

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4531566号
(P4531566)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl.	F 1
GO2F 1/1339 (2006.01)	GO2F 1/1339 505
C08G 59/30 (2006.01)	C08G 59/30
C08G 59/50 (2006.01)	C08G 59/50
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00 C
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10 L

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-548037 (P2004-548037)
(86) (22) 出願日	平成15年10月24日 (2003.10.24)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/013619
(87) 国際公開番号	W02004/039885
(87) 国際公開日	平成16年5月13日 (2004.5.13)
審査請求日	平成18年6月12日 (2006.6.12)
(31) 優先権主張番号	特願2002-319600 (P2002-319600)
(32) 優先日	平成14年11月1日 (2002.11.1)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(74) 代理人	110001070 特許業務法人 S S I N P A T
(72) 発明者	宮脇 孝久 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化 学株式会社内
(72) 発明者	八城 賢一 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化 学株式会社内
(72) 発明者	永田 桂 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化 学株式会社内

最終頁に続く

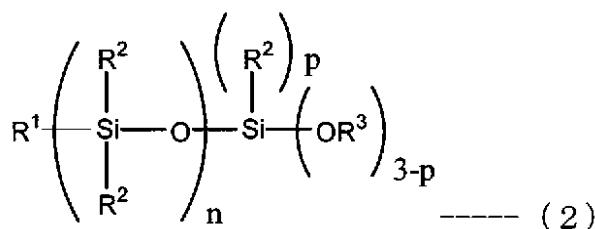
(54) 【発明の名称】液晶シール剤組成物及びそれを用いた液晶表示パネルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) (a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシリル基を有するエポキシ樹脂と、(b) 下記式(2) [化2]で表されるアルコキシリル基含有化合物

【化2】



10

(式中、R¹は炭素数1~8のアルコキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、カルボキシリル基、エポキシ基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、フェニル基又は炭素数1~8のアルケニル基を、R²は炭素数1~8のアルコキシリル基、炭素数1~8のアルキル基又はフェニル基を、R³は炭素数1~8のアルキル基を、nは0~6の整数を、pは0~2の整数を表す。)を脱アルコール縮合反応して得られるアルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤、(3)平均粒径が0.1~1.0 μmである充填剤とを含む1液型エポキシ樹脂組成物を特

20

徴とする液晶シール剤組成物。

【請求項 2】

さらに、

(4) 一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 3】

前記(1)アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂が液晶シール剤組成物100重量%中に1~30重量%含有されていることを特徴とする請求項1または2に記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 4】

前記(2)潜在性エポキシ硬化剤のうち、少なくとも1種が、アミン系潜在性硬化剤であり、かつ、その融点または環球法による軟化点温度が100以上であることを特徴とする請求の請求項1~3のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 5】

請求項4に記載の(2)潜在性エポキシ硬化剤のうち、少なくとも1種が、融点130以上のイミダゾール系硬化剤である請求項1~4のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 6】

前記(3)充填剤が液晶シール剤組成物100重量%中に5~30重量%含有する請求項1~5のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 7】

(5) エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が140~220の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤が液晶シール剤組成物100重量%中に5~30重量%含有する請求項1~6のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

【請求項 8】

請求項1~7のいずれかに記載の液晶シール剤組成物を用いて熱硬化を行うことを特徴とする液晶表示パネルの製造方法。

【請求項 9】

請求項8に記載された液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴とする液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着性や耐透湿性、耐熱性に優れた液晶表示パネル用シール剤組成物、それを用いた液晶表示パネルの製造方法、液晶表示パネルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話をはじめ各種機器の表示パネルとして、軽量・高精細を特徴とした液晶表示パネルが広く使用されるようになった。また、その使用環境も、液晶表示パネルの用途の多様化と共に、益々厳しくなってきている。さらに、液晶表示セルも高精細化、均質かつ高品位なものが要求されている。

【0003】

液晶シール剤組成物は、液晶表示パネルを構成する部材として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は同プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めるために用いられるものである。このシール剤には、一液型のエポキシ樹脂系熱硬化型樹脂組成物が広く使用されている。

【0004】

携帯電話、カーナビゲーション用表示パネルを始めとする小型液晶パネルの場合、屋外や乗用車内などで使用するため、液晶表示パネルに対して、耐衝撃性や耐高温高湿性の向上が要求され、液晶シール剤組成物に対しても、接着性の向上、耐熱性が強く求められる

10

20

30

40

50

。

【0005】

熱硬化型エポキシ樹脂組成物の接着性を向上させる手法としては、CTBN、ATBN、エーテルエラストマー等のゴム状成分、または、それらゴム状成分で変性されたエポキシ樹脂成分を多量に添加して、応力緩和性、接着性を向上させることが一般的である。このような場合、ゴム状成分の持つ低いガラス転移温度(T_g)の影響により、硬化体の T_g が低下し耐熱性が不十分となってしまう。

