅有表面先硬化，而無法使內部充分硬化。更佳者為  $300 \sim 3000 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ 。

【0067】 又，本說明書中，上述莫耳吸光係數係指下述式(7)所示含有上述自由基聚合起始劑之乙腈溶液，以蘭伯特－比爾定律(Lambert－Beer's law)所決定之  $\epsilon (\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1})$  值。

【0068】

$$\log(I_0/I) = \epsilon cd \quad (7)$$

【0069】 又，上述式(7)中，I 表示穿透光之強度。 $I_0$  表示乙腈純溶劑之穿透光強度、c 表示莫耳濃度(M)、d 表示溶液層之厚度(cm)。 $\log(I_0/I)$  表示吸光度。

【0070】 上述自由基聚合起始劑，於乙腈中測定之 430nm 的莫耳吸光係數較佳為  $100 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$  以下。若超過  $100 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ，則會因可見光區波長之光而產生活性自由基，操作性會變得非常差。

【0071】 上述自由基聚合起始劑之製造方法並無特別限定，可使用習知的方法，可列舉如以下方法：使用(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸氯化物，

將上述分子內具有 2 個以上自由基聚合起始基與羥基之醇衍生物進行(甲基)丙烯酸酯化;將上述分子內具有 2 個以上自由基聚合起始基與羥基或胺基之化合物，與分子內具有 2 個以上環氧基化合物之其中之一環氧基進行反應;將上述分子內具有 2 個以上自由基聚合起始基與羥基或胺基之化合物，與分子內具有 2 個以上環氧基化合物之其中之一環氧基反應，再將殘餘之環氧基與(甲基)丙烯酸或具有活性氫基之(甲基)丙烯酸酯單體或苯乙烯單體等進行反應;將上述分子內具有 2 個以上自由基聚合起始基與羥基或胺基之化合物與環狀酯化合物或具有羥基之羧酸化合物等反應，再將上述羥基進行(甲基)丙烯酸酯化;將上述分子內具有 2 個以上自由基聚合起始基與羥基或胺基之化合物，與二官能異氰酸酯衍生物合成氨基甲酸酯衍生物，再將其中之一的異氰酸酯與(甲基)丙烯酸、縮水甘油、具有羥基之(甲基)丙烯酸酯單體、苯乙烯單體等進行反應等。

【0072】 上述分子內具有 2 個以上環氧基之化合物，可列舉如二官能環氧樹脂化合物。

【0073】 上述二官能環氧樹脂化合物並無特別限定，可列舉如，雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂等；將此等氫化之環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、氨基甲酸酯變性環氧樹脂、苯二甲二胺等環氧化之含氮環氧樹脂；含聚丁二烯或硝基丁二烯橡膠(NBR)之橡膠變性環氧樹脂等。此等之二官能環氧樹脂化合物可為固體狀，亦可為液體狀。

【0074】 上述具有羥基之(甲基)丙烯酸酯單體並無特別限定，可列舉如，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；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；二(甲基)丙烯酸酯等。此等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0075】 上述二官能異氰酸酯衍生物，可列舉如，二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、甲苯撐二異氰酸酯(TDI)、二甲苯二異氰酸酯(XDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、萘二異氰酸酯(NDI)、聯甲苯胺二異氰酸酯(TPDI)、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、二環己基甲烷二異氰酸酯(HMDI)、三甲基六亞甲基二異氰酸酯(TMHDi)等。

【0076】 第 2 本發明之硬化性樹脂組成物中，上述自由基聚合起始劑對硬化性樹脂 100 重量份之配合量，較佳下限為 0.1 重量份，較佳上限為 15 重量份。若不滿 0.1 重量份，會有第 2 本發明之硬化性樹脂組成物無法充分硬化的情形；若超過 15 重量份，則貯藏安定性可能會下降。更佳之下限為 1 重量份，更佳之上限為 7 重量份。

【0077】 本發明之硬化性樹脂組成物中，除上述自由基聚合起始劑以外，尚可含有其他的自由基聚合起始劑。該種其他之自由基聚合起始劑只要是可因光及/或熱而產生自由基之化合物即可，不特別限定。

【0078】 上述因熱而產生自由基之自由基聚合起始劑，可列舉如，月桂醯過氧化物、苯甲醯過氧化物、二異丙苯過氧化物等過氧化物；偶氮二異丁腈等偶氮化合物。

【0079】 上述因光而產生自由基之自由基聚合起始劑，可列舉如，苯乙酮化合物、二苯甲酮化合物、安息香化合物、安息香醚化合物、醯基膦氧化物化合物、噻噸酮化合物等。具體而言，可列舉如，苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、苯偶醯、苯甲醯基異丙醚、苄基二甲基縮酮、1-羥基環己

基苯基酮、噻噸酮等。此等之其他自由基聚合起始劑可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0080】 本發明之硬化性樹脂組成物中，上述其他的自由基聚合起始劑對上述硬化性樹脂 100 重量份之含量，較佳下限為 0.1 重量份，較佳上限為 10 重量份。若不滿 0.1 重量份，會有無法充分硬化之情形；若超過 10 重量份，則自由基聚合起始劑可能會殘存而污染液晶。更佳之下限為 1 重量份，更佳之上限為 5 重量份。

【0081】 第 3 本發明為一種含有可因光及/或熱而硬化之硬化性樹脂、聚合起始劑及黏結助劑之硬化性樹脂組成物。前述黏結助劑為分子量 500 以上之烷氧基矽烷化合物，及/或分子量為 200 以上且氫鍵結性官能基價為  $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  之烷氧基矽烷化合物。

【0082】 又，上述烷氧基矽烷化合物為以下述通式(8)所示之化合物。

【0083】



【0084】 式(8)中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  之後為各自獨立，構造可列舉如烴基、氫，但較佳者為甲基、乙基、丙基。又， $n$  為 1~3 之整數。

【0085】 含有此種烷氧基矽烷化合物中分子量 500 以上之第 3 本發明硬化性樹脂組成物，即使以液晶滴下法製造液晶顯示元件時作為液晶顯示元件用密封劑，也不會因黏結助劑而造成液晶之污染。

【0086】 如此之分子量為 500 以上之烷氧基矽烷化合物並無特別限定，可列舉如，三(3-三甲氧基矽烷基丙基)異氰酸酯、N-三乙氧基矽烷基

丙基奎寧氨基甲酸酯、(十三氟-1,1,2,2-四氫辛基)三乙氧基矽烷、(十七氟-1,1,2,2-四氫癸基)三乙氧基矽烷、雙[(3-甲基二甲氧基矽烷)丙基]聚環氧丙烷、雙(戊二酮酸)鈦-O,O'-雙(氧乙基)-胺基丙基三乙氧基矽烷等。該等烷氧基矽烷化合物可使用例如智索公司製、荒川化學公司製(「康波賽蘭 E202」)等之市售品，亦可藉由具有反應性基及/或聚合性基之烷氧基矽烷合成之。

【0087】 又，含有此種烷氧基矽烷化合物中分子量 200 以上、且氫鍵結性官能基價為  $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3 \text{ mol/g}$  之第 3 本發明硬化性樹脂組成物，即使以液晶滴下法製造液晶顯示元件時作為液晶顯示元件用密封劑，也不會因黏結助劑造成液晶之污染。

【0088】 又，上述氫鍵結性官能基價可藉由下述式(9)算出。

【0089】

氫鍵結性官能基價 (mol/g) = 1 分子中之氫鍵結性官能基數/分子量 (9)

【0090】 上述烷氧基矽烷化合物中之氫鍵結性官能基，只要是具有一  $\text{NH}_2$  基以外之氫鍵結性官能基或殘基等即可，無特別限定，可列舉如，-OH 基、-SH 基、-NHR 基(R 代表芳香族烴、脂肪族烴或該等之衍生物)、-COOH 基、-NHOH 基等官能基；或分子內存在 -NHCO-、-NH-、-CONHCO-、-NH-NH- 等之殘基等。

【0091】 如此之分子量為 200 以上之且氫鍵結性官能基價為  $2 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3 \text{ mol/g}$  之烷氧基矽烷化合物並無特別限定，可列舉如，N-3-丙烯醯氧基-2-羥基丙基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(N-烯丙胺)丙基三甲氧基矽烷、雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、雙[3-(三乙

氧基矽烷)丙基]尿素、雙(三甲氧基矽烷基丙基)胺、雙[3-(三甲氧基矽烷)丙基]乙二胺、3-(2,4-二硝基苯基胺基)丙基三乙氧基矽烷、N-(羥基乙基)-N-甲基胺基丙基三甲氧基矽烷、2-羥基-4-(3-三乙氧基丙氧基)二苯基酮、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、O-(甲基丙烯醯氧基乙基)-N-(三乙氧基矽烷基丙基)氨基甲酸酯、N-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-1-苯基乙基-N'-三乙氧基矽烷基丙基脲、O-(炔丙氧基)-N-(三乙氧基矽烷基丙基)氨基甲酸酯、(3-三乙氧基矽烷基丙基)-三級丁基脲、N-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-4-羥基丁醯胺、(S)-N-3-三乙氧基矽烷基丙基-O-薄荷脲、3-(三乙氧基矽烷基丙基)-對硝基苯甲醯胺、N-(三乙氧基矽烷基丙基)-O-聚氧乙烯氨基甲酸酯、N-三乙氧基矽烷基丙基奎寧氨基甲酸酯、N-三乙氧基矽烷基丙基奎寧氨基甲酸酯、N-[5-(三甲氧基矽烷基)-2-氮雜-1-氧代戊烷]己內醯胺、O-(乙烯氧基乙基)-N-(三乙氧基矽烷基丙基)氨基甲酸酯等。

【0092】 該等分子量為 200 以上、且氫鍵結性官能基價為  $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  之烷氧基矽烷化合物，亦可使用例如奇索公司製等之市售品。又，該等烷氧基矽烷化合物亦可藉由具有  $\text{NH}_2$  基、NCO 基、丙烯醯基、環氧基等反應性官能基之市售烷氧基矽烷等而合成。可列舉如，3-胺基丙基三甲氧基矽烷與卡倫茲 MOI(昭和電工公司製)之等量反應物、3-胺基丙基三甲氧基矽烷與耶皮可特 828(日本環氧樹脂公司製)之等量反應物、3-胺基丙基三甲氧基矽烷與 3-丙烯醯氧基丙基三甲基矽烷之等量反應物、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷與 2-羥基乙基丙烯酸酯樹脂之等量反應物、3

—異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷與 3—巰基丙基三甲基矽烷之等量反應物、3—異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷與 3—環氧丙氧基丙基三甲基矽烷之等量反應物、3—環氧丙氧基丙基三甲基矽烷與 2—羥基乙基丙烯酸酯樹脂之等量反應物、3—環氧丙氧基丙基三甲基矽烷與 3—巰基丙基三甲基矽烷之等量反應物等。

【0093】 上述分子量為 500 以上之烷氧基矽烷化合物，及分子量為 200 以上、且氫鍵結性官能基價為  $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  之烷氧基矽烷化合物，可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0094】 上述烷氧基矽烷化合物，以至少具有 1 個以上之聚合性官能基及/或反應性官能基為佳。藉此，第 3 本發明之硬化性樹脂組成物在硬化時，上述烷氧基矽烷化合物會嵌入硬化物中，故硬化後不會溶出至液晶中。

【0095】 上述聚合性官能基、反應性官能基，只要是具有自由基聚合性、陽離子聚合性、陰離子聚合性之聚合性官能基或與活性氫可反應之反應性官能基即可，無特別限定。上述聚合性官能基，可列舉如丙烯醯基、甲基丙烯醯基、環氧基、乙烯基等。上述可與活性氫反應之反應性官能基，可列舉如，異氰酸酯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、環氧基等。其中，以可與一般性密封劑硬化成分一起硬化、且對液晶不易溶解的觀點，較佳為擇自環氧基、丙烯醯基及甲基丙烯醯基所構成群中至少一種。

【0096】 第 3 本發明之硬化性樹脂組成物中，上述烷氧基矽烷化合物對上述硬化性樹脂 100 重量份之配合量，較佳下限為 0.1 重量份，較佳上限為 20 重量份。若不滿 0.1 重量份，會有無法充分發揮黏結強度或耐水性等機能之情形；若超過 20 重量份，則會有損害硬化性等硬化性樹脂組成物基

本機能之虞。

【0097】 本發明人等針對密封劑黏結性的問題致力探討之後，發現若對硬化後之硬化物其玻璃轉化溫度為特定值之硬化性樹脂組成物，藉由配合具有特定核殼構造之樹脂微粒子，則即使以光硬化之場合，仍能得到顯著提高與基板黏結性之效果，並完成第 4 之本發明。第 4 之本發明為一種含有因光及/或熱可硬化之硬化性樹脂、聚合起始劑及樹脂微粒子之硬化性樹脂組成物。前述樹脂微粒子，為一種具有橡膠彈性之玻璃轉化溫度為 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下之樹脂所構成之核粒子、與形成於前述核粒子表面且由玻璃轉化溫度為 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之樹脂所構成之殼層者，而硬化物，以升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、頻率 $10\text{Hz}$ 的條件依動態黏彈性測定法(DMA 法)所測定之玻璃轉化溫度為 $120^{\circ}\text{C}$ 以上。

【0098】 上述樹脂微粒子，係具有橡膠彈性之玻璃轉化溫度為 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下之樹脂所構成之核粒子、與形成於前述核粒子表面且由玻璃轉化溫度為 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之樹脂所構成之殼層。

【0099】 又，本說明書中之玻璃轉化溫度如無特別限定，意指以通常之 DSC 法，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之條件測定者。

【0100】 上述具有橡膠彈性之玻璃轉化溫度為 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下之樹脂無特別限定，較佳者為例如(甲基)丙烯酸單體之聚合物。

【0101】 上述(甲基)丙烯酸單體，可列舉如，丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等。該等(甲基)丙烯酸單體可單獨聚合，亦可共聚合 2 種以上。

【0102】 上述玻璃轉化溫度為 50~150℃ 之樹脂並無特別限定，可列舉如，將甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、4-氯苯乙烯、2-乙基苯乙烯、丙烯腈、氯乙烯等聚合之聚合物。該等單體可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0103】 上述樹脂微粒子之粒徑可依第 4 本發明之硬化性樹脂組成物之使用目的適當選擇，但作為液晶顯示元件用密封劑使用時，較佳下限為 0.01 $\mu\text{m}$ ，較佳上限為 5 $\mu\text{m}$ 。若在此範圍內，則樹脂微粒子對上述硬化性樹脂之表面積可充分增大，並有效展現核層之膨潤效果，且作為液晶顯示元件用密封劑使用時，亦可確保基板間間隙除去之作業性。

