



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106462014 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580030104.X

(22)申请日 2015.10.06

(30)优先权数据

2014-207474 2014.10.08 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/078367 2015.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/056560 JA 2016.04.14

(71)申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪

(72)发明人 伊一男

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339(2006.01)

G09C 1/40(2006.01)

G09C 3/08(2006.01)

G09C 3/12(2006.01)

G09K 3/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

液晶滴下工艺用密封剂、上下导通材料及液晶显示元件

(57)摘要

本发明的目的在于提供涂布性、粘接性及固化物的防透湿性优异、即使在高温高湿环境下液晶污染性也低的液晶滴下工艺用密封剂。另外，本发明的目的在于提供使用该液晶滴下工艺用密封剂而制造的上下导通材料及液晶显示元件。本发明为一种液晶滴下工艺用密封剂，其含有固化性树脂和云母，还含有自由基聚合引发剂和/或热固化剂。

1. 一种液晶滴下工艺用密封剂,其特征在於,含有固化性树脂和云母,还含有自由基聚合引发剂和/或热固化剂。
2. 根据权利要求1所述的液晶滴下工艺用密封剂,其特征在於,云母为合成云母。
3. 根据权利要求1或2所述的液晶滴下工艺用密封剂,其特征在於,云母为利用表面处理剂进行过表面处理的云母。
4. 根据权利要求3所述的液晶滴下工艺用密封剂,其特征在於,表面处理剂为硅烷偶联剂。
5. 根据权利要求1、2、3或4所述的液晶滴下工艺用密封剂,其特征在於,云母含有85重量%以上的纵横尺寸比为2以上的云母。
6. 根据权利要求1、2、3、4或5所述的液晶滴下工艺用密封剂,其特征在於,含有遮光剂。
7. 一种上下导通材料,其特征在於,含有权利要求1、2、3、4、5或6所述的液晶滴下工艺用密封剂和导电性微粒。
8. 一种液晶显示元件,其特征在於,具有权利要求1、2、3、4、5或6所述的液晶滴下工艺用密封剂或者权利要求7所述的上下导通材料。

液晶滴下工艺用密封剂、上下导通材料及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及涂布性、粘接性及固化物的防透湿性优异、即使在高温高湿环境下液晶污染性也低的液晶滴下工艺用密封剂。另外,本发明涉及使用该液晶滴下工艺用密封剂而制造的上下导通材料及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 近年来,就液晶显示单元等液晶显示元件的制造方法而言,从缩短生产节拍时间、优化使用液晶量的观点出发,例如使用的是专利文献1、专利文献2所公开那样的使用了含有光固化性树脂、光聚合引发剂、热固化性树脂及热固化剂的光、热并用固化型的密封剂的被称作滴下工艺的液晶滴下方式。

[0003] 在滴下工艺中,首先,在2片带电极的透明基板中的一个基板上利用分配器形成长方形的密封图案。接着,在密封剂未固化的状态下将液晶的微小滴滴加到透明基板的框内整面上,立即重叠另一个透明基板,对密封部照射紫外线等光,进行预固化。之后,在液晶退火时加热而进行主固化,制作液晶显示元件。若想要在减压下进行基板的贴合,则可以以极高效率制造液晶显示元件,现在该滴下工艺成为液晶显示元件的制造方法的主流。

[0004] 但是,在移动电话、便携游戏机等各种带液晶面板的移动设备普及的现代中,装置的小型化为最需要解决的课题。作为小型化的方法,可列举液晶显示部的窄边框化,例如进行了将密封部的位置配置在黑矩阵下(以下,也称作窄边框设计)。