【0006】

また、液晶シール剤組成物に使用されるエポキシ樹脂組成物の耐熱性を向上させるために、ガラス纖維、ガラス粒子、無定形シリカなどの充填剤を多量に混合する方法ある。
10 しかし、耐熱性は向上するものの、硬化体が脆くなり接着性が低下する傾向にある。

【0007】

液晶表示パネル分野の生産現場では、より均質で高品質な液晶表示パネルの生産性を向上させるため、加熱接着工程時間を短縮する動きがある。生産性の点からは、多数枚一括加熱圧縮接着方式が良いとされ、広く実施されている。多数枚一括加熱圧縮接着方式は、片方の基板に液晶シール剤組成物が塗られた液晶セル構成用基板2枚組を多数組積層した状態で真空圧縮後、加熱炉にて加熱接着工程を経て生産される方式である。さらに、枚葉プレス加熱接着方式、すなわち、液晶セル用透明基板2枚組を一組ずつ加熱圧縮接着シールする方法が新たに提案された。

【0008】

この枚葉プレス加熱接着方式の場合、例えば、特開平10-273644号公報には、(a)液状エポキシ樹脂、(b)環球法による軟化点が75以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c)粒径が10μm以下の充填剤、及び(d)硬化促進剤を必須成分とし、(a)成分と(b)成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤組成物が提案されている。このようなエポキシ樹脂成分や硬化剤成分が液状や低軟化点の場合、枚葉プレス加熱接着方式による加熱硬化工程では、急激な粘度低下を引き起こすため、シール形状の断線やシール内発泡現象等を引き起こしやすい傾向にあった。また、液晶シール剤組成物の硬化物ガラス転移温度が低くなるため、耐熱性が劣る傾向にあった。
20

【0009】

特開2001-64483号公報にはエポキシ樹脂、硬化剤、エポキシ化ポリブタジエン、無機充填剤を含む液晶表示パネル用シール剤組成物が提案されている。この公報ではエポキシ化ポリブタジエン成分を必須としている。しかし、この場合枚葉プレス加熱接着方式においてシール形状保持性は優れるものの、エポキシ化ポリブタジエン成分のガラス転移温度が低いため、液晶シール剤組成物の硬化物ガラス転移温度も低くなり、耐熱性が劣る傾向にあった。
30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平10-273644号公報

【特許文献2】特開2001-64483号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明は、枚葉プレス加熱接着方式に対応可能でかつ高速生産性が発揮でき、しかもセルの接着性、耐透湿性、耐熱特性に優れた新規な液晶シール剤組成物を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは上記問題を解決するために、鋭意検討した結果、下記の液晶シール剤組成
40

10

20

30

40

50

物であれば上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明の液晶シール剤組成物は、(1)(a)1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と(b)アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール縮合反応させて得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤、(3)平均粒径が0.1~10μmである充填剤、さらに必要に応じて、(4)一分子中にエポキシ基を平均1.2ヶ以上有するエポキシ樹脂、(5)エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が140~220の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、(6)その他の添加剤からなるものである。

【0014】

本発明の液晶表示パネルの製造方法は、液晶枚葉プレス加熱接着方式において、前記液晶シール剤組成物を用いて熱硬化を行うことを特徴としている。

【0015】

また、本発明の液晶表示パネルは、上記液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴としている。

【発明の効果】

【0016】

本発明の液晶シール剤組成物は、枚葉プレス加熱接着方式に好適で、接着性、耐熱性、に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明に使用する液晶シール剤組成物について詳細に説明する。

【0018】

本発明に係る液晶シール剤組成物とは、具体的に(1)(a)1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と(b)アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール縮合反応させて得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤、(3)平均粒径が0.1~10μmである充填剤、さらに必要に応じて、(4)一分子中にエポキシ基を平均1.2ヶ以上有するエポキシ樹脂、(5)エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が140~220の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、(6)その他の添加剤からなるものである。まず、これらの各構成成分について具体的に説明する。

【0019】

(1-1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂

(a)1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂

上記要件を満たすエポキシ樹脂のうち少なくとも1種であれば特に限定されない。例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、カルボン酸変性エポキシ樹脂、グリシジル基及びヒドロキシル基含有ラジカル共重合体等が挙げられる。

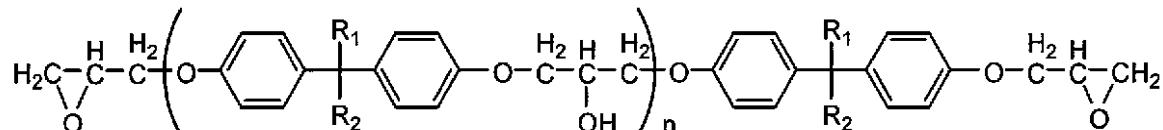
【0020】

[ビスフェノール型エポキシ樹脂]

ビスフェノール型エポキシ樹脂は、下記式(1)[化1]で表される、

【0021】

【化1】



----- (1)