【0104】 上述樹脂微粒子之製造方法並無特別限定，可舉例如，僅使用構成核之單體，依乳化聚合法形成核粒子後，再加入構成殼層之單體進行聚合，而於核粒子之表面上形成殼層的方法等。

【0105】 第 4 本發明之硬化性樹脂組成物中，上述樹脂微粒子對上述硬化性樹脂 100 重量份之配合量，較佳下限為 15 重量份，較佳上限為 50 重量份。若不滿 15 重量份，無法得到充分之黏結性提高效果，若超過 50 重量份，則增黏會超過所須之黏結性。更佳之上限為 20 重量份。

【0106】 第 4 本發明之硬化性樹脂組成物，以升溫速度 5℃/分、頻率 10Hz 的條件依動態黏彈性測定法(DMA 法)所測定之玻璃轉化溫度為 120℃ 以上。若不滿 120℃，即使添加上述樹脂微粒子也無法得到提高與玻璃基板黏結性之效果。玻璃轉化溫度無特別的上限，但較佳上限為 180℃。若超過 180℃，有無法得到充分黏結性之情形。更佳之上限為 150℃。

【0107】 又，此處之硬化物意指可因光及/或熱而硬化之硬化物。

【0108】 第 4 本發明之硬化性樹脂組成物，較佳者為接著玻璃基板進行硬化時之黏結強度在  $150\text{N/cm}^2$  以上。若不滿  $150\text{N/cm}^2$ ，則製得之液晶顯示裝置之強度可能會不足。

【0109】 又，上述黏結強度，可藉由例如使用本發明之硬化性樹脂組成物將 2 片玻璃基板黏結並硬化後，欲將 2 片玻璃基板剝離所須之拉張強度來求得。

【0110】 本發明人等對間隙斑的問題致力探討後，發現若使用含無機粒子且顯示特定平均線膨脹率之硬化性樹脂組成物，則不會產生因基板偏離而產生之單元間隙不均，並藉以完成第 5 及第 6 之本發明。

【0111】 第 5 之本發明為一種含有以光及/或熱而硬化之硬化性樹脂、聚合起始劑及平均粒子徑  $1\mu\text{m}$  以下無機粒子之硬化性樹脂組成物。僅以光使該硬化性樹脂組成物硬化時，由低於硬化物之玻璃轉化溫度  $40^\circ\text{C}$  的溫度至低於硬化物之玻璃轉化溫度  $10^\circ\text{C}$  的溫度為止之平均線膨脹率  $\alpha_1$  為  $1\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ，且，從高於玻璃轉化溫度  $10^\circ\text{C}$  的溫度至高於玻璃轉化溫度  $40^\circ\text{C}$  的溫度為止之平均線膨脹率  $\alpha_2$  為  $2\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 。

【0112】 第 6 之本發明為一種含有以光及/或熱而硬化之硬化性樹脂、聚合起始劑及平均粒子徑  $1\mu\text{m}$  以下無機粒子之硬化性樹脂組成物。以光及熱使該硬化性樹脂組成物硬化時，由低於硬化物之玻璃轉化溫度  $40^\circ\text{C}$  的溫度至低於硬化物之玻璃轉化溫度  $10^\circ\text{C}$  的溫度為止之平均線膨脹率  $\alpha_1$  為  $5\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ ，從高於玻璃轉化溫度  $10^\circ\text{C}$  的溫度至高於玻璃轉化溫度  $40^\circ\text{C}$  的溫度為止之平均線膨脹率  $\alpha_2$  為  $1\times 10^{-4}\sim 3\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。

【0113】 第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物，以 1 分子中具有環狀醚基及自由基聚合性官能基為佳。藉此，第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物可同時兼具光硬化性及熱硬化性，在以滴下製程製造液晶顯示裝置時作為密封劑、封口劑及上下導通材料中至少之一使用時，可藉由以光照射進行暫時硬化後，再以加熱進行正式硬化。

【0114】 上述本第 5 及第發明 6 之硬化性樹脂組成物中所使用硬化性樹脂之環狀醚基無特別限定，例如，以環氧基或氧雜環丁烷基為佳。又，上述反應性樹脂中之自由基聚合性官能基無特別限定，例如，以(甲基)丙烯酸基為佳。

【0115】 上述第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物中所使用硬化性樹脂之環狀醚基與自由基聚合性官能基合計之官能基當量，其較佳之下限為 2.5mmol/g，較佳之上限為 5.5mmol/g。若不滿 2.5mmol/g，耐熱性及耐濕性會變差；若超過 5.5mmol/g，則對基板等之密合性會不足。

【0116】 上述第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物中所使用硬化性樹脂之自由基聚合性官能基之官能基當量，較佳之下限為 2.0mmol/g，較佳之上限為 5.0mmol/g。若不滿 2.0mmol/g，耐熱性及耐濕性會變差，若超過 5.0mmol/g，則對基板等之密合性會不足。

【0117】 上述第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物中，所使用硬化性樹脂之自由基聚合性官能基之當量除以環狀醚基之當量之值，較佳之下限為 1，較佳之上限為 9。若不滿 1，光反應性會下降，不僅間隙調整後即使以光照射密封劑也不會產生初期之暫時硬化，且對液晶之溶出亦變多；若超過 9，則黏結性或透溼性之方面會變得不足。

【0118】 上述第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物中所使用硬化性樹脂，以與液晶互溶性低且無污染之觀點，較佳為具有羥基及/或氨基甲酸酯鍵結者，又，以提高耐熱性之觀點，較佳為具有擇自聯苯基骨架、萘骨架、雙酚骨架、酚醛清漆型環氧樹脂之部分(甲基)丙烯酸化物中之至少之種分子骨架者。

【0119】 上述第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物中所使用硬化性樹脂，進一步以具有原子數 24 以下之環狀構造為佳。此處之原子數，意指構成上述環狀構造分子中之碳、氫、氧等原子數的合計。若原子數超過 24，則無法滿足後述線膨脹係數、且耐熱性變差。

【0120】 上述第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物中，所使用硬化性樹脂中環狀構造之當量，較佳下限為 1.5mmol/g，較佳上限為 6.0mmol/g。若不滿 1.5mmol/g，線膨脹係數會變大而無法滿足後述範圍；若超過 6.0mmol/g，則對基板等之密合性可能會不夠。

【0121】 構成上述環狀構造之原子並無特別限定，但較佳為骨架構造為碳原子，且該種環狀構造較佳為芳香族性者。

【0122】 上述芳香族性無特別限定，可列舉如苯、茚、萘、萘滿、蒽、菲等。

【0123】 上述第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物中，所使用硬化性樹脂的數目平均分子量，較佳之下限為 300，較佳上限為 550。若不滿 300，則可能會溶出至液晶使液晶配向混亂；若超過 550，因增黏，而變得難以調製密封劑、封口劑或上下導通材料。

【0124】 上述無機粒子具有防止第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組

成物硬化收縮、並使之達成下述線膨脹係數的作用。

【0125】 上述無機粒子無特別限定，可列舉如以二氧化矽、矽藻土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鐵、氧化鎂、氧化錫、氧化鈦、氫氧化鎂、氫氧化鋁、碳酸鎂、硫酸鋇、石膏、矽酸鈣、滑石、玻璃珠、絹雲母活性白土、膨潤土、氮化鋁、氮化矽、蒙脫石、蒙脫石高嶺石、水鋁英石、鈦酸鉀、沸石、海泡石、碳酸鈣、氧化鈣、氧化鎂、肥粒鐵、赤鐵礦、硼酸鋁等所構成者。其中，以二氧化矽、氧化鋁較佳。

【0126】 上述無機粒子之形狀無特別限定，可列舉如球狀、針狀、板狀等定型物或非定型物等。

【0127】 上述無機粒子，可藉由擇自具有透過間隔物使咪唑基骨架與烷氧基矽烷基鍵結之構造的咪唑矽烷化合物、環氧基矽烷化合物及胺基矽烷化合物所構成群中之至少一種進行表面處理。藉由該表面處理之實施，可提高上述無機粒子與上述反應性樹脂之親和性，同時，該等可作為矽烷偶合劑而作用，提高黏結力及保存安定性。

【0128】 上述無機粒子之平均粒徑上限為  $1\mu\text{m}$ 。若超過  $1\mu\text{m}$ ，則本發明之光熱硬化性樹脂組成物因光及/或熱硬化後之硬化物其表面會變得凹凸不平，單元間隙之精度會變差。較佳下限為  $0.01\mu\text{m}$ ，較佳上限為  $0.1\mu\text{m}$ 。若不滿  $0.01\mu\text{m}$ ，則觸變性會變高，而產生凝集物。

【0129】 第 5 及第 6 本發明之硬化性樹脂組成物，對硬化性樹脂 100 重量份上述無機粒子之含量，較佳之下限為 10 重量份，較佳上限為 50 重量份；更佳之下限為 15 重量份，更佳上限為 35 重量份。

【0130】 第 5 本發明之硬化性樹脂組成物僅以光使之硬化時，從低

於硬化物玻璃轉化溫度  $40^{\circ}\text{C}$  的溫度至低於硬化物玻璃轉化溫度  $10^{\circ}\text{C}$  的溫度為止之平均線膨脹率  $\alpha_1$  為  $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，且，從高於玻璃轉化溫度  $10^{\circ}\text{C}$  的溫度至高於玻璃轉化溫度  $40^{\circ}\text{C}$  的溫度為止之平均線膨脹率  $\alpha_2$  為  $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 。若平均線膨脹率  $\alpha_1$  不滿  $1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 、或平均線膨脹率  $\alpha_2$  不滿  $2 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，在依滴下法製造液晶顯示裝置時作為密封劑、封口劑、上下導通材料使用時，在以光照射進行暫時硬化後，即使以加熱進行正式硬化對基板等之密合亦可能不足，而無法得到充分的黏結性。若平均線膨脹率  $\alpha_1$  超過  $5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 、或平均線膨脹率  $\alpha_2$  超過  $1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ ，則暫時硬化時基板可能會偏離而產生單元間隙不均。

【0131】 第 6 本發明之硬化性樹脂組成物在以光及熱使之硬化時，從低於硬化物玻璃轉化溫度  $40^{\circ}\text{C}$  的溫度至低於硬化物玻璃轉化溫度  $10^{\circ}\text{C}$  的溫度止之平均線膨脹率  $\alpha_1$  為  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ；從高於玻璃轉化溫度  $10^{\circ}\text{C}$  的溫度至高於玻璃轉化溫度  $40^{\circ}\text{C}$  的溫度止之平均線膨脹率  $\alpha_2$  為  $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 。若平均線膨脹率  $\alpha_1$  不滿  $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、或平均線膨脹率  $\alpha_2$  不滿  $1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，在依滴下法製造液晶顯示裝置時作為密封劑、封口劑、上下導通材料使用時，在以光照射進行暫時硬化後，即使以加熱進行正式硬化對基板等之密合也可能不足，而無法得到充分之黏結性。若平均線膨脹率  $\alpha_1$  超過  $1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 、或平均線膨脹率  $\alpha_2$  超過  $3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，則製得之液晶顯示裝置之耐熱性或冷熱循環特性會變差。

【0132】 以上所說明第 1~3 之本發明之硬化性樹脂係主要解決液晶污染的問題，第 4 之本發明之硬化性樹脂係主要解決黏結性的問題，第 5~6 之本發明之硬化性樹脂係主要解決單元間隙的問題。該等可獨立實施，亦

可在不阻礙各自目的的範圍內併用，藉此可適用於作為依滴下法製造液晶顯示元件時之液晶顯示元件用密封劑。

【0133】 第 1~6 本發明之硬化性樹脂組成物亦可進一步含有硬化劑。上述硬化劑無特別限定，可列舉如，胺化合物、多元酚系化合物、酸酐等。

【0134】 上述胺化合物，以分子中具有 1 個以上 1~3 級胺基之化合物為佳，可列舉如，間苯二胺、二胺基二苯基甲烷等芳香族胺；2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑等咪唑化合物；2-甲基咪唑啉等咪唑啉化合物；癸二酸二醯肼、間苯二甲酸二醯肼等二醯肼化合物；二氰基二醯胺等。又，亦可使用味之素法因得克奴公司市售之阿米庫爾 PN-23、阿米庫爾 MY-24 等胺加成化合物類。

【0135】 上述多元酚系化合物，可列舉如，日本環氧樹脂公司之市售耶皮庫爾 170、耶皮庫爾 YL6065 等聚酚化合物；耶皮庫爾 MP402FPI 等酚醛清漆型酚樹脂等。

【0136】 上述酸酐，可舉例如日本環氧樹脂公司之市售耶皮庫爾 YH-306、YH-307 等。

【0137】 該等硬化劑可單獨使用，亦可併用 2 種以上。其中，固態胺化合物因與硬化性樹脂混合時之低溫硬化性、保存性良好，故為較佳。上述固態胺化合物由硬化性組成物之保存安定性的觀點，以熔點 100℃ 以上者為更佳。

【0138】 第 1~6 之本發明之硬化性樹脂組成物中，上述硬化劑對硬化性樹脂 100 重量份之含量，較佳之下限為 0.1 重量份，較佳上限為 100 重

量份。若不滿 0.1 重量份，硬化會不充分；若超過 100 重量份，則硬化性樹脂組成物之保存安定性會變差。更佳之下限為 1 重量份，更佳上限為 50 重量份。

【0139】 第 1~6 之本發明之硬化性樹脂組成物視須要，亦可進一步含有調整觸變性之搖變劑、間隙調整劑、消泡劑、塗平劑、聚合抑制劑、填料等填充劑等。

【0140】 第 1~6 之本發明之硬化性樹脂組成物之製造方法並無特別限定，可舉例如，將上述硬化性樹脂、聚合起始劑、及視須要配合之各種添加劑依習知方法進行混合的方法。此時，為除去離子性雜質，亦可與層狀矽酸鹽礦物等離子吸附性固體接觸。