[0005] 伴随此种窄边框设计,在液晶显示元件中,从像素区域至密封剂的距离变近,因密封剂污染液晶而容易产生显示不均。

[0006] 另外,随着平板终端、便携终端的普及,对于液晶显示元件越发要求在高温高湿环境下的驱动等中的耐湿可靠性,对于密封剂进一步要求防止水从外部浸入。为了提高液晶显示元件的耐湿可靠性,为了防止水从密封剂与基板等的界面浸入,为了提高密封剂与基板等的粘接性且防止从密封剂的块体进入的水,需要提高密封剂的防透湿性。例如,如专利文献3所公开的那样,在使用将像滑石那样的无机填充剂配合到密封剂中的方法的情况下,可以提高密封剂的防透湿性。然而,在配合此种无机填充剂的情况下,存在以下问题:所得的密封剂的粘接性降低,或者由于为了提高防透湿性而进行大量地配合而使粘度上升、涂布性降低等。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2001-133794号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第02/092718号

[0011] 专利文献3:日本特开2008-40015号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明的目的在于提供涂布性、粘接性及固化物的防透湿性优异、即使在高温高湿环境下液晶污染性也低的液晶滴下工艺用密封剂。另外,本发明的目的在于提供使用该液晶滴下工艺用密封剂而制造的上下导通材料及液晶显示元件。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明为一种液晶滴下工艺用密封剂,其含有固化性树脂和云母,还含有自由基聚合引发剂和/或热固化剂。

[0016] 以下,对本发明进行详细叙述。

[0017] 本发明人认为:在配合滑石等作为提高密封剂的防透湿性的无机填充剂的情况下密封剂的粘接性、涂布性降低的原因在于,利用基于在滑石等的表面存在的羟基的氢键而容易使滑石等凝聚。

[0018] 为此,本发明人发现:通过配合云母作为无机填充剂,从而可以得到涂布性、粘接性及固化物的防透湿性优异、即使在高温高湿环境下液晶污染性也低的液晶滴下工艺用密封剂,至此完成了本发明。

[0019] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂含有云母。通过含有上述云母,从而本发明的液晶滴下工艺用密封剂成为在维持优异的涂布性及粘接性的状态下固化物的防透湿性优异的密封剂。

[0020] 上述云母为属于页硅酸盐矿物云母族的矿物,其特征为可以被薄薄地剥离。大多为六角板状的结晶,可列举例如:金云母、白云母、绢云母等天然云母;氟金云母、四硅钾云母、四硅钠云母、钠带云母、锂带云母等合成云母。其中,从抑制粘接性、涂布性的降低的观点出发,优选合成云母。

[0021] 作为制造上述合成云母的方法,可列举例如:使滑石与硅氟化钾等碱金属硅氟化物进行固相反应的方法(固相反应法);将二氧化硅、氧化镁、氧化铝等与硅氟化钾等碱金属硅氟化物加热使之熔化,进行冷却而使其结晶化的方法(熔融合成法)等。

[0022] 在利用上述固相反应法制造合成云母的情况下,成为原料的滑石优选为利用纯化处理、分级处理等而除去杂质后的滑石。

[0023] 从防透湿性、粘接性的观点出发,上述云母优选纵横尺寸比为2以上的云母的比例为85重量%以上。在上述云母中,若纵横尺寸比为2以上的云母的比例不足85重量%,则有时无法充分发挥出提高液晶滴下工艺用密封剂的涂布性、粘接性及固化物的防透湿性的效果。上述云母中的纵横尺寸比为2以上的云母的比例的更优选的下限为90重量%、进一步优选的下限为95重量%,特别优选仅由纵横尺寸比为2以上的云母构成。

[0024] 予以说明,在本说明书中,上述纵横尺寸比由使用扫描型电子显微镜以5000倍的倍率观察到的粒子的长径与短径的比率(长径/短径)来规定,上述云母中的纵横尺寸比为2以上的云母的比例可以通过对40个粒子的纵横尺寸比进行测定而求得。另外,作为上述扫描型电子显微镜,可以使用S-4300 (Hitachi High-Technologies公司制)等。

[0025] 在上述云母中,作为使纵横尺寸比为2以上的云母的比例为85重量%以上的方法,可列举例如将纵横尺寸比为2以上的云母的比例不足85重量%的云母进行分级的方法等。具体而言,可列举例如:使用利用离心力与流体阻力之差对强制旋涡中的粒子进行分级的超微粉风力分级机、旋转气流分级机、精密空气分级机等分级机的方法;使用摇动式筛振荡机(伊藤制作所公司制、“SS-S-230”)及网眼为5~10 μ m的JIS标准的筛而除去微粒的方法;