【0022】

(式中R¹、R²はメチル基または水素原子を表し、nは繰り返し数を表す。nは1以上の

10

20

30

40

50

ものを含んでいれば、 n が0のものを相当量含んでいても良い。)

ビスフェノール型エポキシ樹脂の具体例としては、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AD型エポキシ樹脂が挙げられる。また、これらビスフェノール型エポキシ樹脂の水添物も好適に使用できる。

【0023】

[カルボン酸変性エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂中のエポキシ基の一部を、分子内に少なくとも一つのカルボキシル基を含有する化合物等を予め反応させることにより、分子内に2級ヒドロキシル基を形成させたカルボキシル変性エポキシ樹脂も好適に使用できる。この場合、エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して、分子内に少なくとも一つのカルボキシル基を含有する化合物中のカルボキシル基0.01~0.6当量を塩基性触媒下で反応させることにより、分子内に2級ヒドロキシル基を有するカルボキシル変性エポキシ樹脂が得られる。10

【0024】

[グリシジル基及びヒドロキシル基含有ラジカル共重合体]

グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有ラジカル共重合性モノマー、及び、ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有ラジカルモノマー、及び、その他共重合性モノマーとの共重合物等の、1分子内にグリシジル基及びヒドロキシル基を併せ持ったラジカル共重合体も好適に使用可能である。

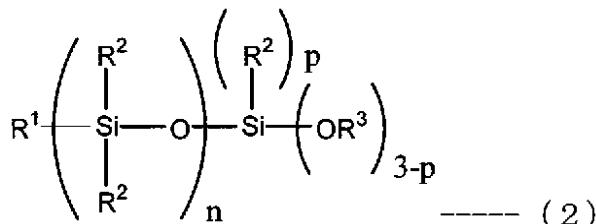
【0025】

(b) アルコキシリル基含有化合物

本発明に用いる(b)アルコキシリル基含有化合物は下記式(2)[化2]で表される。

【0026】

【化2】



20

30

【0027】

(式中、R¹はアルコキシ基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基、フェニル基又は炭素数1~8のアルケニル基を、R²は炭素数1~8のアルコキシリル基、アルキル基及び又はフェニル基を、R³は炭素数1~8のアルキル基を、nは0~6の整数を、pは0~2の整数を表す。)

で表される化合物である。このようなアルコキシリル基含有化合物の具体例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブロキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-ブロピルトリメトキシシラン、n-ブロピルトリエトキシシラン、イソブロピルトリメトキシシラン、イソブロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノブ

40

50

ロピルトリエキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン類等が挙げられる。

また、上記化合物の部分縮合物も好適に使用可能である。

【0028】

(1-2) アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造法

(1-2) アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造方法は、特に限定されないが、例えば、特開平2001-59011号公報、特開平2002-249539号公報等に記載の変性方法が挙げられる。

【0029】

10

(a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を含有するエポキシ樹脂と(b)アルコキシリル基含有化合物を仕込み、加熱して副生するアルコールを留去しながら反応させることにより行われる。反応温度は50~130、好ましくは70~110であり、全反応時間は1~24時間程度である。この反応は、(b)アルコキシリル基含有化合物自体の重縮合反応が過剰に進行するのを防ぐために、実質的に非水条件下で行うことが望ましい。また、上記の脱アルコール縮合反応に際しては、反応促進のために従来公知の促進剤を使用することが可能である。促進剤の例としては、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸亜鉛等の有機金属化合物等が挙げられる。

【0030】

20

また、上記反応は溶剤中でも無溶剤中でも行うことができる。溶剤としては、(a)1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と(b)アルコキシリル基含有化合物への溶解性が良好で、且つ、これらの化合物に対して非活性な有機溶剤が好適である。このような有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、トルエン、キレン等の芳香族系溶剤等の非プロトン性溶剤が挙げられる。

【0031】

(a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂に対する(b)アルコキシリル基含有化合物の使用割合としては、(b)アルコキシリル基含有化合物のアルコキシリル1当量に対して、(a)のエポキシ樹脂のヒドロキシル当量は0.01~0.5の範囲が好ましい。上記当量比が0.01未満であると未反応のアルコキシリル基含有化合物が増え、0.5を超えると十分な耐熱性が得られず好ましくない。こうして得られた(1)アルコキシリル基含有シラン変性エポキシ樹脂には未反応のエポキシ樹脂成分や未反応のアルコキシリル基含有化合物が含有されていても良い。

30

【0032】

(a) のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂に対する(b)アルコキシリル基含有化合物アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂の変性状態は例えば、¹H-NMR(CDCl₃溶液)により、エポキシ環のメチンピーク(3.3 ppm付近)が保持状態されていることと、及び、エポキシ樹脂中の水酸基のピーク(3.85 ppm付近)の消失状態により確認できる。