【0141】 又，製造第 1~6 之本發明之硬化性樹脂組成物時，較佳為在混合構成硬化性樹脂組成物之成分後，再以過濾器進行過濾之製程。

【0142】 通常，因硬化性樹脂與硬化劑或填充物之親和性不一定高，故僅以一般的方法將各成分混合時，無法使硬化劑或填充物充分分散於樹脂中，而有一部分會凝集形成凝集體。如此生成之凝集體在依先前製法製造液晶顯示元件用密封劑時，可用熱壓製程調整單元間隙，故幾乎不會有影響。但以滴下法製造液晶顯示元件時，因無熱壓調整單元間隙製程，故若液晶顯示元件用密封劑中含有大粒徑之凝集體時，可能會影響所製得之液晶顯示元件之單元間隙。

【0143】 藉由在混合構成硬化性樹脂組成物之成分後以過濾器進行過濾，可確實將影響單元間隙之較大粒徑之凝集體除去，故上述因凝集體產生之單元間隙不均不會發生。

【0144】 在混合構成硬化性樹脂組成物之成分後，具有以過濾器進行過濾製程之硬化性樹脂組成物製造方法亦為本發明之一。

【0145】 上述過濾器，只要為至少可將會影響目的液晶顯示元件之粒徑為單元間隙左右的凝集體除去即可，無特別限定。較佳為可除去粒徑為目的液晶顯示元件之單元間隙 2 倍以上的凝集體，更佳為可除去粒徑為目的液晶顯示元件之單元間隙以上的凝集體。惟，若形成於液晶顯示元件構造電路等透明基板上的配件為密封部之一部分或全部時，因僅在該配件大部分密封部寬度較實際之單元間隙為窄，故更佳為可除去粒徑為該變窄密封部寬度以上之凝集體。

【0146】 該種過濾器，可舉例如，對與目的液晶顯示元件具有基板間距離以上粒徑之粒子之捕集效率為 70%以上者；流量 2L/分、壓力 4.6N/cm<sup>2</sup> 之空氣流動時之空氣流動阻抗值為 10mmH<sub>2</sub>O 以上者等。

【0147】 又，因硬化性樹脂組成物黏度高，故在上述過濾時以對硬化性樹脂組成物進行加壓為佳。故，上述過濾器較佳為可耐加壓者。該種過濾器以不銹鋼等金屬或陶瓷構成者為佳。

【0148】 又，上述過濾製程中，為抑制硬化反應過濾時之溫度愈低愈好，但為稍使上述硬化性樹脂組成物的黏度下降以提高過濾效率，較佳為在不會發生硬化的範圍內將上述硬化性樹脂組成物加熱。上述過濾時硬化性樹脂組成物之溫度，較佳下限為 25℃，較佳上限為 70℃。若超出此範圍，過濾效率會變差，且因過濾時所花費之加熱時間變長，濾液之黏度會上升、且保存時或使用時密封劑黏度上升的程度會變大。更佳之下限為 30℃，更佳之上限為 60℃。

【0149】 又，硬化性樹脂組成物之構成成分，特別是硬化劑，較佳為選擇於常溫附近能儘量抑制上述硬化性樹脂組成物黏度上升者。

【0150】 於以上述過濾器進行過濾之製程前，以先將構成硬化性樹脂組成物之成分充分混合為佳。若混合不充分，被過濾器除去的成分量會變多，而無法製得具有符合設計性能之液晶顯示元件用密封劑。

【0151】 上述混合方法並無特別限定，可舉例如，使用先前使用之遊星式混練機或三輥等方法。

【0152】 本發明之硬化性樹脂組成物中，具有粒徑為目的液晶顯示元件之基板間距離以上之粒子之含有率較佳為 30 重量%以下。

【0153】 第 1~第 6 本發明之硬化性樹脂組成物在依滴下法製造液晶顯示元件時作為液晶顯示元件用密封劑使用時，對液晶之污染少、與基板之黏結性良好、且不會產生單元間隙不均。

【0154】 使用本發明之硬化性樹脂組成物構成之液晶顯示元件用密封劑亦為本發明之一。

【0155】 使用本發明之硬化性樹脂組成物構成之液晶顯示元件用封口劑亦為本發明之一。

【0156】 又，於液晶顯示元件中，一般而言，為使 2 片透明基板上對向之電極能上下導通，會使用上下導通材料。上述上下導通材料，通常係使硬化性樹脂組成物含有導電性微粒子而構成。

【0157】 含有本發明之硬化性樹脂組成物及導電性微粒子之液晶顯示元件用上下導通材料亦為本發明之一。

【0158】 上述導電性微粒子無特別限定，可列舉如，金屬微粒子；

於樹脂基材微粒子上施以金屬鍍敷者(以下稱為金屬鍍敷微粒子);於樹脂基材微粒子上施以金屬鍍敷後再以樹脂被覆者(以下稱為被覆金屬鍍敷微粒子);以及於該等金屬微粒子、金屬鍍敷微粒子、被覆金屬鍍敷微粒子之表面具有突起者等。其中，施以金鍍敷或銅鍍敷之金屬鍍敷微粒子或被覆金屬鍍敷微粒子，因在樹脂組成物中之均一分散性及導電性良好，故較佳。

【0159】 上述導電性微粒子對上述硬化性樹脂組成物 100 重量份之配合量，較佳之下限為 0.2 重量份，較佳之上限為 5 重量份。

【0160】 本發明液晶顯示元件用上下導通材料之製造方法並無特別限定，可具例如，將上述硬化性樹脂組成物、上述導電性微粒子以既定之配合量配合，再以真空遊星式攪拌裝置等進行混合之方法等。

【0161】 使用本發明之液晶顯示元件用密封劑、本發明之液晶顯示元件用封口劑、及本發明液晶顯示元件用上下導通材料之至少一種，以製造液晶顯示元件之方法並無特別限定，例如，可依下述方法製造。

【0162】 於 ITO 薄膜等 2 片附電極透明基板之其一，將本發明之液晶顯示元件用密封劑藉由網板印刷、分配器塗佈等形成長方形狀的密封圖案。接著，於另一片透明基板上，塗佈將本發明液晶顯示元件用上下導通材料藉由分配器塗佈等，於既定的電極上形成上下導通用圖案。又，亦可使密封劑中含有導電性微粒子以取代使用上下導通材料，亦可謀求上下導通。其次，於密封劑未硬化之狀態下將液晶之微小滴以滴下塗布於透明基板之框內全部範圍，並馬上將另一片透明基板於上下導通材料未硬化的狀態下重合，照射紫外線於密封部及上下導通材料部使其硬化。若本發明之液晶顯示元件用密封劑及本發明液晶顯示元件用上下導通材料具有熱硬化

性時，則進一步於 100~200℃ 的烘箱中加熱硬化 1 小時以使硬化終了，以製作液晶顯示元件。

【0163】 使用本發明之液晶顯示元件用密封劑、本發明之液晶顯示元件用封口劑及本發明液晶顯示元件用上下導通材料之至少一種所形成之液晶顯示元件亦為本發明之一。

【0164】 又，本發明人等對以滴下法製造之液晶顯示元件進行致力探討，結果發現若配向膜與密封劑接觸時，容液產生液晶材料之污染，而容易產生顯示影像不良。因此，若為使液晶顯示元件中配向膜不與密封劑接觸之構造，則可有效防止顯示不良。因此，一種液晶顯示元件，將一表面之至少一部分形成有配向膜之一對透明基板，透過圍繞其外周附近之密封劑，以配向膜之形成面彼此對向的方式相隔一定間隔配置，且在透明基板及密封劑所形成之空間內封入液晶材料，使配向膜與密封劑不致接觸，此種液晶顯示元件亦為本發明之一。

【0165】 圖 1 為顯示本發明液晶顯示元件一例之部分擴大截面模式圖，圖 2 為顯示本發明液晶顯示元件一例之水平截面圖。

【0166】 如圖 1 所示，本發明之液晶顯示元件 10，其構造為，於表面上形成配向膜 13 之 2 片透明基板 11，係透過密封劑 12 使配向膜 13 彼此相對向而黏結。

【0167】 又，雖未圖示，透明基板 11 與配向膜 13 間。例如，形成有以氧化銦錫膜(ITO 膜)等所構成之透明電極。

【0168】 該透明電極，可於上述透明基板表面藉由周知的真空蒸鍍法、濺鍍法、高溫溶膠法、浸漬法等而形成。

【0169】 又，如圖 2 所示，於本發明之液晶顯示元件 10，密封劑 12 係環繞在透明基板 11 外周圍附近而形成，配向膜 13 係於透明基板 11 之表面上，在密封劑 12 所環繞的區域內，以不接觸密封劑 12 的方式形成。

【0170】 本發明之液晶顯示元件 10 中，密封劑 12 與配向膜 13 只要不接觸即可，但較佳為距離  $5\mu\text{m}$  以上。若不滿  $5\mu\text{m}$ ，會有無法防止顯示不良之情形。

【0171】 又，本發明之液晶顯示元件並不特別限定於圖 1 及圖 2 所示之構造，例如，亦可為設置有作為液晶顯示元件所必須之間隔物、TFT 元件、濾色片等先前周知所有配件的構造。

【0172】 構成本發明液晶顯示元件之透明基板並無特別限定，可列舉如，玻璃、樹脂等自以往即作為液晶顯示元件用之周知者。又，上述透明基板之大小及厚度亦無特別限定，可依目的液晶顯示元件之大小來適當決定。

【0173】 又，上述配向膜無特別限定，可使用以往即使用於液晶顯示元件者，但因聚醯亞胺之耐熱性、耐藥品性及對透明基板之黏結性良好，故為一般所使用者。

【0174】 具該構造之本發明液晶顯示元件，例如，可依下述方法製造。

【0175】 首先，於 ITO 薄膜等之 2 片附電極透明玻璃基板兩者之面上既定的位置，以橡皮凸板(Flexo)印刷、照相凹板印刷、噴墨印刷、網版印刷及旋塗機等形成由聚醯亞胺所構成之長方形狀配向膜。此時，不要使密封劑之塗布位置上形成配向膜。

【0176】 其次，於上述配向膜上施以研磨處理等配向處理後，於上述透明基板之外周圍附近且不接觸配向膜之位置，將密封劑以網版印刷、分配器塗佈等形成圍繞上述配向膜形狀之密封圖案。

【0177】 接著，於密封劑未硬化狀態下，將液晶微小滴以滴下塗佈於被透明基板之密封劑所包圍的範圍內全部，並馬上以另一片透明基板重疊，並照射紫外線於密封部使其硬化。若上述密封劑具有熱硬化性，則再於 80~200℃ 的烤箱中加熱硬化 0.5~2 小時並使硬化終了，以製造本發明之液晶顯示元件。

【0178】 本發明之液晶顯示元件因形成於透明基板上之配向膜不會接觸密封劑，故最容易產生液晶材料污染之密封劑形成爲不易污染其周圍附近的液晶材料，而能得到高品質影像。

【0179】 依本發明，在作爲以液晶滴下法製造液晶顯示元件時之液晶顯示元件用密封劑使用時，可提供對液晶之污染少、對基板黏結性良好、且不會產生單元間隙不均之硬化性樹脂組成物、液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件。

#### 【圖式簡單說明】

【0180】

圖 1 係表示本發明液晶顯示元件一例之部分擴大截面圖。

圖 2 係表示本發明液晶顯示元件一例之水平截面圖。

圖 3 係表示以往之液晶顯示元件一例之部分擴大截面圖。

#### 【實施方式】

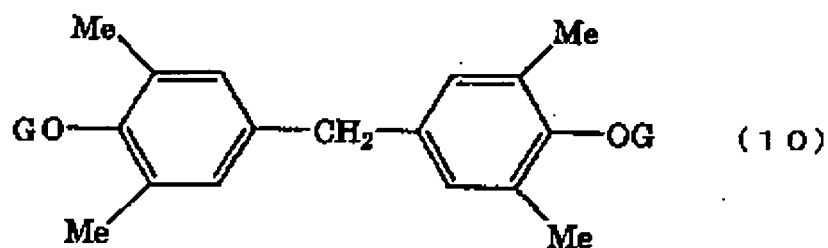
【0181】 以下揭示實施例對本發明作更詳細之說明，但本發明不限

定於該等實施例。

【0182】 實施例 1

【0183】 將下述通式(10)所示之結晶性環氧樹脂(新日鐵化學公司製:YSLV-80XY, 熔點 78°C)1000 重量份、作為聚合抑制劑之對甲氧基酚 2 重量份、作為反應觸媒之三乙胺 2 重量份、及丙烯酸 200 重量份, 於一面送入空氣下, 一面於 90°C 回流攪拌反應 5 小時, 製得非結晶性(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)。

【0184】



【0185】 式中, G 代表環氧丙基。

【0186】 加入三羥甲基丙烷 134 重量份、聚合起始劑之 BHT 0.2 重量份、反應觸媒之二丁基錫二月桂酸酯 0.01 重量份、異佛爾酮二異氰酸酯 666 重量份, 於 60°C 回流攪拌反應 2 小時。接著, 加入丙烯酸 2-羥基乙酯 25.5 重量份及縮水甘油 111 重量份, 於一面送入空氣下, 一面於 90°C 回流攪拌反應 2 小時。為吸附反應物中之離子性雜質, 將得到之樹脂 100 重量份, 以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製, 西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾, 而製得氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物。

【0187】 將製得之(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂 40 重量份、氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物 20 重量份、潛在性熱硬化劑之醯肼系硬化劑(味之素

法因得克奴公司製，阿米庫爾 VDH)15 重量份、光聚合起始劑 2,2-二乙氧基苯乙酮 1 重量份、二氧化矽粒子(平均粒徑 1.5 $\mu$ m)23 重量份、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 1 重量份，以三棍充分混合直到成為均勻液狀，得到硬化性樹脂組成物。

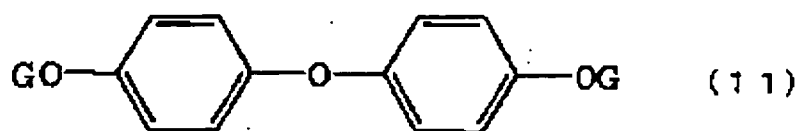
【0188】 將製得之硬化性樹脂組成物作為液晶顯示元件用密封劑以製作液晶顯示裝置。亦即，於附透明電極之 2 片透明基板之其一，以分配器將密封劑以框成長方形的方式塗佈。接著，將液晶(奇索公司製，JC-5004LA)之微小滴以滴下塗布於透明基板的框內全部範圍，並馬上以另一片基板重疊，使用高壓水銀燈將紫外線以強度 100mW/cm<sup>2</sup> 照射於密封部 30 秒。之後，於 120℃ 進行液晶退火 1 小時，使其熱硬化而製得液晶顯示裝置。