使用电磁振动式筛分器(例如伊藤制作所公司制、“MS-200”)而除去微粒的方法;使用声波式筛分器(例如伊藤制作所公司制、“MSS-75”)而除去微粒的方法等。

[0026] 上述云母的平均粒径的优选的下限为 $0.05\mu\text{m}$ 、优选的上限为 $10\mu\text{m}$ 。若上述云母的平均粒径不足 $0.05\mu\text{m}$,则有时使所得的液晶滴下工艺用密封剂的涂布性变差。若上述云母的平均粒径超过 $10\mu\text{m}$,则有时因间隙不良而使液晶显示元件产生显示不均。上述云母的平均粒径的更优选的下限为 $0.1\mu\text{m}$ 、更优选的上限为 $5.0\mu\text{m}$ 、进一步优选的下限为 $0.3\mu\text{m}$ 、进一步优选的上限为 $3.0\mu\text{m}$ 。

[0027] 予以说明,在本说明书中,上述“云母的平均粒径”是指:使用扫描型电子显微镜以5000倍的倍率观察到的10个粒子的粒径(长径)的平均值。

[0028] 作为在上述云母中所市售的产品,可列举例如MK-100、MK-200、MK-300(均为Co-op chemical公司制)等。

[0029] 上述云母可以为利用表面处理剂进行过表面处理的云母。上述进行过表面处理的云母成在密封剂中的分散性优异,使所得的密封剂的粘接性、防透湿性更优异。

[0030] 作为上述表面处理剂,可列举例如硅烷偶联剂、脂肪酸、钛酸酯偶联剂等。其中,从使所得的密封剂的粘接性提高的效果优异的方面出发,优选硅烷偶联剂,更优选具有环氧基的硅烷偶联剂。

[0031] 作为用作上述云母的表面处理剂的硅烷偶联剂,可列举例如:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷等。

[0032] 作为在上述硅烷偶联剂中所市售的产品,可列举例如KBM-303、KBM-403、KBM-502、KBM-602、KBM-603(均为信越化学工业公司制)等。

[0033] 作为用作上述云母的表面处理剂的脂肪酸,可列举例如硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、油酸、亚油酸等。

[0034] 作为用作上述云母的表面处理剂的钛酸酯偶联剂,可列举例如:三丁氧基钛硬脂酸酯、异丙氧基钛三异硬脂酸酯、单异丙氧基钛三异硬脂酸酯等钛酰化物;四乙氧基钛、四丙氧基钛、四丁氧基钛、钛酸四环己酯、钛酸四苄酯等钛醇盐;二正丁氧基·双(三乙醇胺)钛、二异丙氧基双(乙酰基丙酮)钛、四乙酰丙酮钛、二-2-乙基己氧基双(2-乙基-3-羟基己醇)钛、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等钛螯合物等。

[0035] 作为在上述钛酸酯偶联剂中所市售的产品,可列举例如TAA、TOG、A-1、TOT、B-1(均

为日本曹达公司制)等。

[0036] 作为上述表面处理,可列举例如:在使作为原料的未处理的云母流动的状态下喷雾水和表面处理剂的混合液的方法;在有机溶剂中加入未处理的云母,再加入水和表面处理剂进行混合后,利用蒸发器使水和有机溶剂蒸发干燥的方法等。

[0037] 相对于固化性树脂100重量份,上述云母的含量的优选的下限为0.5重量份、优选的上限为30重量份。若上述云母的含量不足0.5重量份,则有时无法充分发挥使所得的液晶滴下工艺用密封剂的固化物的防透湿性提高的效果。若上述云母的含量超过30重量份,则有时使所得的液晶滴下工艺用密封剂的涂布性、粘接性变差。上述云母的含量的更优选的下限为1重量份、更优选的上限为20重量份,进一步优选的下限为2重量份。