【0033】

40

液晶シール剤組成物中の(1)アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂の使用量は、全液晶シール剤100重量%に(1)を1~30重量%含有することが好ましい。この範囲内であれば、液晶シール剤組成物の粘度安定性が良好で、かつ、硬化体のTgが高いため耐熱性に優れ、接着性が高くなるので好ましい。

【0034】

(2) 潜在性エポキシ硬化剤

本発明において使用される(2)潜在性エポキシ硬化剤としては、加熱によってエポキシ樹脂に硬化反応作用を付与できる公知の潜在性エポキシ硬化剤を選定使用できる。公知の潜在性エポキシ硬化剤の具体例として、イミダゾールアダクト型硬化剤、ジシアニアミド変性硬化剤、ジシアソニアミド、ジヒドラジド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤

50

、アミンアダクト型硬化剤、アミン／酸無水物アダクト型硬化剤、多価フェノール化合物、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。

【0035】

(2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、その融点または環球法による軟化点温度が100以上であるアミン系硬化剤を少なくとも1種含有していることが望ましい。このアミン系硬化剤として例えば、イミダゾールアダクト型硬化剤、ジシアンジアミド変性硬化剤、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7誘導体、ジシアンジアミド、ヒドラジド系硬化剤、アミンアダクト型硬化剤、イミダゾール系誘導体等が挙げられる。(2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、融点130以上のイミダゾール系硬化剤を少なくとも1種以上使用することがさらに好ましい。融点が130以上のイミダゾール系硬化剤の具体例としては、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト(融点175～183)、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物(融点135)、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン(融点248～258)等が挙げられる。
10

【0036】

(2) 潜在性エポキシ硬化剤は、本発明の液晶シール剤組成物100重量%中に2～40重量%含有することが好ましい。この範囲であると、本発明の液晶シール剤組成物の硬化が充分で、硬化物Tg、及び、接着性が良好でありまた、組成物の室温での粘度安定性が好適である。
20

【0037】

[液晶セル製造時のプレキュア工程におけるアミン系硬化剤の作用効果]

(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂は、その分子中に(b)アルコキシシリル基含有化合物に由来するアルコキシ基を有している。このアルコキシ基は、液晶表示セルを製造する際のプレキュア工程において、液晶シール剤組成物中の(b)アルコキシシリル基含有化合物のゾルゲル硬化が進行し、実質的に脱アルコール化され、アルコキシシリル基が実質的に残存していないことが、パネル貼り合わせ後のシール外観が良好となり望ましい。プレキュア工程でのアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂のゾルゲル硬化が不十分であると、枚葉ホットプレスによる加熱圧着工程中に、シール内の残存アルコキシシリル基による脱アルコール縮合反応が進行し、シール内発泡等のシール外観の低下を引き起こす可能性がある。液晶シール剤組成物中にアミン系硬化剤が存在すると、後述する通常60～110の温度で実施されるプレキュア工程において、ゾルゲル硬化による脱アルコール縮合反応を促進することが可能となるため、プレキュア工程後に実質的にアルコキシ基が存在しない状態になり好ましい。このアミン系硬化剤は、さらに、以降の加熱本硬化工程においてエポキシ樹脂成分の硬化剤としても機能する。
30

【0038】

(2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、本発明の液晶シール剤組成物の粘度安定性が良好で、プレキュア工程におけるアルコキシシリル基のゾルゲル硬化性、及び、加熱本硬化工程でのエポキシ樹脂成分への硬化性の観点から、融点が130以上のイミダゾール系硬化剤であることがより好ましい。
40

【0039】

(3) 平均粒径が0.1～10μmである充填剤

本発明で用いる(3)平均粒径が0.1～10μmである充填剤は、通常電子材料分野で充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニア、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスペスト粉、石英粉、雲母、ガラス纖維等の無機充填剤が挙げられる。また、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン及びこれらと共に重合可能なモノマー類を共重合した共重合体、コアシェル型アクリル粒子等の公知の有機充填剤も使用可能である。

【0040】

また、これら(3)充填剤を予めにエポキシ樹脂やシランカップリング剤等でグラフト化変性させたのち使用することも可能である。

【0041】

本発明で用いる(3)充填剤の平均粒径はレーザー法で0.1~10μm、好ましくは0.3~5μmである。平均粒径が上記範囲内であると、液晶セル製造時のセルギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

【0042】

本発明で使用する(3)充填剤の使用量は、全液晶シール剤100重量%中に、5~30重量%の含有量が好ましく、より好ましくは、10~20重量%である。充填剤の使用範囲が上記範囲内であると、液晶シール剤組成物のガラス基板上への塗布安定性が良好で、セルギャップ幅の寸法安定性も良好である。10