#### 【0189】 實施例 2

【0190】 將下述通式(11)所示之結晶性環氧樹脂(新日鐵化學公司製:YSLV-80DE，熔點 79℃)1000 重量份、聚合抑制劑之對甲氧基苯酚 2 重量份、反應觸媒之三乙胺 2 重量份、丙烯酸 200 重量份於一面送入空氣下，一面於 90℃ 回流攪拌反應 5 小時，而製得結晶性(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)。

【0191】 除將非結晶性(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)取代為結晶性(甲基)丙烯酸變性環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)外，與實施例 1 以相同方式，調製硬化性樹脂組成物，並以該等作為密封劑來製作液晶顯示裝置。

#### 【0192】

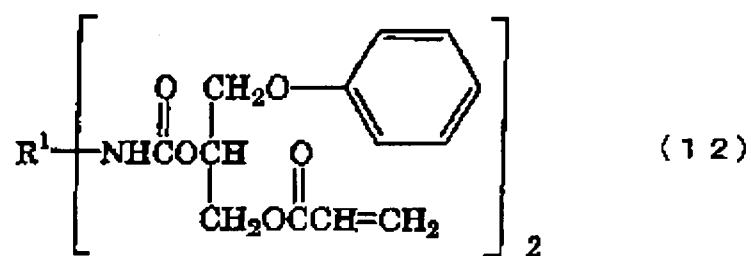


【0193】 式中，G 代表環氧丙基。

【0194】 比較例 1

【0195】 將下述通式(12)所示氨基甲酸酯丙烯酸酯(共榮社化學公司製，AH-600)35 重量份、2-羥基丁基丙烯酸酯 15 重量份、降冰片丙烯酸酯 50 重量份、苯甲酮 3 重量份所構成之硬化性樹脂組成物進行混合直至成為均勻液狀，而製得光硬化型密封劑，並以該等製作液晶顯示裝置。

【0196】

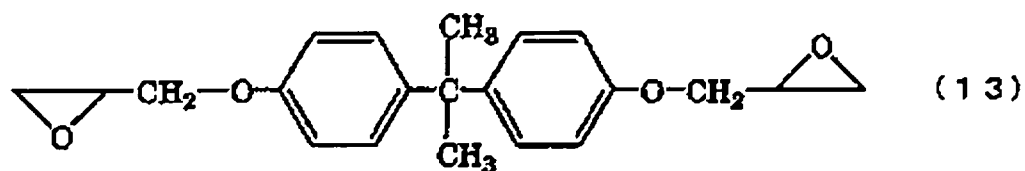


【0197】 式中，R<sup>1</sup> 代表碳數 5 之烷基鏈。

【0198】 比較例 2

【0199】 將下述通式(13)所示雙酚 A 環氧樹脂(日本環氧樹脂公司製，耶皮可特 828US)50 重量份、醯肼系硬化劑(日本西得拉金公司製，NDH)25 重量份所構成之硬化性樹脂組成物以三棍混合至成為均勻液狀，製得光硬化型密封劑，並以該等製作液晶顯示裝置。

【0200】



【0201】 將實施例 1、2 及比較例 1、2 所製作之液晶顯示裝置，於放置於 60℃、95%RH 下 500 小時的前後，各以目視觀察於密封部周圍之液晶產生的色偏差，並以◎(完全無色偏差)、○(稍微有色偏差)、△(有少許色偏差)、×(有相當大色偏差)之 4 階段進行評價。又，此處對 1 區係以取樣數 5 進行評價。

【0202】 結果如表 1 所示。

表 1

|         | 色 偏 差 評 價 |
|---------|-----------|
| 實 施 例 1 | ○         |
| 實 施 例 2 | ◎         |
| 比 較 例 1 | ×         |
| 比 較 例 2 | ×         |

【0203】 實施例 3

【0204】 將與實施例 1 以相同方式製得之硬化性樹脂組成物使用三輥充分混合為均勻液狀後，對硬化性樹脂組成物 100 重量份，配合作為導電性微粒子之施以金鍍敷之金屬鍍敷微粒子(積水化學工業公司製，米庫羅帕魯 AU-206)2 重量份，並以真空遊星式攪拌裝置混合，以製作液晶顯示元件用上下導通材料。

【0205】 除將製得之上下導通材料以分配器塗佈於透明基板、以於

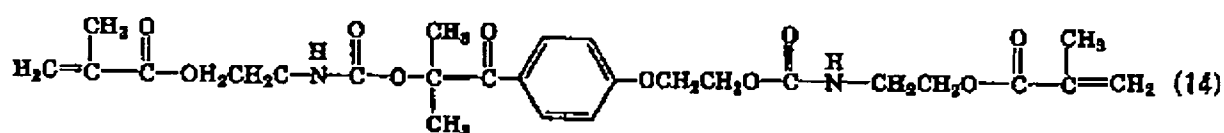
上下導通用電極上形成上下導通用圖案外，以與實施例 1 相同之方式製作液晶顯示裝置。將製得之液晶顯示裝置於 60°C、95%RH 環境下放置 500 小時，其導通性仍良好。

【0206】 實施例 4

【0207】 (1) 自由基聚合起始劑之製造

【0208】 於反應燒瓶內放入 1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(汽巴特殊化學品公司製)50 莫耳，於乾燥空氣環境下使之加熱溶解。

【0209】 於其中緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯 0.05 莫耳及 2-甲基丙烯酸氧基乙烯異氰酸酯(昭和電工公司製)100 莫耳，於滴下終了後於 90°C 反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(14)所示之自由基聚合起始劑 A。



【0211】 (2) 硬化性樹脂組成物之調製

【0212】 將製得之自由基聚合起始劑 A 3 重量份、作為硬化性樹脂之部分丙烯酸環氧樹脂(代謝爾由西比公司製，UVAC1561)40 重量份、丙烯酸變性環氧樹脂(代謝爾由西比公司製，EB3700)20 重量份、作為充填劑之球狀二氧化矽(阿得馬得克司公司製，SO-C1)15 重量份、作為環氧熱硬化劑之福及克爾 FXR-1030(富士化成工業公司製)15 重量份、作為偶合劑之  $\gamma$

一環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 1 重量份以塗料輥充分混合為均勻液狀，而製得硬化性樹脂組成物。

【0213】 (3)液晶顯示元件之製作

【0214】 將間隔物微粒子(積水化學工業公司製，米克羅帕魯 SP-2055)1 重量份分散於製得之硬化性樹脂組成物 100 重量份內，以作為液晶顯示元件用密封劑，並以分配器將之塗佈於 2 片配向膜已研磨及附透明電極之玻璃基板中之一。

【0215】 接著，將液晶(奇索公司製，JC-5004LA)微小滴以滴下塗佈於附透明電極玻璃基板密封劑之框內全部範圍，並馬上將另一片附透明電極之玻璃基板貼合，使用高壓水銀燈將紫外線以  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  照射於密封劑部分 30 秒。

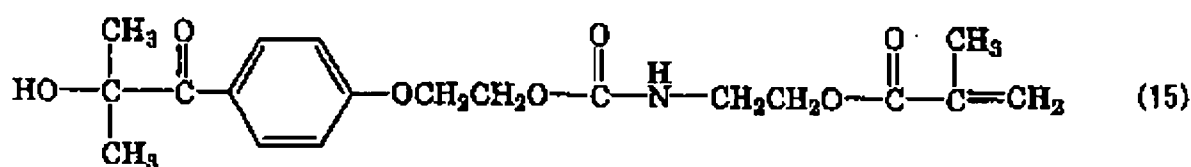
【0216】 之後，於  $120^\circ\text{C}$  加熱 1 小時使之熱硬化，而製得液晶顯示元件。

【0217】 實施例 5

【0218】 於反應燒瓶內放入 1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮 50 莫耳，於乾燥空氣環境下使其加熱溶解。

【0219】 於其中以使反應溫度不超過  $90^\circ\text{C}$  的方式緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯 0.05 莫耳及 2-甲基丙烯酸氧乙烯異氰酸酯 50 莫耳，滴下終了後於  $90^\circ\text{C}$  反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(15)所示之中間體 a。

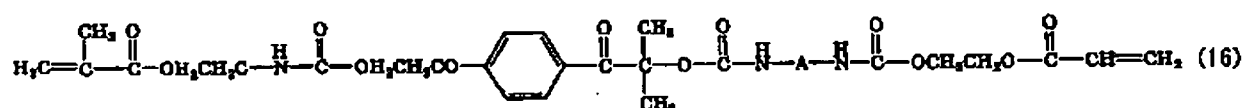
【0220】



【0221】 將 50 莫耳之製得中間體 a 放入燒瓶內，於乾燥空氣環境下使其加熱溶解。

【0222】 於其中以使反應溫度不超過 90°C 的方式緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯 0.05 莫耳及 2,2,4- 及 2,4,4- 三甲基六甲撐二異氰酸酯(得古沙公司製，TMHD1)50 莫耳，滴下終了後，於其中以不使反應溫度超過 90°C 之狀態緩慢滴入 2-羥基乙基丙烯酸，於 90°C 下反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(16)所示之自由基聚合起始劑 B。

【0223】



【0224】 上述通式(16)中，A 表示 2,2,4- 及 2,4,4- 三甲基六亞甲基。

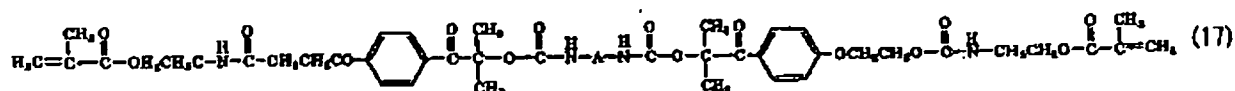
【0225】 除使用自由基聚合起始劑 B 取代自由基聚合起始劑 A 以外，以與實施例 4 相同之方式調製硬化性樹脂組成物，並製作液晶顯示元件。

【0226】 實施例 6

【0227】 將實施例 5 製作之中間體 a 100 莫耳放入燒瓶內，於乾燥空氣環境下使其加熱溶解。於其中以不使反應溫度超過 90°C 的方式緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯 0.1 莫耳及 2,2,4- 及 2,4,4- 三甲基六甲撐二異氰酸

酯 50 莫耳，滴下終了後，於 90°C 反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(17)所示之自由基聚合起始劑 C。

【0228】



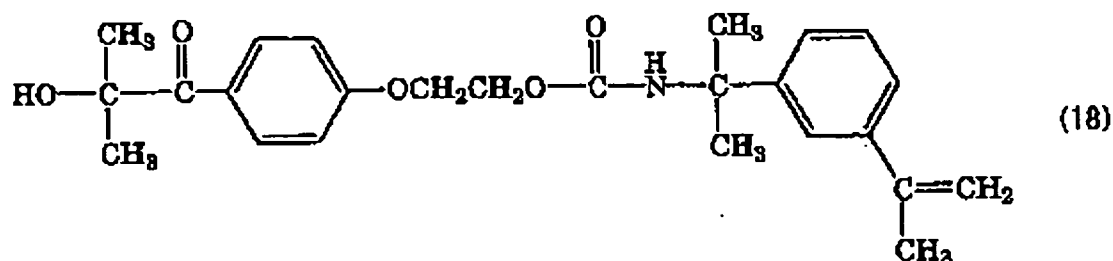
【0229】 上述通式(17)中，A 表示 2,2,4-及 2,4,4-三甲基六亞甲基。

【0230】 除使用自由基聚合起始劑 C 取代自由基聚合起始劑 A 以外，以與實施例 4 相同之方式調製硬化性樹脂組成物，並製作液晶顯示元件。

【0231】 實施例 7

【0232】 於反應燒瓶內放入 1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮 50 莫耳，於乾燥空氣環境下使其加熱溶解。於其中以不使反應溫度超過 90°C 的方式緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯 0.05 莫耳及 3-異丙烯基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基異氰酸酯 50 莫耳，滴下終了後，於 90°C 反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(18)所示之中間體 b。

【0233】



10



⑤

⑤

⑤

⑤

⑤

⑤

【0242】 將硬化性樹脂組成物 0.5g 放入安瓿瓶(內徑 10.0mm)內，並加入液晶 0.5g。將該瓶投入 120℃之烘箱 1 小時，於回復至室溫(25℃)後，將液晶部分以液晶比電阻測定裝置(東亞電波工業公司製，SM-8210 型)，電極以液體用電極(安藤電氣公司製，LE-21 型)，於標準溫度濕度狀態(20℃、65%RH)測定液晶比電阻。並以下式求得液晶比電阻保持率。

【0243】 液晶比電阻保持率 (%) = (添加密封劑後之使用液晶比電阻)/未添加密封劑後之使用液晶比電阻)×100

● 【0244】 向列型一等向性液體轉化點(N-I 點)變化測定

【0245】 將硬化性樹脂組成物 0.5g 放入安瓿瓶(內徑 10.0mm)內，再加入液晶 0.5g。將該瓶投入 120℃之烘箱 1 小時，於回復至室溫(25℃)後，將液晶部分放入鋁盤，並以升溫速度 10℃/分測定最高溫度。又，熱分析裝置係使用 MDSC(TA Instruments 公司製)。向列型一等向性液體轉化點變化係依下式求出。

● 【0246】  $N-I \text{ 點變化}(^{\circ}\text{C}) = (\text{未添加密封劑之液晶 } N-I \text{ 點}) - (\text{添加密封劑之液晶 } N-I \text{ 點})$

【0247】 黏結性評價

【0248】 將間隔物微粒子(積水化學工業公司製，米克羅帕魯 SP-2055)1 重量份分散於製得之硬化性樹脂組成物 100 重量份中，取至載玻片中央，並於其上以另一片載玻片疊合並將密封劑壓開成為均一厚度，用高壓水銀燈將紫外線以 100mW/cm<sup>2</sup>照射 30 秒。之後，以 120℃加熱 1 小時，製得黏結試驗片。對該試驗片以張力測定計測定黏結強度。

【0249】 液晶顯示畫面評價(色偏差評價)

【0250】 對製得之液晶顯示元件，於剛製成後及 65℃、95%RH 條件下，以目視觀察 1000 小時之動作試驗後密封劑附近液晶之配向混亂程度，並依下述基準評價。又，取樣數為 6。