[0038] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂在不阻碍本发明的目的的范围内可以含有除上述云母以外的其他填充剂。

[0039] 作为上述其他填充剂,可列举例如:滑石、石棉、二氧化硅、硅藻土、绿土、膨润土、碳酸钙、碳酸镁、氧化铝、蒙脱石、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化锡、氧化钛、氢氧化镁、氢氧化铝、玻璃珠、氮化硅、硫酸钡、石膏、硅酸钙、氮化铝等其他无机填充剂;聚酯微粒、聚氨酯微粒、乙烯基聚合物微粒、丙烯酸类聚合物微粒等有机填充剂。

[0040] 另外,从防止液晶污染及液晶进入密封剂的观点出发,作为其他填充剂,可以含有比液晶显示元件的单元间隙大的硅酮粒子。

[0041] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂含有固化性树脂。

[0042] 上述固化性树脂优选主骨架由碳原子构成。

[0043] 另外,上述固化性树脂优选含有(甲基)丙烯酸类树脂。

[0044] 为了可以使其迅速地固化,本发明的液晶滴下工艺用密封剂优选含有(甲基)丙烯酸类树脂作为固化性树脂,且含有自由基聚合引发剂作为聚合引发剂。

[0045] 上述固化性树脂更优选含有环氧(甲基)丙烯酸酯作为上述(甲基)丙烯酸类树脂。

[0046] 予以说明,本说明书中,上述“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基,上述“(甲基)丙烯酸类树脂”是指具有(甲基)丙烯酰基的树脂。另外,上述“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,上述“环氧(甲基)丙烯酸酯”是指使环氧树脂中的全部环氧基与(甲基)丙烯酸反应而得的化合物。

[0047] 作为成为用于合成上述环氧(甲基)丙烯酸酯的原料的环氧树脂,可列举例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、2,2'-二烯丙基双酚A型环氧树脂、氢化双酚型环氧树脂、环氧丙烷加成双酚A型环氧树脂、间苯二酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、硫醚型环氧树脂、二苯基醚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、萘型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、邻甲酚线型酚醛型环氧树脂、二环戊二烯线型酚醛型环氧树脂、联苯线型酚醛型环氧树脂、萘酚线型酚醛型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、烷基多元醇型环氧树脂、橡胶改性型环氧树脂、缩水甘油酯化合物、双酚A型环硫化物树脂等。

[0048] 作为上述双酚A型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如jER828EL、jER1001、jER1004(均为三菱化学公司制)、Epiclon850-S(DIC公司制)等。

[0049] 作为在上述双酚F型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如jER806、jER4004、jERYL983U(均为三菱化学公司制)等。

[0050] 作为在上述双酚S型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如Epiclon EXA1514(DIC

公司制)等。

[0051] 作为在上述2,2'-二烯丙基双酚A型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如RE-810NM(日本化药公司制)等。

[0052] 作为在上述氢化双酚型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如Epiclon EXA7015(DIC公司制)等。

[0053] 作为在上述环氧丙烷加成双酚A型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如EP-4000S(ADEKA公司制)等。

[0054] 作为在上述间苯二酚型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如EX-201(Nagase ChemteX公司制)等。

[0055] 作为在上述联苯型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如jERYX-4000H(三菱化学公司制)等。

[0056] 作为在上述硫醚型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如YSLV-50TE(新日铁住金化学公司制)等。

[0057] 作为在上述二苯基醚型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如YSLV-80DE(新日铁住金化学公司制)等。

[0058] 作为在上述二环戊二烯型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如EP-4088S(ADEKA公司制)等。

[0059] 作为在上述萘型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如Epiclon HP4032、Epiclon EXA-4700(均为DIC公司制)等。

[0060] 作为在上述苯酚线型酚醛型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如Epiclon N-770(DIC公司制)等。

[0061] 作为在上述邻甲酚线型酚醛型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如Epiclon N-670-EXP-S(DIC公司制)等。

[0062] 作为在上述二环戊二烯线型酚醛型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如Epiclon HP7200(DIC公司制)等。