【0043】

(4) 1分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂

本発明の液晶シール剤組成物には、(1)アルコキシリル基含有エポキシ樹脂に加えて、アルコキシリル変性されていないエポキシ樹脂を併用することも可能である。併用するエポキシ樹脂としては1分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂とすることが望ましく、好ましくは1分子中にエポキシ基を平均1.7個以上、特に好ましくは平均2個以上6個以下であることがさらに好ましい。1分子中にエポキシ基を平均1.2個以上とすることにより耐熱性が向上し好ましい。これらのエポキシ樹脂はそれぞれ単独でも相異する樹脂の混合物であってもよく、室温で固体または液体に関わらず使用できる。20

【0044】

これらのエポキシ樹脂は所定量のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂又はその混合物であれば特に制限はなく、单官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または混合物を用いることができる。また、それらの変性エポキシ樹脂なども使用できる。液晶シール剤組成物中のエポキシ樹脂の官能基数は液体クロマトグラフィーで分取後、エポキシ基当量と重量平均分子量とから該エポキシ樹脂固有の官能基数を求めることが出来る。(4)1分子中にエポキシ基を1.2個以上有するエポキシ樹脂の具体例として、脂肪族グリシジルエーテル化合物、芳香族グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型グリシジルエーテル化合物、脂肪族グリシジルエステル化合物、芳香族グリシジルエステル化合物、脂肪族グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族グリシジルエーテルエステル化合物、脂環式グリシジルエーテル化合物、脂肪族グリシジルアミン化合物、ビスフェノール型グリシジルエーテル化合物、芳香族グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型グリシジル化合物、ビフェニル型グリシジル化合物、ノボラック型グリシジルエーテル化合物、グリシジル基含有(メタ)アクリル系共重合体、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。なおこれら以外のエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂を併用することも可能である。30

【0045】

[変性エポキシ樹脂]

(4)1分子中にエポキシ基を1.2個以上有するエポキシ樹脂として、アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂以外の変性エポキシ樹脂も、本発明シール剤組成物の特性を損なわない範囲で、混合して使用することも可能である。変性エポキシ樹脂の具体例とし、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂(C T B N、A T B N等による変性)、ポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、エーテルエラストマー添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。本願発明の液晶シール剤組成物では、ゴム状変性物がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが特に好ましい。これら変性エポキシ樹脂を併用すると、液晶シール剤組成物の応力緩和性が向上し、さらに優れた接着強度が発現する傾向にある。40

【0046】

(5) エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が140～220の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤

本発明の液晶シール剤組成物では、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性を向上させるために、(5)エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が140～220の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤を使用することが可能である。

【0047】

本発明で使用する(5)エポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤の使用量としては、液晶シール剤組成物100重量%中に5～30重量%が好ましい。溶剤の使用量が上記範囲内であれば、ガラス基板等の被着体に対する濡れ性が良好で、且つ、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性が良好で好ましい。

10

【0048】

また、(5)エポキシ基に対し不活性でかつ非プロトン性溶剤として、エポキシ樹脂と相溶し、且つ、エポキシ樹脂に対して不活性で沸点が140～220の範囲にある溶剤から選ばれる。具体的な例は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの如きケトン系溶剤、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレンジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤が挙げられる。プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のプロトン系溶剤の使用は、液晶シール剤組成物の貯蔵中に(1)アルコキシリル基含有エポキシ樹脂の脱アルコール反応が促進され、液晶シール剤組成物の粘度安定性が損なわれる傾向にあるので好ましくない。

20

【0049】

(6) その他の添加剤

本発明では必要に応じて、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等の添加剤が使用可能である。

【0050】

液晶シール剤組成物の調整方法

本発明の液晶シール剤組成物の調整は、(1)アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤、(3)平均粒径が10μm以下の充填剤、必要に応じ(4)一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂、(5)エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が140～220の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、(6)その他の添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く、特に限定はない。混合に、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機等すでに公知の混練機械を介して行い、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵される。

30

【0051】

液晶シール剤組成物の物性

液晶シール剤組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、E型粘度計による25粘度が、好ましくは1～1000Pa·s、より好ましくは5～500Pa·s、更に好ましくは10～200Pa·sの範囲が良い。

【0052】

液晶表示パネルの製造方法

本発明の液晶表示パネルは、例えば、本発明の液晶シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、60～110でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100～160で熱圧縮処理し、該対基板を2～7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させる方法により製造される。その際、液晶シール剤組成物を完全硬化させて接着シールする際には事前にプレキュア処理を行い、液晶シール剤組成物中の脱メタノール成分、揮発成分を取り除くことが必要である。一般的なプレキュア条件としては温度が60～110の範囲、乾燥時間として5～60分である。プレキュア温度を高温にすると短時間乾燥にすることができる好ましい。用いられる液晶セル用基板と

40

50

しては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げられる。前記した基板群では酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜、その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工された、いわゆる液晶セル構成用ガラス基板または同プラスチック基板が用いられる。基板に液晶シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行うことができる。また、塗布後は、必要に応じて予備乾燥して、張り合わせ、加熱圧縮接着シールする方法で接合するが、その際の加熱硬化条件としては特に制約するものではなく、およそ100～160で0.5～24時間である。