【0251】

- ◎:完全無色偏差
- :稍微有色偏差
- △:有少量色偏差
- ×:有相當大色偏差

【0252】

表 2

|       | 液晶比電阻保持率(%) | N-I 點變化(℃) | 黏結性評價(N/cm <sup>2</sup> ) | 液晶顯示畫面評價 |
|-------|-------------|------------|---------------------------|----------|
| 實施例 4 | 80.2        | -2.03      | 470                       | ◎        |
| 實施例 5 | 88.3        | -1.81      | 510                       | ◎        |
| 實施例 6 | 84.8        | -2.43      | 392                       | ◎        |
| 實施例 7 | 76.4        | -2.53      | 451                       | ◎        |
| 比較例 3 | 7.8         | -4.29      | 363                       | △        |
| 比較例 4 | 4.2         | -5.13      | 314                       | ×        |

【0253】 實施例 8

【0254】 將與實施例 4 以同相方式製得之硬化性樹脂組成物使用三輥充分混合為均勻液狀後，對硬化性樹脂組成物 100 重量份，配合作為導電性微粒子之施以金鍍敷之金屬鍍敷微粒子(積水化學工業公司製，米庫羅帕魯 AU-206)2 重量份，並以真空遊星式攪拌裝置混合，而製作液晶顯示元件用上下導通材料。

【0255】 除將製得之上下導通材料以分配器塗布於透明基板、以於



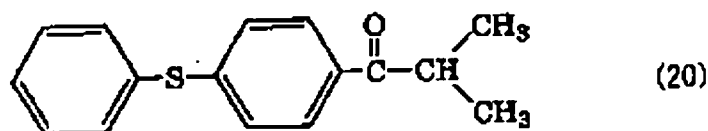
上下導通用之電極上形成上下導通用圖案外，以與實施例 4 相同之方式製作液晶顯示裝置。將製得之液晶顯示裝置於 60°C、95%RH 環境下放置 500 小時，其導通性仍為良好。

【0256】 實施例 9

【0257】 化合物(1)之合成

【0258】 於附有滴下漏斗、機械攪拌器、氯化氫氣體收集器之三口燒瓶內，加入硫化苯(10mol)、氯化鋁(10mol)、二硫化碳(2L)，並於 0°C 下攪拌。以不使反應溶液溫度超過 10°C 之方式，於反應溶液內緩慢滴入異丁醯氯(10mol)，滴下終了後再於室溫繼續攪拌 24 小時。於該反應溶液內加入冰水使反應停止，將有機層以氯仿萃取，並將有機層以離子交換水洗淨後，以無水硫酸鎂進行乾燥。將該溶液於減壓下濃縮精製，而製得下述式(20)所示構造之化合物(1)。

【0259】

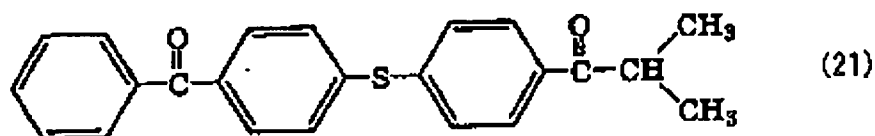


【0260】 化合物(2)之合成

【0261】 於附有滴下漏斗、機械式攪拌器、氯化氫氣體收集器之三口燒瓶內，加入化合物(1)(5mol)、氯化鋁(5mol)、二硫化碳(1L)，並於 0°C 下攪拌。以不使反應溶液溫度超過 10°C 之方式，於反應溶液內緩慢滴入苯甲醯氯(5mol)，滴下終了後再於室溫繼續攪拌 24 小時。於該反應溶液內加入冰水使反應停止，將有機層以氯仿萃取，並將有機層以離子交換水洗淨後，

以無水硫酸鎂乾燥進行。將該溶液於減壓下濃縮精製，而製得下述式(21)所示構造之化合物(2)。

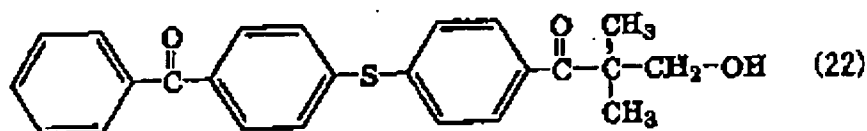
【0262】



【0263】 自由基聚合起始劑 A 之合成

【0264】 於氮氣下將化合物(2)(2mol)、二亞甲砒(2L)加至燒瓶內，再加入氫氧化鉀之甲醇溶液(氫氧化鉀:2mol/乙醇:100ml)，於室溫下攪拌。於該溶液內加入多聚甲醛(醛單位 2mol)，於室溫下攪拌 5 小時。將鹽酸加入該溶液進行中和，以乙酸乙酯萃取有機層，並將有機層以離子交換水洗淨後，以無水硫酸鎂乾燥之。將該溶液於減壓下濃縮精製，而製得下述式(22)所示構造之自由基聚合起始劑 A。

【0265】



【0266】 將自由基聚合起始劑 A 2 重量份、部分丙烯酸化環氧樹脂(代謝爾可烯比公司製，UVAC1561)40 重量份、雙酚 A 環氧丙烯酸酯樹脂(代謝爾可烯比公司製，EB3700)20 重量份進行配合，並將該等加熱至 70℃，使自由基聚合起始劑 A 溶解後，以遊星式攪拌裝置攪拌製得混合物。

【0267】 對該混合物配合作為充填劑之球狀二氧化矽(阿得馬得克

司公司製，SO-C1)15 重量份、環氧熱硬化劑(大塚化學公司製，ADH)5 重量份、偶合劑(信越化學公司製，KBM403)1 重量份，以遊星式攪拌裝置攪拌後，以陶瓷三輥分散，而製得硬化性樹脂組成物。

【0268】 將間隔物微粒子(積水化學工業公司製，米克羅帕魯 SP-2055)1 重量份分散於製得之硬化性樹脂組成物 100 重量份中以作為液晶顯示元件用密封劑，以分配器塗布於 2 片配向膜已研磨且附透明電極之玻璃基板之其一。

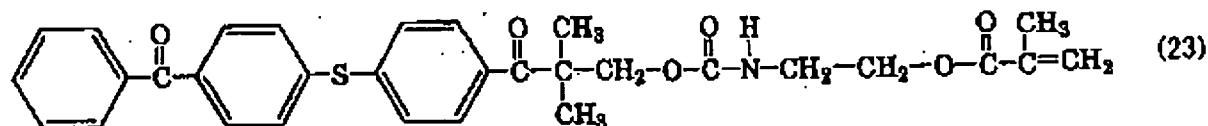
【0269】 接著，將液晶(奇索公司製，JC-5004LA)之微小滴以滴下塗佈於附透明電極玻璃基板之密封劑之框內全部範圍，並馬上以另一片附透明電極玻璃基板貼合，使用附有濾除 350nm 以下光之濾光器的高壓水銀燈將紫外線以強度  $50\text{mW/cm}^2$  照射於密封劑部分 20 秒使其硬化，而製得液晶顯示元件。

#### 【0270】 實施例 10

#### 【0271】 自由基聚合起始劑 B 之合成

【0272】 於反應燒瓶內加入實施例 9 記載之化合物(2)(1mol)，於乾燥空氣環境下使其加熱溶解。於其中緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯 0.001 莫耳及 2-甲基丙烯酸氧基乙烯異氰酸酯(昭和電工公司製)1 莫耳，滴下終了後，於  $90^\circ\text{C}$  反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(23)所示之自由基聚合起始劑 B。

#### 【0273】



【0274】 除使用自由基聚合起始劑 B 取代自由基聚合起始劑 A 外，以與實施例 9 相同之方式製得硬化性樹脂組成物。

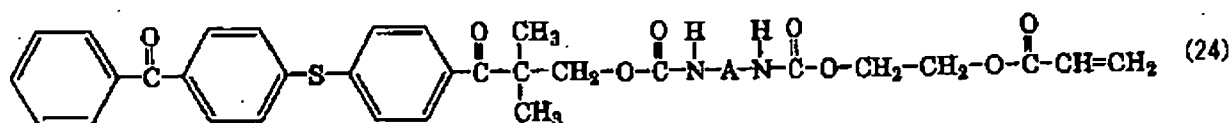
【0275】 之後，使用製得之硬化性樹脂組成物，以與實施例 9 相同之方式製得液晶顯示元件。

【0276】 實施例 11

【0277】 自由基聚合起始劑 C 之合成

【0278】 於反應燒瓶內加入實施例 9 記載之化合物(2)(1mol)，於乾燥空氣環境下使其加熱溶解。以不使反應溫度超過 90℃之方式，於其中緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯(0.001 莫耳)、2,2,4-及 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯(得古沙公司製，0.5 莫耳)，滴下終了後於不使反應溫度超過 90℃之狀態，於其中緩慢滴入 2-羥基乙基丙烯酸，於 90℃下反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(24)所示之自由基聚合起始劑 C。

【0279】



【0280】 上述式(24)中，A 代表 2,2,4-及 2,4,4-三甲基六亞甲基。

【0281】 除使用自由基聚合起始劑 C 取代實施例 9 之自由基聚合起

始劑 A 外，以與實施例 9 相同之方式製得硬化性樹脂組成物。

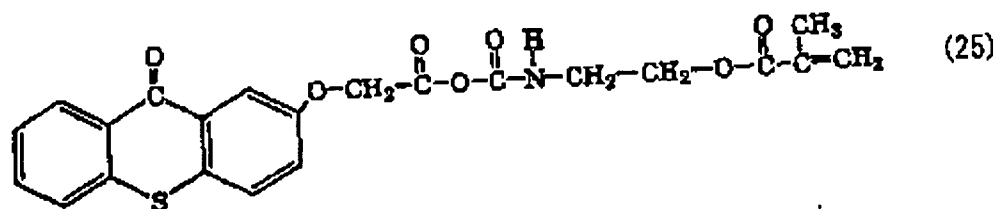
【0282】 之後，使用得到之硬化性樹脂組成物，以與實施例 9 相同之方式製得液晶顯示元件。

【0283】 實施例 12

【0284】 自由基聚合起始劑 D 之合成

【0285】 於反應燒瓶內加入 2-羧基甲氧基噻唞烷-9-酮(1mol)，於乾燥空氣環境下使其加熱溶解。以不使反應溫度超過 90°C 之方式，於其中緩慢滴入二丁基錫二月桂酸酯 0.001 莫耳、2-甲基丙烯酸氧基乙烯異氰酸酯(昭和電工公司製) 1 莫耳，滴下終了，於 90°C 下反應直到以紅外線吸收光譜分析之異氰酸酯基已無殘存為止，之後，進行精製而製得下述式(25)所示之自由基聚合起始劑 D。

【0286】



【0287】 除使用自由基聚合起始劑 D 取代實施例 9 之自由基聚合起始劑 A 外，以與實施例 9 相同之方式製得硬化性樹脂組成物。

【0288】 之後，使用製得之硬化性樹脂組成物，以與實施例 9 相同之方式製得液晶顯示元件。

【0289】 比較例 5

【0290】 除使用依魯加庫爾 651(長瀨產業公司製)取代實施例 9 之自由基聚合起始劑 A 外，以與實施例 9 相同之方式製得硬化性樹脂組成物。

【0291】 之後，使用製得之硬化性樹脂組成物，以與實施例 9 相同之方式製得液晶顯示元件。

【0292】 比較例 6

【0293】 除使用依魯加庫爾 651(長瀨產業公司製)取代實施例 9 之自由基聚合起始劑 A 外，以與實施例 9 相同之方式製得硬化性樹脂組成物。

【0294】 之後，使用製得之硬化性樹脂組成物，以與實施例 9 相同之方式製得液晶顯示元件。

【0295】 對實施例 9~12 及比較例 5、6 製得之自由基聚合起始劑、硬化性樹脂組成物及液晶顯示元件依下述方法評價，各結果示於下述表 3。

【0296】 莫耳吸光係數之測定

【0297】 使用紫外光部吸收光譜用乙腈(同仁化學公司製)調製自由基聚合起始劑使試樣濃度為  $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$ ，並放入光徑長(1cm)之石英比色管，以分光光度計(UV-2450，島津製作所公司製)進行吸光度之測定。莫耳吸光係數，為所測定之吸光度除以溶液莫耳濃度(M)及比色管厚度(cm)之值。

【0298】 液晶比電阻保持率測定

【0299】 將硬化性樹脂組成物 0.5g 放入安瓿瓶(內徑 10.0mm)內、再加入液晶 0.5g。將該瓶投入 120℃之烘箱 1 小時，於回復至室溫(25℃)後，將液晶部分以液晶比電阻測定裝置(KEITHLEY Instruments 公司製，6517A)，電極以液體用電極(安藤電氣公司製，LE-21 型)，於標準溫度濕度狀態(20℃、65%RH)測定液晶比電阻，求得液晶比電阻保持率。

【0300】 向列型—等向性液體轉化點(N—I 點)變化測定

【0301】 將硬化性樹脂組成物 0.5g 放入安瓿瓶(內徑 10.0mm)內、再

加入液晶 0.5g。將該瓶投入 120°C 烤箱 1 小時，於回復至室溫(25°C)後，將液晶部分放入鋁盤，並以升溫速度 10°C/分測定最高溫度，以求出向列型一等向性液體轉化點及向列型一等向性液體轉化點變化。又，熱分析裝置係使用 MDSC(TA Instruments 公司製)。

【0302】 丙烯酸基之轉化率測定

【0303】 將間隔物微粒子(積水化學工業公司製，米克羅帕魯 SP-2055)1 重量份分散於製得之硬化性樹脂組成物 100 重量份中，取置於玻璃片(康寧公司製，1737)中央，並於其上以另一片玻璃片(康寧公司製，1737)疊合並將硬化性樹脂組成物壓開成均一厚度，以製作試驗片。

【0304】 對製作好之試驗片使用附有濾除 350nm 以下光之濾光器的高壓水銀燈將紫外線以強度 50mW/cm<sup>2</sup> 照射 20 秒。之後，將試驗片之一的玻璃剝除，以紅外線分光光度計(EXCALIBUR FTS3000MX，BIO RAD 公司製)進行測定。藉由將另外測定之硬化前丙烯酸基峰面積(815~800cm<sup>-1</sup>)與硬化後丙烯酸基峰面積(815~800cm<sup>-1</sup>)，與作為參考最大面積(845~820cm<sup>-1</sup>)進行比較以算出轉化率。丙烯酸基之轉化率係依下式算出。

【0305】 丙烯酸基之轉化率={1-(硬化後之丙烯酸基最大面積/硬化後之參考最大面積)/硬化前之丙烯酸基最大面積/硬化前之參考最大峰面積}×100

【0306】 黏結性評價

【0307】 將間隔物微粒子(積水化學工業公司製，米克羅帕魯 SP-2055)1 重量份分散於硬化性樹脂組成物 100 重量份中，取置於載玻片中央，並於其上以另一片載玻片疊合並將密封劑壓開成均一厚度，使用附有濾除