[0063] 作为在上述联苯线型酚醛型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如NC-3000P(日本化药公司制)等。

[0064] 作为在上述萘酚线型酚醛型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如ESN-165S(新日铁住金化学公司制)等。

[0065] 作为在上述缩水甘油胺型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如jER630(三菱化学公司制)、Epiclon 430(DIC公司制)、TETRAD-X(三菱瓦斯化学公司制)等。

[0066] 作为在上述烷基多元醇型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如ZX-1542(新日铁住金化学公司制)、Epiclon 726(DIC公司制)、Epolite 80MFA(共荣社化学公司制)、Denacol EX-611(Nagase ChemteX公司制)等。

[0067] 作为在上述橡胶改性型环氧树脂中所市售的产品,可列举例如YR-450、YR-207(均为新日铁住金化学公司制)、Epolide PB(大赛璐公司制)等。

[0068] 作为在上述缩水甘油酯化合物中所市售的产品,可列举例如Denacol EX-147(Nagase ChemteX公司制)等。

[0069] 作为在上述双酚A型环硫化物树脂中所市售的产品,可列举例如jERYL-7000(三菱

化学公司制)等。

[0070] 作为在上述环氧树脂中其他市售的产品,可列举例如YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(均为新日铁住金化学公司制)、XAC4151(旭化成公司制)、jER1031、jER1032(均为三菱化学公司制)、EXA-7120(DIC公司制)、TEPIC(日产化学公司制)等。

[0071] 作为在上述环氧(甲基)丙烯酸酯中所市售的产品,可列举例如EBECRYL860、EBECRYL3200、EBECRYL3201、EBECRYL3412、EBECRYL3600、EBECRYL3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL3800、EBECRYL6040、EBECRYLRDX63182(均为DAICEL-ALLNEX公司制)、EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020(均为新中村化学工业公司制)、EPOXY ESTER M-600A、EPOXY ESTER 40EM、EPOXY ESTER 70PA、EPOXY ESTER 200PA、EPOXY ESTER 80MFA、EPOXY ESTER 3002M、EPOXY ESTER 3002A、EPOXY ESTER 1600A、EPOXY ESTER 3000M、EPOXY ESTER 3000A、EPOXY ESTER 200EA、EPOXY ESTER 400EA(均为共荣社化学公司制)、Denacol ACRYLATE DA-141、Denacol ACRYLATE DA-314、Denacol ACRYLATE DA-911(均为Nagase ChemteX公司制)等。

[0072] 作为除上述环氧(甲基)丙烯酸酯以外的其他(甲基)丙烯酸类树脂,可列举例如:使具有羟基的化合物与(甲基)丙烯酸反应而得到的(甲基)丙烯酸酯化合物、使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物与异氰酸酯化合物反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0073] 作为在上述使具有羟基的化合物与(甲基)丙烯酸反应而得的(甲基)丙烯酸酯化合物中单官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举例如:(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)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(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)丙烯酸四氢糠酯、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、酰亚胺(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0074] 作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物中2官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举例如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、环氧乙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双

酚F二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊二烯二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、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、聚己内酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0075] 作为在上述(甲基)丙烯酸酯化合物中3官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举例如:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0076] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯例如可以通过使具有2个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物1当量与具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物2当量在催化剂量的锡系化合物存在下反应来得到。

[0077] 作为成为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯化合物,可列举例如异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化MDI、聚合MDI、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化XDI、赖氨酸二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯等。

[0078] 另外,作为上述异氰酸酯化合物,例如也可以使用乙二醇、丙二醇、甘油、山梨醇、三羟甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇、聚己内酯二醇等多元醇与过量的异氰酸酯化合物反应而得的链延长了的异氰酸酯化合物。