【0053】

また、熱圧縮・接着工程を枚葉熱プレスで製造する場合、仮ギャップ保持性を確保できる条件は、特に制約するものでは無いが、好ましくは100～160で2～10分程度接合後、圧を開放、取り出し、引き続き同温度下に調整された加熱オーブン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造して良い。10

【0054】

ここで、枚葉熱プレスとは、一セット枚ずつ接合する仕様の熱プレス機を意味し、真空下に熱を加えることが出来る枚葉熱プレス機器を真空枚葉熱プレス、または、大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧縮接着するタイプの剛体枚葉熱プレスとが知られている。いずれの枚葉熱プレス方式であってもよい。また前記した熱圧縮・接着工程を前記枚葉熱プレス等とは別に多段熱プレスを使用することも可能である。

【0055】

液晶表示パネル

本発明の液晶表示パネルとは、本発明の液晶シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、60～110でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100～160で熱圧縮処理し、該対基板を2～7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させることで得られ、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液硬化型、又は、紫外線硬化型液晶シール材組成物で封孔させて得られた液晶表示素子である。2液硬化型、又は、紫外線硬化型液晶シール材組成物としては既に公知のものを使用して良い。

【0056】

液晶材料にも制約は無く、例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適である。30

【0057】

本発明で得られた液晶表示素子は、例えば、エム シャット(M. Schadt)とダブリュ ヘルフレッヒ(W. Helfrich)らが提唱したTN型(Twisted Nematic)の液晶素子あるいはSTN型(Super Twisted Nematic)の液晶素子、または、クラーク(N. A. Clark)とラガウェル(S. T. Lagerwall)により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トランジスター(FTF)を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されるものではない。実施例記載の%、部とはそれぞれ重量%、重量部を意味する。また、実施例で用いた原材料は以下の通りである。40

【0059】

[試験方法]

(液晶シール剤の硬化体ガラス転移温度測定)

液晶シール剤の硬化体膜厚が100μm厚になるように薄膜状に塗布し、90、100分でプレキュア処理後、さらに、120、60分加熱処理し、約100μm厚の硬化体を作成した。硬化体の動的粘弹性測定には、東洋精機製作所製「レオグラフソリッドL-1R」を使用し、10Hzの周波数で、5/分の等速昇温測定を行うことにより、損失

50

20

30

40

50

正接 (T_{a n}) のピークトップ温度をガラス転移温度 (T_g) として算出した。

【0060】

(接合シール試験)

実施例1に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用テストパネルを20倍拡大鏡で拡大して観察し、シールラインの乱れの有無、およびシール部の発泡発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

【0061】

(接着性試験)

JIS K 6850に従い実施した。被着体にはSUS304を使用した。被着体に液晶シール剤組成物を25mm×10mmの面積で塗布し、試験片を90、10分プレキュー処理した後、貼り合わせて治具で固定した後、120、60分加熱処理を行い、接着試験片を作成した。引張り試験機（インテスコ社製）で、せん断接着強度を測定した。接着強度が20MPa以上のものを接着性が良好として記号○で、また10MPa以上20MPa未満であった場合を接着性がやや劣るものとして記号△で、10MPa未満であった場合を接着性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

【0062】

(耐熱接着性試験)

接着性試験の項と同様に作成した接着試験片を120の条件下で、接着性試験と同様にせん断接着強度を測定した。接着強度が20MPa以上のものを接着性が良好として記号○で、また10MPa以上20MPa未満であった場合を接着性がやや劣るものとして記号△で、10MPa未満であった場合を接着性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

【0063】

(接着性試験)

接着性試験の項と同様に作成した接着試験片を121、2気圧、湿度100%の条件下20時間、プレッシャークッカーテストを行い、接着性試験と同様にせん断接着強度を測定した。接着強度が20MPa以上のものを接着性が良好として記号○で、また10MPa以上20MPa未満であった場合を接着性がやや劣るものとして記号△で、10MPa未満であった場合を接着性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

【0064】

[使用原材料等]

(1) アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂

以下に示す合成例1、合成例2のアルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂を合成し使用した。

【0065】

(合成例1) 搅拌機、コンデンサー付き分水器、温度計、窒素気流管を備えた、4つ口フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業製・商品名エピクロン830S、エポキシ当量175g/eq)900gに、メチルエチルケトン200gを加え、Nフェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業製・商品名KBM573)を5g添加し、60に加熱し均一分散させた。さらにテトラメトキシシラン（信越化学工業製・商品名KBM04)400g添加し、さらにジブチル錫ジラウレート（日東化成社製・商品名ネオスタンU-100)1gを加え、80で、生成するメタノールを留去しながら5時間加熱処理を行い、さらに、同様の温度で減圧処理を行うことにより、メチルエチルケトンを留去し、メトキシリル基含有変性エポキシ樹脂を製造した。得られたメトキシリル変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は305g/eqであった。