350nm 以下光之濾光器的高壓水銀燈將紫外線以強度 50mW/cm<sup>2</sup>照射 20 秒。之後，於 120℃加熱 1 小時，得到黏結試驗片。對該試驗片以張力測定計測定黏結強度。

【0308】 液晶顯示畫面評價(色偏差評價)

【0309】 對製得之液晶顯示元件，剛製成後及 65℃、95%RH 之條件下，以目視觀察 1000 小時動作試驗後密封劑附近液晶之配向混亂程度，並以下述基準評價。又，取樣數為 6。

【0310】

- ◎:完全無色偏差
- :稍微有色偏差
- △:有少量色偏差
- ×:有相當大色偏差

【0311】

表 3

|        | 莫耳吸光係數<br>(M <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ) | 液晶比電阻保<br>持率(%) | N-I 點變化<br>(℃) | 丙烯酸基轉<br>化率(%) | 黏結性評價(N/cm <sup>2</sup> ) | 液晶顯示畫<br>面評價 |
|--------|-------------------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------------------|--------------|
| 實施例 9  | 1900                                            | 80              | -1.6           | 95             | 450                       | ◎            |
| 實施例 10 | 1500                                            | 70              | -1.8           | 95             | 420                       | ◎            |
| 實施例 11 | 1200                                            | 65              | -1.4           | 95             | 410                       | ◎            |
| 實施例 12 | 1200                                            | 75              | -1.8           | 90             | 480                       | ◎            |
| 比較例 5  | 50                                              | 40              | -1.4           | 20             | 400                       | ×            |
| 比較例 6  | 150                                             | 5               | -6.5           | 80             | 360                       | △            |

【0312】 實施例 13

【0313】 將與實施例 9 以相同方式製得之硬化性樹脂組成物使用三輥充分混合為均勻液狀後，對硬化性樹脂組成物 100 重量份，配合作為導



電性微粒子之施以金鍍敷之金屬鍍敷微粒子(積水化學工業公司製，米庫羅帕魯 AU-206)2 重量份，並以真空遊星式攪拌裝置混合，以製作液晶顯示元件用上下導通材料。

【0314】 除將製得之上下導通材料以分配器塗布於透明基板、以於上下導通用之電極上形成上下導通用圖案外，以與實施例 9 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0315】 對製得之液晶顯示元件同樣進行液晶顯示畫面評價(色偏差評價)，以目視觀察上下導通材料附近液晶配向混亂的結果，完全無色偏差。且，導通性亦為良好。

【0316】 實施例 14

【0317】 將由作為硬化性樹脂之部分丙烯酸化環氧樹脂(代謝爾可烯比公司製，UVAC1561)70 重量份與雙酚 F 型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司製，耶皮庫龍 830S)30 重量份、作為充填劑之球狀二氧化矽(阿得馬法因公司製，SO-C1)20 重量份、作為硬化劑之阿米庫爾 VDH(味之素法因得克奴公司製)40 重量份、作為光自由基聚合起始劑之依魯加庫爾 907(汽巴特殊化學品公司製)3 重量份所構成之組成物，混合為均勻液狀而製得硬化性樹脂組成物原液。

【0318】 對製得之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合康波賽蘭 E202(荒川化學公司製，平均分子量 560)5 重量份，以調製硬化性樹脂組成物。

【0319】 將製得之硬化性樹脂組成物作為液晶顯示元件用密封劑以製作液晶顯示元件。亦即，於附透明電極之 2 片透明基板之其一以分配器以描繪長方形框之方式塗佈液晶顯示元件用密封劑。接著，將液晶(奇索

公司製，JC-5004LA)之微小滴以滴下塗布於透明基板的框內全部範圍，並馬上以另一片基板疊合，使用高壓水銀燈將紫外線以強度  $50\text{mW}/\text{cm}^2$  照射於密封部 120 秒。之後，於  $120^\circ\text{C}$  進行液晶退火 1 小時並同時使液晶顯示元件用密封劑熱硬化，而製得液晶顯示裝置。

【0320】 實施例 15

【0321】 於錫觸媒存在下，將 3-異氰酸酯三甲氧基矽烷  $1\text{mol}$  與耶皮庫龍 EXA-7120(大日本油墨化學工業公司製) $1\text{mol}$  於  $70^\circ\text{C}$  反應 12 小時，以製作烷氧基矽烷化合物。該烷氧基矽烷化合物之分子量約為 655。將製得之烷氧基矽烷化合物 5 重量份與實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合，而調製成硬化性樹脂組成物。

【0322】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0323】 實施例 16

【0324】 對實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合 N-1-苯基乙基-N'-三乙氧基矽烷基丙基脲(分子量 349.5，氫鍵結性官能基價  $5.72 \times 10^{-3}\text{mol/g}$ )5 重量份，而調製成硬化性樹脂組成物。

【0325】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0326】 實施例 17

【0327】 將 3-胺基丙基三甲氧基矽烷  $1\text{mol}$  與 3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷  $1\text{mol}$  於  $70^\circ\text{C}$  反應 12 小時，以製作烷氧基矽烷化合物。該烷氧基矽烷化合物之分子量約為 413，氫鍵結性官能基價  $2.42 \times 10^{-3}\text{mol/g}$ 。將

製得之烷氧基矽烷化合物 5 重量份與實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合，而調製成硬化性樹脂組成物。

【0328】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0329】 實施例 18

【0330】 將 3-胺基丙基三甲氧基矽烷 1mol 與卡倫茲 MOI 1mol 反應 12 小時，以製作烷氧基矽烷化合物。該烷氧基矽烷化合物之分子量約為 334，氫鍵結性官能基價  $2.99 \times 10^3 \text{ mol/g}$ 。將製得到之烷氧基矽烷化合物 5 重量份與實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合，而調製成硬化性樹脂組成物。

【0331】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0332】 實施例 19

【0333】 於錫觸媒存在下，將 3-異氰酸酯三甲氧基矽烷 1mol 與 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯 1mol 於 70°C 反應 12 小時，以製作烷氧基矽烷化合物。該烷氧基矽烷化合物之分子量約為 271，氫鍵結性官能基價  $3.69 \times 10^3 \text{ mol/g}$ 。將製得之烷氧基矽烷化合物 5 重量份與實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合，調製成硬化性樹脂組成物。

【0334】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0335】 比較例 7

【0336】 僅以實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液(混合康波賽

蘭 E202 前之硬化性樹脂組成物)作為硬化性樹脂組成物。

【0337】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0338】 比較例 8

【0339】 將 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 3 重量份與實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合，調製成硬化性樹脂組成物。

【0340】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0341】 比較例 9

【0342】 將 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷 3 重量份與實施例 14 製作之硬化性樹脂組成物原液 100 重量份混合，調製成硬化性樹脂組成物。

【0343】 除使用製得之硬化性樹脂組成物外，以與實施例 14 相同之方式法製作液晶顯示元件。

【0344】 評價

【0345】 對實施例 14~19 及比較例 7~9 所製得之硬化性樹脂組成物依下述方法評價其黏結性、耐濕黏結性及液晶顯示元件之色偏差。

【0346】 結果示於表 4。

【0347】 (1)黏結性評價

【0348】 將平均粒徑  $5\mu\text{m}$  之聚合物顆粒(積水化學工業公司製，米克羅帕魯 SP)3 重量份以遊星式攪拌裝置分散於硬化性樹脂組成物 100 重量份中成為均勻液狀，取少量放在載玻片中央，並於其上以另一片載玻片疊

合並壓開後，使用高壓水銀燈將紫外線以 100mW/cm<sup>2</sup>照射 30 秒。之後，於 100℃加熱 1 小時，製得接著試驗片。對該試驗片以自動繪圖機(島津製作所公司製)測定黏結強度。

【0349】 (2)耐濕黏結性評價

【0350】 將與黏結性評價中製作之同樣的黏結片於 120℃、飽和水蒸氣壓 2 下保存 24 小時後，以自動繪圖機(島津製作所公司製)測定黏結強度。

【0351】 (3)色偏差評價

【0352】 對製得之液晶顯示元件，以目視觀察密封部周圍液晶所產生之色偏差，並依下述基準進行評價。

【0353】

- ◎:完全無色偏差
- :稍微有色偏差
- △:有少量色偏差
- ×:有相當大色偏差

【0354】

表 4

|        | 黏結性 (N/cm <sup>2</sup> ) | 耐濕黏結性 (N/cm <sup>2</sup> ) | 色偏差評價 |
|--------|--------------------------|----------------------------|-------|
| 實施例 14 | 392                      | 343                        | ◎     |
| 實施例 15 | 451                      | 392                        | ◎     |
| 實施例 16 | 353                      | 304                        | ◎     |
| 實施例 17 | 363                      | 314                        | ◎     |
| 實施例 18 | 402                      | 343                        | ◎     |
| 實施例 19 | 441                      | 392                        | ◎     |
| 比較例 7  | 216                      | 20                         | ◎     |
| 比較例 8  | 392                      | 314                        | ×     |
| 比較例 9  | 343                      | 294                        | ×     |

**【0355】**     實施例 20

**【0356】**     將與實施例 14 以同樣方式製得之硬化性樹脂組成物使用三輥充分混合為均一液體後，對硬化性樹脂組成物 100 重量份，配合作為導電性微粒子之施以金鍍敷之金屬鍍敷微粒子(積水化學工業公司製，米庫羅帕魯 AU-206)2 重量份，並以真空遊星式攪拌裝置混合，以製作液晶顯示元件用上下導通材料。

**【0357】**     除將製得之上下導通材料以分配器塗佈於透明基板、以於上下導通用之電極上形成上下導通用樣式外，以與實施例 14 相同之方式製作液晶顯示元件。製得之液晶顯示元件之導通性為良好。

**【0358】**     實施例 21

**【0359】**     (1)硬化性樹脂組成物之製作

**【0360】**     將雙酚 A 型環氧丙烯酸酯(代謝爾 UCB 公司製:EB3700)60 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂(日本環氧樹脂公司製:耶皮可特 828)10 重量份作為具有自由基聚合性官能基之樹脂，配合光自由基聚合起始劑(汽巴特殊化學品公司製:IR-651)2 重量份，並將其加熱至 70℃，使光自由基聚合起始劑溶解後，以遊星式攪拌裝置混合攪拌，製得混合物。

**【0361】**     對該混合物，配合核殼構造微粒子(日本則翁公司製，F-351)10 重量份、球狀二氧化矽(阿得馬法因公司製，SO-C1)16 重量份、熱硬化劑(大塚化學公司製，ADH)2 重量份，以遊星式攪拌裝置混合攪拌後，以陶瓷三輥分散，而製得硬化性樹脂組成物。

**【0362】**     (2)硬化物之玻璃轉化溫度測定

**【0363】**     將製得之硬化性樹脂組成物塗布成 5×35×0.35mm 之長方形

狀之薄片狀，並將紫外線以強度 100mW 照射 30 秒後，再以 120°C 熱處理 60 分鐘，使其硬化而製得測定用試驗片。

【0364】 以動態黏彈性測定裝置(DMA)於 20~180°C 之溫度範圍求出彈性模數  $E'$  及  $\tan\delta$ ，由該值測定硬化性樹脂組成物之硬化物其玻璃轉化溫度，為 150°C。

【0365】 (3)黏結試驗

【0366】 於製得之硬化性樹脂組成物 100 重量份，配合 5 $\mu$ m 之玻璃短纖維間隔物 5 重量份，並將混合物微小滴下於無鹼玻璃基板(康寧公司製:#1737)，將相同的玻璃基板與其貼合成十字狀。以強度 100mW 之紫外線照射 30 秒後，再以 120°C 熱處理 60 分鐘，使其硬化而製得測定用試驗片。

【0367】 將各玻璃基板固定於上下配置之夾具，以拉伸速度 5mm/sec 的條件求出拉伸強度，以此作為黏結強度。黏結強度為 180N/cm<sup>2</sup>。

【0368】 比較例 10

【0369】 將雙酚 A 型環氧丙烯酸酯(代謝爾 UCB 公司製，EB3700)60 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂(日本環氧樹脂公司製，耶皮可特 828)10 重量份作為具有自由基聚合性官能基之樹脂，配合光自由基聚合起始劑(汽巴特殊化學品公司製，IR-651)2 重量份，並將此等加熱至 70°C，使光自由基聚合起始劑溶解後，以遊星式攪拌裝置混合攪拌，製得混合物。對該混合物配合球狀二氧化矽(阿得馬法因公司製，SO-C1)26 重量份、熱硬化劑(大塚化學公司製，ADH)2 重量份，以遊星式攪拌裝置混合攪拌後，以陶瓷三輥分散，而製得硬化性樹脂組成物。

【0370】 對製得之硬化性樹脂組成物，以與實施例 21 相同的方法測

定硬化物之玻璃轉化溫度及黏結強度，結果玻璃轉化溫度為  $150^{\circ}\text{C}$ ，黏結強度為  $80\text{N}/\text{cm}^2$ 。

【0371】 比較例 11

【0372】 將環氧丙烷加成雙酚 A 型環氧丙烯酸酯(共榮社化學公司製，3002A)60 重量份、雙酚 A 型環氧樹脂(日本環氧樹脂公司製，耶皮可特 828)10 重量份作為具有自由基聚合性官能基之樹脂，配合光自由基聚合起始劑(汽巴特殊化學品公司製，IR-651)2 重量份，並將此等加熱至  $70^{\circ}\text{C}$ ，使光自由基聚合起始劑溶解後，以遊星式攪拌裝置混合攪拌，製得混合物。對該混合物配合核殼構造微粒子(日本則翁公司製，F-351)10 重量份、球狀二氧化矽(阿得馬法因公司製，SO-C1)16 重量份、熱硬化劑(大塚化學公司製，ADH)2 重量份，以遊星式攪拌裝置混合攪拌後，以陶瓷三輥分散，而製得硬化性樹脂組成物。

【0373】 對製得之硬化性樹脂組成物，以與實施例 21 相同的方法測定硬化物之玻璃轉化溫度及黏結強度，結果玻璃轉化溫度為  $100^{\circ}\text{C}$ ，黏結強度為  $90\text{N}/\text{cm}^2$ 。