[0079] 作为成为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物,可列举例如:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇等二元醇的单(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油等三元醇的单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯;双酚A型环氧丙烯酸酯等环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0080] 作为在上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯中所市售的产品,可列举例如:M-1100、M-1200、M-1210、M-1600(均为东亚合成公司制);EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL4858、EBECRYL8402、EBECRYL8804、EBECRYL8803、EBECRYL8807、EBECRYL9260、EBECRYL1290、EBECRYL5129、EBECRYL4842、EBECRYL210、EBECRYL4827、EBECRYL6700、EBECRYL220、EBECRYL2220(均为DAICEL-ALLNEX公司制);Art Resin UN-9000H、Art Resin UN-9000A、Art Resin UN-7100、Art Resin UN-1255、Art Resin UN-330、Art Resin UN-3320HB、Art Resin UN-1200TPK、Art Resin SH-500B(均为根上工业公司制);U-122P、U-108A、U-340P、U-4HA、U-6HA、U-324A、U-15HA、UA-5201P、UA-W2A、U-1084A、U-6LPA、U-2HA、U-2PHA、UA-4100、UA-7100、UA-4200、UA-4400、UA-340P、U-3HA、UA-7200、U-2061BA、U-10H、U-122A、U-340A、U-108、U-6H、UA-4000(均为新中村化学工业公司制);AH-600、AT-600、UA-306H、AI-

600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306I (均为共荣社化学公司制) 等。

[0081] 在抑制对液晶的不良影响的方面,上述(甲基)丙烯酸类树脂优选为具有-OH基、-NH-基、-NH₂基等氢键合性单元的(甲基)丙烯酸类树脂。

[0082] 另外,从使反应性高的方面出发,上述(甲基)丙烯酸类树脂优选为在分子中具有2~3个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸类树脂。

[0083] 出于提高所得的液晶滴下工艺用密封剂的粘接性的目的,上述固化性树脂可以含有环氧树脂。

[0084] 作为上述环氧树脂,可列举例如:成为用于合成上述环氧(甲基)丙烯酸酯的原料的环氧树脂;部分(甲基)丙烯酸改性环氧树脂等。

[0085] 予以说明,本说明书中,上述部分(甲基)丙烯酸改性环氧树脂是指,在1分子中分别具有1个以上的环氧基和(甲基)丙烯酰基的树脂,例如可以通过使具有2个以上环氧基的树脂的一部分环氧基与(甲基)丙烯酸反应来得到。

[0086] 作为在上述部分(甲基)丙烯酸改性环氧树脂中所售的产品,可列举例如KRM8287(DAICEL-ALLNEX公司制)等。

[0087] 在含有上述环氧树脂作为上述固化性树脂的情况下,上述固化性树脂全体中的环氧基相对于(甲基)丙烯酰基与环氧基的总量的比率的优选的上限为50摩尔%。若上述环氧基的比率超过50摩尔%,则有时所得的液晶滴下工艺用密封剂对液晶的溶解性变高而引起液晶污染,使所得的液晶显示元件的显示性能变差。上述环氧基的比率的更优选的上限为20摩尔%。

[0088] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂含有自由基聚合引发剂和/或热固化剂。

[0089] 予以说明,本说明书中,上述“含有自由基聚合引发剂和/或热固化剂”是指,含有自由基聚合引发剂或热固化剂、或者自由基聚合引发剂及热固化剂。

[0090] 作为上述自由基聚合引发剂,可列举光自由基聚合引发剂、热自由基聚合引发剂等。

[0091] 作为上述光自由基聚合引发剂,可适合使用二苯甲酮系化合物、苯乙酮系化合物、酰基氧化膦系化合物、二茂钛系化合物、肟酯系化合物、苯偶姻醚系化合物、噻吨酮等。

[0092] 另外,作为在上述光自由基聚合引发剂中所市售的产品,可列举例如:Irgacure 184、Irgacure 369、Irgacure 379、Irgacure 651、Irgacure 819、Irgacure 907、Irgacure 2959、Irgacure OXE01、Lucirin TPO(均为BASF公司制);苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚(均为东京化成工业公司制)等。其中,从使吸收波长区域宽的方面出发,优选Irgacure 651、Irgacure 907、苯偶姻异丙醚及Lucirin TPO。这些光自由基聚合引发剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0093] 作为上述热自由基聚合引发剂,可列举例如由偶氮化合物、有机过氧化物等形成的热自由基聚合引发剂。其中,优选由高分子偶氮化合物形成的高分子偶氮引发剂。