【0066】

(合成例2) 搅拌機、コンデンサー付き分水器、温度計、窒素気流管を備えた、4つ口フラスコに、グリシジル基、及び、ヒドロキシリル基含有アクリル系樹脂（三井化学製・商品名アルマテックスPD1700、エポキシ当量175g/eq.ヒドロキシリル当量1

10

20

30

40

50

100 g / eq.) 900 g に、メチルエチルケトン 200 g を加え、60 に加熱し均一分散させた。さらにテトラメトキシシラン（信越化学工業製・商品名 K B M 0 4）200 g 添加し、さらにジブチル錫ジラウレート（日東化成社製・商品名ネオスタン U - 100）1 g を加え、80 で、生成するメタノールを留去しながら 5 時間加熱処理を行い、さらに、同様の温度で減圧処理を行うことにより、メチルエチルケトンを留去し、メトキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を製造した。得られたメトキシシリル変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は 916 g / eq であった。

【0067】

(2) 潜在性エポキシ硬化剤

ヒドラジド系硬化剤として融点が 120 の 3 - ビス(ヒドラジノカルボエチル) - 5 - イソプロピルヒダントイン（味の素社製・商品名アミキュア V D H - J）、イミダゾール系硬化剤として、2,4 - ジアミノ - 6 - [2' - エチル - 4' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン（融点 248 ~ 258、四国化成社製・商品名キュアゾール 2 E 4 M Z - A）、フェノール系硬化剤成分として、キシリレンフェノール樹脂である三井化学製・商品名ミレックス X L C - L L（軟化点； 76.5）を選定使用した。

【0068】

(3) 平均粒径が 0.1 ~ 10 μm である充填剤

無定形アルミナとしてバイコウスキー社製・商品名「バイカラックス C R - 10」（平均粒径 0.4 μm）、有機充填剤としてゼオン化成社製・商品名「F 351」（平均粒径 0.2 μm）をそれぞれ選定使用した。また、無定形シリカとして信越化学製品・商品名「M U - 120」（電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒径 0.02 μm）を比較例に使用した。

【0069】

(4) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂として、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（三井化学社製・商品名エポミック R - 140 P；エポキシ当量 185 g / eq.）、O - クレゾールノボラックエポキシ樹脂（日本化薬社製・商品名；E O C N - 1020 - 75；エポキシ当量 200 g / eq. 軟化点 75）、及び、以下の合成例 3 によるアクリルゴム変性エポキシ樹脂を選定使用した。

【0070】

(合成例 3) アクリルゴム変性エポキシ樹脂の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2000 ml の四つ口フラスコ中に、液状エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポミック R - 140 P・三井化学社製）600 g、アクリル酸 12 g、ジメチルエタノールアミン 1 g、トルエン 50 g を加え、空気を導入しながら 110 で 5 時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート 350 g、グリシジルメタクリレート 20 g、ジビニルベンゼン 1 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 1 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 2 g を加え反応系内に窒素を導入しながら 70 で 3 時間反応させ更に 90 で 1 時間反応させた。次いで 110 の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒径が 0.05 μm の微架橋型アクリルゴム微粒子が均一に分散したアクリルゴム変性エポキシ樹脂を得た。

【0071】

(5) 溶剤

エポキシ樹脂と相溶しあつ沸点が 140 ~ 220 の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤として、プロピレングリコールジアセテート（ダウケミカル製・商品名「ダワノール P G D A」）（沸点； 191）を選定使用した。

【0072】

[実施例 1]

10

20

30

40

50

プロピレングリコールジアセテート(ダウケミカル社製・商品名ダワノールPGDA)15部にキシリレンフェノール樹脂(三井化学製・商品名ミレックスXLC-LL)30部、O-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(日本化薬製、商品名EOCN-1020-75)10部を加熱溶解し、さらに、合成例1のアルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂を15部、合成例3のアクリル変性エポキシ樹脂10部、キュアゾール2E4MZ-A3部、充填剤としてCR-1017部をミキサーで予備混合して次に3本ロールで固体原料が5μm以下になるまで混練して、混練物を真空脱泡処理して液晶シール剤組成物(P1)を得た。

【0073】

液晶シール剤組成物(P1)は、E型粘度計による25初期粘度が50Pa·sであった。液晶シール剤組成物(P1)の接合シール試験結果、硬化体のガラス転移温度測定結果、接着性試験結果、耐熱接着性試験結果、接着性試験結果をそれぞれ表2に示した。

【0074】

接合シール試験は以下のように実施した。液晶シール剤組成物(P1)の100部に対し、5μmのガラス短纖維スペーサー5部を配合し、十分混合して得た真空脱気組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板(以下の記載では単にITO基板と呼ぶ)に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをディスペンサー塗布し、シール剤塗布幅約0.7mm、シール剤塗布厚み約22~25μmからなるITO基板を得た。その後、90熱風乾燥器で10分乾燥し、対になるべき別のITO基板を載せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm², 160