【0374】 實施例 22

【0375】 將與實施例 21 相同方式製得之硬化性樹脂組成物使用三輥充分混合為均勻液狀後，對硬化性樹脂組成物 100 重量份，配合作為導電性微粒子之施以金鍍敷之金屬鍍敷微粒子(積水化學工業公司製，米庫羅帕魯 AU-206)2 重量份，並以真空遊星式攪拌裝置混合，而製作液晶顯示元件用上下導通材料。

【0376】 將實施例 21 製得之硬化性樹脂組成物作為密封劑，以分配

器以描繪成長方形框的方式塗布於附有透明電極之 2 片透明基板之其一上。再於另一片透明基板上將製得之上下導通材料以分配器塗布於上下導通用電極上以形成上下導通用圖案。接著，將液晶(奇索公司製，JC-5004LA)之微小滴以滴下塗佈於已塗佈密封劑之透明基板框內全部範圍，並馬上以另一片透明基板疊合，並對密封部及上下導通材料部使用高壓水銀燈將紫外線以  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  照射 30 秒。之後，於  $120^\circ\text{C}$  進行液晶退火 1 小時使其熱硬化，而製作成液晶顯示裝置。

● 【0377】 製得之液晶顯示裝置其導通性為良好。

【0378】 實施例 23

【0379】 (A)丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂之合成

● 【0380】 將液狀之線性酚醛清漆型環氧樹脂(達瓦化學公司製，D.E.N.431)1000 重量份、作為聚合抑制劑之對甲氧基苯酚 2 重量份、作為反應觸媒之三乙胺 2 重量份、與丙烯酸 200 重量份，於一面送入空氣，一面於  $90^\circ\text{C}$  回流攪拌下，反應 5 小時。為了吸附反應物中之離子性雜質，將製得之樹脂 100 重量份以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製，西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾，製得丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)。

【0381】 (B)氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物之合成

【0382】 將三羥甲基丙烷 134 重量份、作為聚合起始劑之 BHT 0.2 重量份、作為反應觸媒之二丁基錫二月桂酸酯 0.01 重量份、異佛爾酮二異氰酸酯 666 重量份，於  $60^\circ\text{C}$  回流攪拌下反應 2 小時。其次，加入 2-羥基乙基丙烯酸酯 25.5 重量份及縮水甘油 111 重量份，於一面送入空氣，一面於

90°C回流攪拌下，反應 2 小時。爲了吸附反應物中之離子性雜質，將製得之樹脂 100 重量份以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製，西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾，製得氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物。

【0383】 將由(A)製得之丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂 40 重量份、(B)製得之氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物 20 重量份、作爲潛在性熱硬化劑之醯肼系硬化劑(味之素法因得克奴公司製，阿米庫爾 VDH)15 重量份、作爲光聚合起始劑之 2,2-二乙氧基苯乙酮 1 重量份、二氧化矽粒子(平均粒徑 0.5 $\mu$ m)23 重量份、與  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 1 重量份，所構成之硬化性樹脂組成物，以三輥充分混合直到成爲均勻液狀，而製得密封劑。

【0384】 將製得之密封劑用分配器以描繪長方形框的方式塗佈於附有透明電極之 2 片透明基板之其一。接著，將液晶(奇索公司製，JC-5004LA)之微小滴以滴下塗布於透明基板的框內全部範圍，並馬上以另一片基板疊合，使用高壓水銀燈將紫外線以強度 100mW/cm<sup>2</sup> 照射於密封部 30 秒。之後，於 120°C 進行液晶退火 1 小時，使其熱硬化，而製作成液晶顯示裝置。

#### 【0385】 實施例 24

【0386】 (C)丙烯酸變性環氧丙烷雙酚 A 環氧樹脂之合成

【0387】 將液狀之聚氧烯烴雙酚 A 二縮水甘油醚(旭電化工業公司製，EP4000S)1440 重量份、作爲聚合抑制劑之對甲氧基酚 2 重量份、作爲反應觸媒之三乙胺 2 重量份、與丙烯酸 200 重量份，於一面送入空氣，一面

於 90°C 回流攪拌下，反應 5 小時。爲了吸附反應物中之離子性雜質，將製得之樹脂 100 重量份以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製，西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾，製得丙烯酸變性環氧丙烷雙酚 A 環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)。

【0388】 除將實施例 23 之(B)中製得之氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物 20 重量份取代爲(C)中製得之丙烯酸變性環氧丙烷雙酚 A 環氧樹脂 20 重量份、並將醯肼系硬化劑(味之素法因得克奴公司製，阿米庫爾 VDH)15 重量份取代爲醯肼系硬化劑(日本烯得拉金工業公司製，NDH)15 重量份外，以與實施例 23 相同之方式製得密封劑，並使用其製作液晶顯示裝置。

【0389】 比較例 12

【0390】 將氨基甲酸酯(共榮社化學公司製，AH-600)35 重量份、2-羥基丁基丙烯酸酯 15 重量份、丙烯酸異冰片酯 50 重量份、與苯甲酮 3 重量份所構成之硬化性樹脂組成物混合爲均勻液狀，製得光硬化型之密封劑，並使用其製作液晶顯示裝置。

【0391】 比較例 13

【0392】 將雙酚 A 環氧樹脂(日本環氧樹脂公司製，耶皮可特 828US)50 重量份、與醯肼系硬化劑(日本烯得拉金工業公司製，NDH)25 重量份所構成之硬化性樹脂組成物以三棍混合成均勻液狀而製得密封劑，並使用其製作液晶顯示裝置。

【0393】 對實施例 23、24 及比較例 12、13 所製作之密封劑，依下述方法評價光硬化後及光熱硬化後之平均線膨脹率、及硬化後之體積電阻係數、100kHz 之導電率、與拉張彈性模數，並對製得之液晶顯示裝置依下

述方法評價色偏差。

【0394】 結果示於表 5。

【0395】 光硬化後及光熱硬化後之平均線膨脹率

【0396】 將密封劑薄薄的均勻塗佈於聚氟化乙烯基板上後，以  $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$  的條件進行紫外線硬化，以製作大小為  $15\text{mm}\times 4\text{mm}$ 、厚度  $0.6\text{mm}$  的光硬化樣品。又，將密封劑薄薄的均勻塗佈於聚氟化乙烯基板上後，以  $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$  的條件進行紫外線硬化，再於  $120^\circ\text{C}$ 、1 小時的條件進行熱硬化，以製作大小  $15\text{mm}\times 4\text{mm}$ 、厚度  $0.6\text{mm}$  的光熱硬化樣品。

【0397】 使用精工電子工業公司製「EXSTAR6000 TMA/SS」，以起始溫度  $35^\circ\text{C}$ 、最終加熱溫度  $150^\circ\text{C}$ 、升溫速度  $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、保持時間 0 分鐘之測定條件，測定製得之光硬化樣品及光熱硬化樣品的平均線膨脹率。

【0398】 由所得之值算出，僅因光而硬化時之硬化物與因光及熱而硬化之硬化物之平均線膨脹率  $\alpha_1$  及  $\alpha_2$ 。 $\alpha_1$  係指從低於硬化物之玻璃轉化溫度  $40^\circ\text{C}$  的溫度至低於硬化物之玻璃轉化溫度  $10^\circ\text{C}$  的溫度為止的平均線膨脹率； $\alpha_2$  係指從高於玻璃轉化溫度  $10^\circ\text{C}$  的溫度至高於玻璃轉化溫度  $40^\circ\text{C}$  的溫度為止的平均線膨脹率。

【0399】 硬化後之體積電阻係數

【0400】 將密封劑薄薄的均勻塗佈於鉻蒸鍍玻璃基板之鉻蒸鍍面上後，進行紫外線硬化，形成大小  $85\text{mm}\times 85\text{mm}$ 、厚度  $3\text{mm}$  的紫外線硬化物。於其上以鉻蒸鍍面作為紫外線硬化物側承載鉻蒸鍍玻璃基板並施以負重，於  $120^\circ\text{C}$  加熱板熱壓 1 小時，以製作試驗樣品。對該試驗樣品上密封劑之面積( $\text{S}(\text{cm}^2)$ )，與其對向鉻蒸鍍玻璃基板之鉻蒸鍍面間使用定電壓產生裝

置(建瓦德公司製，PA36-2A 雷居雷特德 DC 電源供應)施加固定電壓(V(V))，並以電流計(愛得萬特司特公司製，R644C 數位三用電表)測定流過膜之電流(A(A))。將密封劑之膜壓當作(T(cm))時，以下式求出體積電阻係數( $\Omega \cdot \text{cm}$ )。

【0401】 體積電阻係數( $\Omega \cdot \text{cm}$ )= $(V \cdot S)/(A \cdot T)$

【0402】 惟，施加電壓為直流 500V，導電時間為 1 分鐘。

【0403】 硬化後於 100kHz 之導電率

● 【0404】 將密封劑薄薄的均勻塗佈於玻璃板後，進行紫外線硬化，製作成大小 60mm×60mm、厚度 3mm 的試驗片。依據 ASTM D150 規定之方法，以電極非接觸法(間隙法)，使用導電體測定用電極(橫河 HP 公司製，HP16451B)、LCR 計(休雷特派卡德公司製，4284A)於頻率 100kHz 進行測定。

【0405】 硬化後之拉伸彈性模數

● 【0406】 將密封劑薄薄的均勻塗布於聚氟乙烯基板上後，進行紫外線硬化，以形成大小 50mm×5mm、厚度 0.5mm 的紫外線硬化物，再於 120℃加熱 1 小時，而製作成試驗片。

【0407】 所製作試驗片之拉伸彈性模數係使用提耶儀器公司製「RSA II」，以抓取區間長 30mm、溫度條件以起始溫度:室溫、最終加熱溫度:150℃、升溫速度 5℃/分作為資料取得間隔，以下限彈性模數:10Pa、下限動力:0.008N、測定頻率:10Hz、應變(E>108):0.1%、靜/動力比:0、上限延伸率:50%、延伸指數:1 之條件測定。

【0408】 色偏差評價

【0409】 將製得之液晶顯示裝置，於放置於 60℃、95%RH500 小時

之前後，各以目視觀察於液晶產生的色偏差，並以◎(完全無色偏差)、○(稍微有色偏差)、△(有少許色偏差)、×(有相當大色偏差)之 4 階段評價。又，此處對 1 區之取樣數為 5。

【0410】

表 5

|               |                                    | 實施例 23               | 實施例 24               | 比較例 12               | 比較例 13               |
|---------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 反應性樹脂組成物(重量份) | 丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂                    | 40                   | 40                   | —                    | —                    |
|               | 丙烯酸氨基甲酸酯                           | —                    | —                    | 35                   | —                    |
|               | 氨基甲酸酯變性部分丙烯酸基化物                    | 20                   | —                    | —                    | —                    |
|               | 丙烯酸變性環氧丙烷雙酚 A 環氧樹脂                 | —                    | 20                   | —                    | —                    |
|               | 2-羟基丁基丙烯酸酯                         | —                    | —                    | 15                   | —                    |
|               | 雙酚 A 環氧樹脂                          | —                    | —                    | —                    | 50                   |
|               | 異冰片丙烯酸酯                            | —                    | —                    | 50                   | —                    |
|               | 醣肼系硬化劑(VDH)                        | 15                   | —                    | —                    | —                    |
|               | 醣肼系硬化劑(NDH)                        | —                    | 15                   | —                    | 25                   |
|               | 二氧化矽粒子                             | 23                   | 23                   | —                    | —                    |
| 評價            | 光硬化後之平均線膨脹率 $\alpha_1$ (/°C)       | $2 \times 10^{-4}$   | $2 \times 10^{-4}$   | $9 \times 10^{-5}$   | —                    |
|               | 光硬化後之平均線膨脹率 $\alpha_2$ (/°C)       | $8 \times 10^{-4}$   | $8 \times 10^{-4}$   | $4 \times 10^{-4}$   | —                    |
|               | 光熱硬化後之平均線膨脹率 $\alpha_1$ (/°C)      | $7 \times 10^{-5}$   | $8 \times 10^{-5}$   | $8 \times 10^{-5}$   | $3 \times 10^{-5}$   |
|               | 光熱硬化後之平均線膨脹率 $\alpha_2$ (/°C)      | $2 \times 10^{-4}$   | $3 \times 10^{-4}$   | $3 \times 10^{-4}$   | $1 \times 10^{-4}$   |
|               | 體積電阻係數( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | $1.5 \times 10^{13}$ | $2.1 \times 10^{13}$ | $1.2 \times 10^{13}$ | $3.0 \times 10^{13}$ |
|               | 導電率(100kHz)                        | 3.4                  | 3.2                  | 3.4                  | 3.1                  |
|               | 拉伸彈性模數(MPa)                        | 2000                 | 1000                 | 2000                 | 4000                 |
|               | 色偏差評價(初期)                          | ◎◎◎◎◎                | ◎◎◎◎◎                | ○○○○○                | ×××××                |
|               | 色偏差評價(耐濕評價後)                       | ◎◎◎◎◎                | ◎◎◎◎◎                | ×××××                | ×××××                |
|               |                                    |                      |                      |                      |                      |

**【0411】**     實施例 25

**【0412】**     將與實施例 23 以相同方式製得之硬化性樹脂組成物使用三輥充分混合為均勻液狀後，對硬化性樹脂組成物 100 重量份，配合作為導電性微粒子之施以金鍍敷之金屬鍍敷微粒子(積水化學工業公司製，米庫羅帕魯 AU-206)2 重量份，並以真空遊星式攪拌裝置混合，以製作液晶顯示元件用上下導通材料。

**【0413】**     除將製得之上下導通材料以分配器塗佈於透明基板、以於上下導通用之電極上形成上下導通用樣式外，以與實施例 23 相同之方式製作液晶顯示裝置。

**【0414】**     對製得之液晶顯示裝置同樣進行色偏差評價，以目視觀察於上下導通材料之液晶產生的色偏差，結果為○以上的評價結果。又，導通性為良好。

**【0415】**     實施例 26

**【0416】**     將液狀之線性酚醛清漆型環氧樹脂(達瓦化學公司製，D.E.N.431)1000 重量份、作為聚合抑制劑之對甲氧基苯酚 2 重量份、作為反應觸媒之三乙胺 2 重量份、與丙烯酸 200 重量份於一面送入空氣，一面於 90℃回流攪拌下，反應 5 小時。為了吸附反應物中之離子性雜質，將製得之樹脂 100 重量份以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製，西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾，製得丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)。