[0094] 予以说明,在本说明书中高分子偶氮引发剂是指:具有偶氮基且利用热而生成能够使(甲基)丙烯酰氧基固化的自由基的、数均分子量为300以上的化合物。

[0095] 另外,上述高分子偶氮引发剂通常在光照射下也会分解而产生自由基,因此还能够作为上述光自由基聚合引发剂来发挥功能。

[0096] 上述高分子偶氮引发剂的数均分子量的优选的下限为1000、优选的上限为30万。

若上述高分子偶氮引发剂的数均分子量不足1000,则有时高分子偶氮引发剂对液晶造成不良影响。若上述高分子偶氮引发剂的数均分子量超过30万,则有时难以混合到固化性树脂中。上述高分子偶氮引发剂的数均分子量的更优选的下限为5000、更优选的上限为10万,进一步优选的下限为1万、进一步优选的上限为9万。

[0097] 作为上述高分子偶氮引发剂,可列举例如具有借助偶氮基而键合多个聚环氧烷、聚二甲基硅氧烷等单元的结构的高分子偶氮引发剂。

[0098] 作为上述具有借助偶氮基而键合多个聚环氧烷等单元的结构的高分子偶氮引发剂,优选具有聚环氧乙烷结构的高分子偶氮引发剂。作为此种高分子偶氮引发剂,可列举例如4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)与聚亚烷基二醇的缩聚物、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)与具有末端氨基的聚二甲基硅氧烷的缩聚物等,具体而言,可列举例如VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001(均为和光纯药工业公司制)等。

[0099] 另外,作为除高分子偶氮引发剂以外的偶氮引发剂的例子,可列举例如V-65、V-501、V-601(均和光纯药工业公司制)等。

[0100] 作为上述有机过氧化物,可列举例如过氧化酮、过氧化缩酮、过氧化氢、二烷基过氧化物、过氧酯、二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯等。

[0101] 相对于上述固化性树脂100重量份,上述自由基聚合引发剂的含量的优选的下限为0.1重量份、优选的上限为30重量份。若上述自由基聚合引发剂的含量不足0.1重量份,则有时使所得的液晶滴下工艺用密封剂的聚合无法充分进行。若上述自由基聚合引发剂的含量超过30重量份,则有时未反应的自由基聚合引发剂大量残留而使所得的液晶滴下工艺用密封剂的耐候性变差。上述自由基聚合引发剂的含量的更优选的下限为1重量份、更优选的上限为10重量份,进一步优选的上限为5重量份。

[0102] 作为上述热固化剂,可列举例如有机酸酐肼、咪唑衍生物、胺化合物、多元酚系化合物、酸酐等。其中,优选使用固态有机酸酐肼。

[0103] 作为上述固形的有机酸酐肼,可列举例如1,3-双(肼基羰乙基)-5-异丙基乙内酰脲、癸二酸二酐肼、间苯二甲酸二酐肼、己二酸二酐肼、丙二酸二酐肼等,作为所市售的产品,可列举例如:AMICURE VDH、AMICURE UDH(均为Ajinomoto Fine-Techno公司制);SDH、IDH、ADH(均为大塚化学公司制);MDH(日本FINECHEM公司制)等。

[0104] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂优选含有硅烷偶联剂。上述硅烷偶联剂主要具有作为用于使密封剂与基板等良好粘接的粘接助剂的作用。

[0105] 作为上述硅烷偶联剂,从使与基板等的粘接性提高的效果优异、可以通过与固化性树脂进行化学键合来抑制固化性树脂向液晶中流出的方面出发,优选使用例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等。这些硅烷偶联剂既可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0106] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂可以含有遮光剂。通过含有上述遮光剂,从而本发明的液晶滴下工艺用密封剂可以适合用作遮光密封剂。