/6分、常陽工学製の剛体枚葉熱プレスにて一次接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の5±0.1μmセルギャップ厚みを持つ液晶表示用セル基板がすべてのセルで製造可能であった。

【0075】

[実施例2~5]

表1の处方に従って配合し、実施例1と同様にして本発明請求範囲内の液晶シール剤組成物を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0076】

[比較例1~3]

アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂を使用せず、添加剤成分としてシランカップリング剤成分を使用した以外は実施例1と同様にして、液晶シール剤組成物(C1~C3)を製造し、実施例1と同様に評価した。

【0077】

表2の結果から明らかなように、本発明の液晶シール剤組成物は、枚葉プレス加熱接着方式に好適で、接着性、耐熱性、に優れることが確認された。

【0078】

一方、比較例1~3はアルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂を使用していないため、枚葉プレス加熱接着方式及び、耐熱特性、接着性が劣っている。

【0079】

10

20

30

40

【表1】

表1

液晶シール剤組成物

組成物		実施例					比較例		
		P1	P2	P3	P4	P5	C1	C2	C3
(1) アルコキシリル基含有 変性エポキシ樹脂	合成例 1	15	—	20	25	28	—	—	—
	合成例 2	—	25	—	—	—	—	—	—
(2) エポキシ樹脂用潜在性硬化剤	アミキュア VDH-J	—	—	10	10	—	—	—	—
	キュアゾール 2E4MZ-A	3	3	3	3	3	3	3	3
	ミレックス XLC-LL	30	25	—	—	34	35	35	30
(3) 充填剤	MU-120	—	—	—	—	—	2	12	2
	CR-10	17	16	27	17	15	20	10	15
	F351	—	—	—	—	10	—	—	—
(4) 分子内に 1.2 個以上 のエポキシ基を有する エポキシ樹脂	エポミック R140P	—	3	—	25	5	—	10	15
	EOCN-1020-75	10	—	15	—	—	10	—	—
	合成例 3	10	10	10	20	—	10	10	10
(5) 溶剤	ダワノール PGDA	15	18	15	—	—	15	15	5
添加剤	KBM403	—	—	—	—	5	5	5	20

【0080】

(1) アルコキシリル基含有変性エポキシ樹脂；

合成例 1、ビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂の N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン及びテトラメトキシシラン変性品

合成例 2、グリシジル基、及び、ヒドロキシル基含有アクリル系共重合体の N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン及びテトラメトキシシラン変性品

(2) エポキシ樹脂用潜在性硬化剤；

アミキュア VDH-J ; 味の素社製、1 , 3 - ビス (ヒドラジノカルボエチル) - 5 - イソプロピルヒダントイン、

キュアゾール 2 E 4 M Z - A ; 2 , 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - エチル - 4 ' - メチルイミダゾリル - (1 ')] - エチル - s - トリアジン、

ミレックス XLC - LL ; 三井化学社製 キシリレンフェノール樹脂

(3) 充填剤；

MU - 120 ; 信越化学工業社製、微粒子シリカ

CR - 10 ; バイコウスキー社製、無定形アルミナ

F351 ; ゼオン化成製、コアシェルアクリル粒子

(4) 分子内に 1.2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂；

エポミック R140P ; 三井化学製、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂

EOCN-1020-75 ; 日本化薬製、O - クレゾールノボラックエポキシ樹脂

合成例 3、アクリルゴム変性エポキシ樹脂

(5) ダワノール PGDA ; ダウケミカル製、プロピレングリコールジアセテート

添加剤 ; KBM403 ; - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

【0081】

10

20

30

40

【表2】

表2

液晶シール剤組成物試験結果

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
液晶シール剤組成物	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	C 1	C 2	C 3
硬化体ガラス転移温度測定結果(℃)	133	130	142	145	148	115	101	115
接合シール試験結果 シールラインの乱れ有無 シール内発泡の有無 枚葉熱プレス適性	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	有り 有り 不適	有り 有り 不適	有り 有り 不適
接着試験結果	○	○	○	○	○	△	○	○
耐熱接着性試験結果	○	○	○	○	○	△	×	△
接着性試験結果	○	○	○	○	○	△	×	×

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の液晶用シール剤組成物は、接着性、耐透湿性および耐熱特性に優れているために、各種機器の表示パネルのシール剤として有用である。

フロントページの続き

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開平05-313173(JP,A)

特開平04-351653(JP,A)

特開平08-234216(JP,A)

特開平05-295087(JP,A)

特開2001-100224(JP,A)

特開2001-100223(JP,A)

特開2002-012818(JP,A)

特開2002-179762(JP,A)

特開2003-280004(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1339

C08G 59/30

C08G 59/50

C08L 63/00-10

C09K 3/10