**【0417】**     將三羥甲基丙烷 134 重量份、作為聚合起始劑之 BHT 0.2 重量份、作為反應觸媒之二丁基錫二月桂酸酯 0.01 重量份、與異佛爾酮二

異氰酸酯 666 重量份於 60°C 回流攪拌下，反應 2 小時。其次，加入 2-羥基乙基丙烯酸酯 25.5 重量份及縮水甘油 111 重量份，一面送入空氣，一面於 90°C 回流攪拌下，反應 2 小時。爲了吸附反應物中之離子性雜質，將製得之樹脂 100 重量份以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製，西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾，而製得氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物。

● 【0418】 對製得之丙烯酸變性苯酚漆用酚醛環氧樹脂 40 重量份、與氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物 20 重量份，添加入作爲潛在性熱硬化劑之醯肼系硬化劑(味之素法因得克奴公司製，阿米庫爾 UDH，熔點 160°C)15 重量份、作爲光聚合起始劑之 2,2-二乙氧基苯乙酮 1 重量份、二氧化矽粒子(平均粒徑 1.5 $\mu$ m)23 重量份、與  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 1 重量份，以三輥充分混合直到成爲均勻液狀，製得混合物。

● 【0419】 將製得之混合物以貝奇波亞 10 $\mu$ m(尼奇達依公司製)作爲過濾器，於溫度 40°C、壓力 45N/cm<sup>2</sup>的條件下進行過濾，而製得硬化性樹脂組成物。以此作爲液晶顯示元件用密封劑。

【0420】 將製得之液晶顯示元件用密封劑使用分配器以描繪長方形框之方式塗布於附有透明電極之 2 片透明基板之其一。接著，將液晶(奇索公司製，JC-5004LA)之微小滴以滴下塗佈於透明基板的框內全部範圍，並馬上以另一片基板疊合，使用高壓水銀燈將紫外線以強度 100mW/cm<sup>2</sup> 照射於密封部 30 秒。之後，於 120°C 進行液晶退火 1 小時，使其熱硬化，以製作成液晶顯示元件。又，該液晶顯示元件之單元間隙設定爲 5 $\mu$ m。

【0421】 比較例 14

【0422】 除未進行過濾器過濾外，以與實施例 26 相同之方法製作硬化性樹脂組成物，並以此作為液晶顯示元件用密封劑。又，使用製得之液晶顯示元件用密封劑以與實施例 26 相同之方法製作液晶顯示元件。

【0423】 評價

【0424】 對實施例 26 及比較例 14 製作成之液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件，依下述方法進行異物檢查及單元間隙的評價。

【0425】 結果示於表 6。

【0426】 (1)異物檢查

【0427】 於網目 10 $\mu$ m 之 SUS 製篩( $\phi$  75-h20)上精確秤量液晶顯示元件用密封劑 2ml，從上部將丙酮以 1.2ml/min 的速度滴下，以 16 倍放大鏡計數殘留在篩網上的異物個數。以 n=5 進行同樣操作，並求出平均值。

【0428】 (2)單元間隙評價

【0429】 使用 16 倍放大鏡以目視檢查是否有單元間隙不均。

【0430】

表 6

|        | 異物數(個) | 單元間隙不均之有無 |
|--------|--------|-----------|
| 實施例 26 | 0      | 無         |
| 比較例 14 | 115.6  | 有         |

【0431】 實施例 27

【0432】 (1)丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂之合成

【0433】 將液狀之苯酚漆用酚醛型環氧樹脂(達瓦化學公司製，D.E.N.431)1000 重量份、作為聚合抑制劑之對甲氧基苯酚 2 重量份、作為反



應觸媒之三乙胺 2 重量份、與丙烯酸 200 重量份於一面送入空氣，一面於 90°C 回流攪拌下，反應 5 小時。爲了吸附反應物中之離子性雜質，將製得之樹脂 100 重量份以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製，西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾，而製得丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂(50%部分丙烯酸化物)。

#### 【0434】 (2)氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物之合成

【0435】 將三羥甲基丙烷 134 重量份、作爲聚合起始劑之 BHT 0.2 重量份、作爲反應觸媒之二丁基錫二月桂酸酯 0.01 重量份、與異佛爾酮二異氰酸酯 666 重量份於 60°C 回流攪拌下，反應 2 小時。其次，加入 2-羥基乙基丙烯酸酯 25.5 重量份及縮水甘油 111 重量份，於一面送入空氣，一面於 90°C 回流攪拌下，反應 2 小時。爲了吸附反應物中之離子性雜質，將製得之樹脂 100 重量份以充填有石英及高嶺土之天然結合物(霍夫曼礦物公司製，西利丁 V85)10 重量份之管柱過濾，而製得氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物。

#### 【0436】 (3)密封劑之調製

【0437】 將製得之丙烯酸變性線性酚醛清漆環氧樹脂 40 重量份、氨基甲酸酯變性部分丙烯酸化物 20 重量份、作爲潛在性熱硬化劑之醯肼系硬化劑(味之素法因得克奴公司製，阿米庫爾 VDH)15 重量份、作爲光聚合起始劑之 2,2-二乙氧基苯乙酮 1 重量份、二氧化矽粒子(平均粒徑 1.5 $\mu$ m)23 重量份、與  $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 1 重量份所構成之硬化性樹脂組成物，以三輥充分混合直至成爲均勻液狀，而製得密封劑。

#### 【0438】 (4)液晶顯示元件之製造

【0439】 於附有透明電極之 2 片透明基板表面既定位置上，以彈性版印刷形成長方形狀之聚醯亞胺(日產化學公司製，尙耶巴(SE-7492))構成的配向膜。

【0440】 其次，將製得之密封劑以不接觸其中一片透明基板之配向膜的方式，使用分配器以描繪長方形框之方式進行塗布。

【0441】 接著，將液晶(奇索公司製，JC-5004LA)之微小滴以滴下塗布於透明基板的框內全部範圍，並馬上以另一片透明基板上形成有配向膜之面疊合，對密封劑使用高壓水銀燈將紫外線以  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  照射 30 秒。之後，於  $120^\circ\text{C}$  進行液晶退火 1 小時，使其熱硬化，以製作成液晶顯示元件。

【0442】 對製得之液晶顯示元件以目視觀察，確認密封劑與配向膜並未接觸。

【0443】 比較例 15

【0444】 除於附有透明電極之透明基板表面上，以接觸配向膜的方式形成密封劑外，以與實施例 27 相同之方式製作液晶顯示元件。

【0445】 對實施例 27 及比較例 15 製作成之液晶顯示元件所進行之色偏差評價，於剛製成後及  $65^\circ\text{C}$ 、95%RH 條件下，以目視觀察 1000 小時之動作試驗後密封劑附近液晶之配向混亂程度。又，取樣數為 10。

【0446】 結果，實施例 27 之液晶顯示元件確認完全無色偏差，但比較例 15 之液晶顯示元件經確認為主要在周圍部份有少許色偏差。再者，將比較例 15 製作之液晶顯示元件的色偏差部分以 ToF-sims 分析，結果觀察到有密封劑成分。

【0447】 根據本發明，作為液晶顯示元件用密封劑而以液晶滴下法

製造液晶顯示元件時，可提供對液晶之污染少、對玻璃之黏結性良好、且不會產生單元間隙不均之硬化性樹脂組成物、液晶顯示元件用密封劑及液晶顯示元件。

【符號說明】

【0448】

- 10、30      液晶顯示元件
- 11、31      透明基板
- 12、32      密封劑
- 13、33      配向膜
- 14、34      液晶材料

## 申請專利範圍

1. 一種滴下法用液晶顯示元件用密封劑之製造方法，其特徵為，具有在混合構成用作滴下法用液晶顯示元件用密封劑之硬化性樹脂組成物之成分後，以過濾器進行過濾之製程，其中，該過濾器在流過流量 2L/min、壓力  $4.6\text{N/cm}^2$  之空氣時，其空氣流動抵抗值為 10mmH<sub>2</sub>O 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之滴下法用液晶顯示元件用密封劑之製造方法，其中，該過濾器，對粒徑在目的液晶顯示元件之基板間距離以上的粒子捕集效率為 70% 以上。

圖式

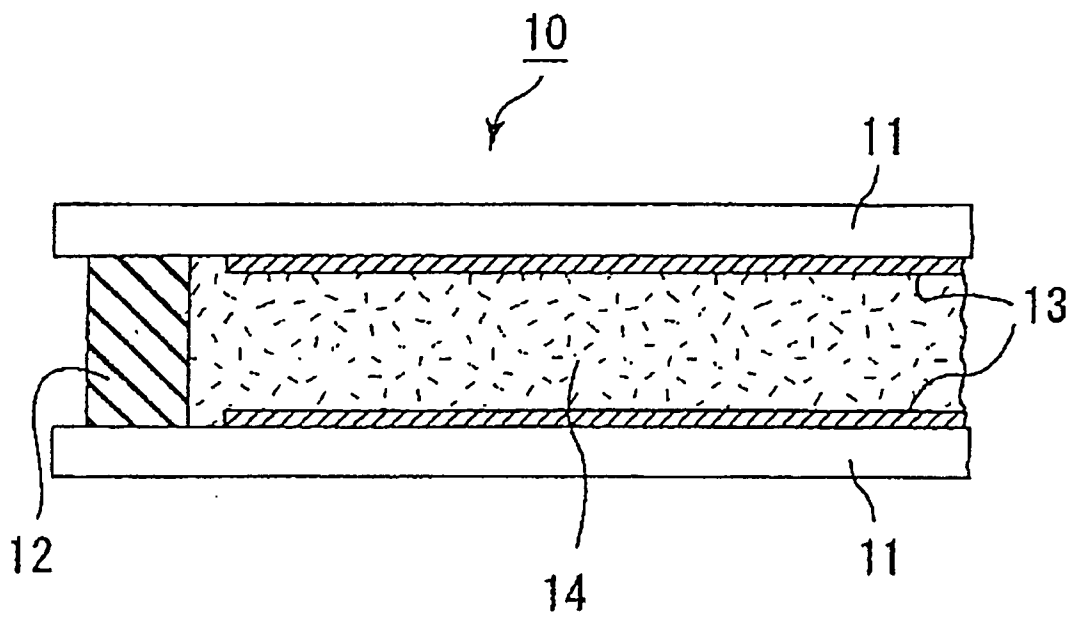


圖 1

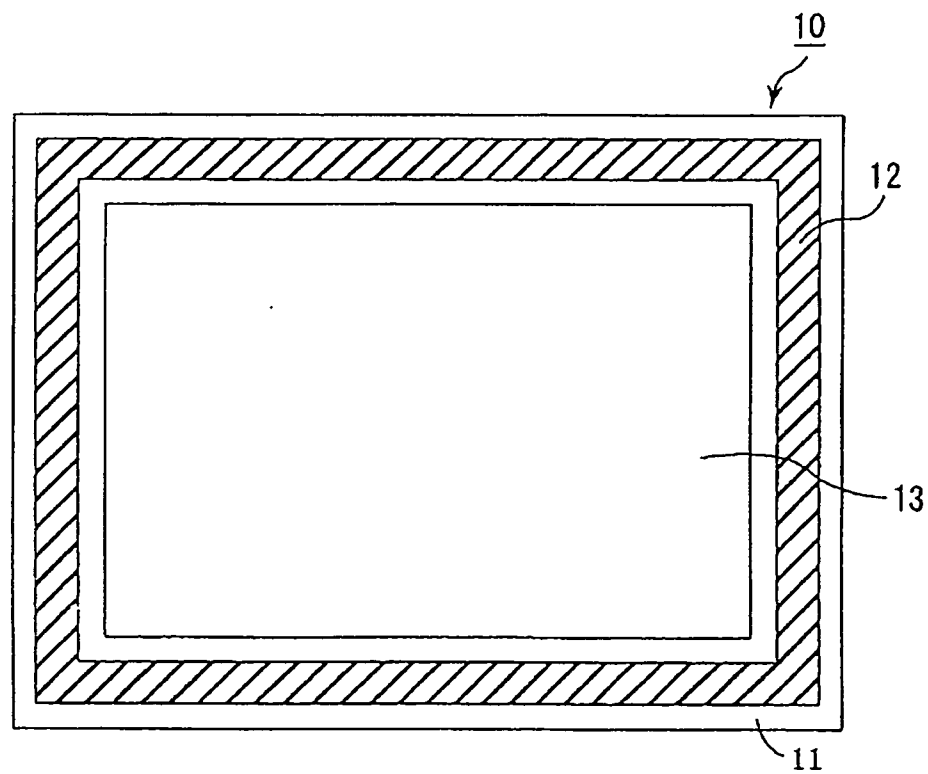


圖 2

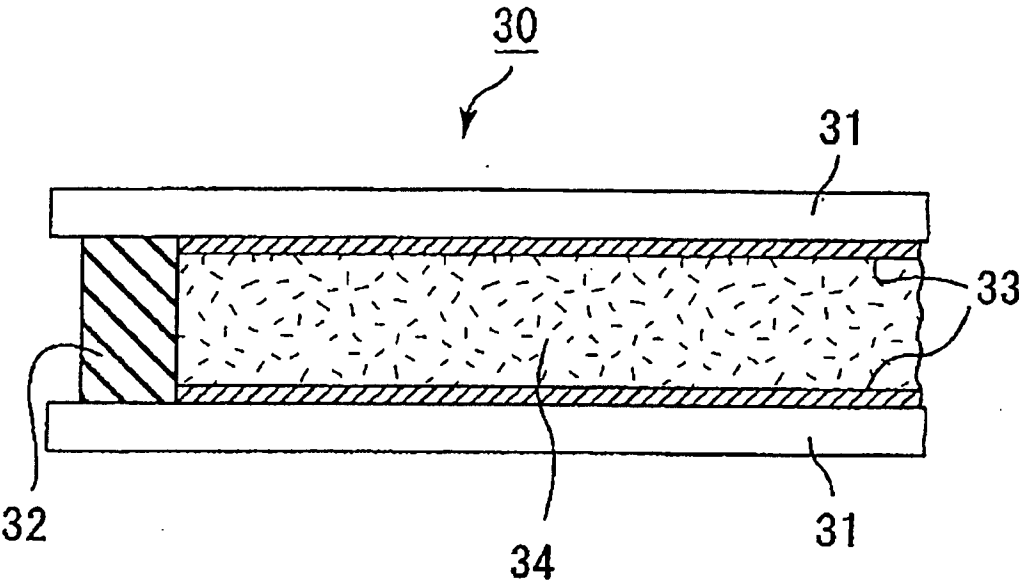


圖 3