[0107] 作为上述遮光剂,可列举例如氧化铁、钛黑、苯胺黑、花青黑、富勒烯、炭黑、树脂被覆型炭黑等。其中,优选钛黑。

[0108] 上述钛黑是与对于波长300~800nm的光的平均透射率相比而对于紫外线区域附近、特别是波长370~450nm的光的透射率变高的物质。即,上述钛黑是具有通过充分遮蔽可

见光区域的波长的光而对本发明的液晶滴下工艺用密封剂赋予遮光性,另一方面,使紫外线区域附近的波长的光透过的性质的遮光剂。因此,就上述光自由基聚合引发剂而言,通过使用利用上述钛黑的透射率变高的波长(370~450nm)的光而能够引发反应的物质,从而能够使本发明的液晶滴下工艺用密封剂的光固化性进一步增大。另一方面,作为本发明的液晶滴下工艺用密封剂中所含的遮光剂,优选绝缘性高的物质,作为绝缘性高的遮光剂,也优选钛黑。

[0109] 上述遮光剂的每1 μm 的光学浓度(OD值)优选为3以上,更优选为4以上。上述遮光剂的遮光性越高越好,上述遮光剂的OD值的优选的上限并无特别限制,通常为5以下。

[0110] 上述钛黑即使未经表面处理也能发挥充分的效果,也可以使用表面经偶联剂等有机成分处理过的钛黑;被氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化锆、氧化镁等无机成分被覆的钛黑等表面处理过的钛黑。其中,在能够进一步提高绝缘性的方面,优选利用有机成分处理过的钛黑。

[0111] 另外,使用含有上述钛黑作为遮光剂的本发明的液晶滴下工艺用密封剂制造的液晶显示元件具有充分的遮光性,因此可以实现无光的漏出、具有高对比度、具有优异的图像显示品质的液晶显示元件。

[0112] 作为在上述钛黑中所市售的产品,可列举例如12S、13M、13M-C、13R-N(均为Mitsubishi Materials公司制)、Tilack D(赤穗化成公司制)等。

[0113] 上述钛黑的比表面积的下限为13 m^2/g 、优选的上限为30 m^2/g 、更优选的下限为15 m^2/g 、更优选的上限为25 m^2/g 。

[0114] 另外,上述钛黑的体积电阻的优选的下限为0.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、优选的上限为3 $\Omega \cdot \text{cm}$,更优选的下限为1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、更优选的上限为2.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0115] 上述遮光剂的一次粒径只要为液晶显示元件的基板间的距离以下,则并无特别限定,优选的下限为1nm、优选的上限为5 μm 。若上述遮光剂的一次粒径不足1nm,则导致所得的液晶滴下工艺用密封剂的粘度、触变性大幅增大,有时使操作性变差。若上述遮光剂的一次粒径超过5 μm ,则有时使所得的液晶滴下工艺用密封剂在基板上的涂布性变差。上述遮光剂的一次粒径的更优选的下限为5nm、更优选的上限为200nm、进一步优选的下限为10nm、进一步优选的上限为100nm。

[0116] 相对于本发明的液晶滴下工艺用密封剂整体,上述遮光剂的含量的优选的下限为5重量%、优选的上限为80重量%。若上述遮光剂的含量不足5重量%,则有时无法得到充分的遮光性。若上述遮光剂的含量超过80重量%,则有时使所得的液晶滴下工艺用密封剂对基板的粘接性、固化后的强度降低,或者描绘性降低。上述遮光剂的含量的更优选的下限为10重量%、更优选的上限为70重量%,进一步优选的下限为30重量%、进一步优选的上限为60重量%。

[0117] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂可以根据需要进一步含有用于调整粘度的反应性稀释剂、用于调整面板间隙的聚合物珠粒等隔离物、3-对氯苯基-1,1-二甲基脲、异氰脲羧酸(イソシアヌルカルボン酸)等固化促进剂、消泡剂、流平剂、阻聚剂、弹性体粒子、丙烯酸类粒子、核壳粒子等有机微粒、其他偶联剂等添加剂。

[0118] 作为制造本发明的液晶滴下工艺用密封剂的方法,可列举例如:使用均质分散机、均质混合机、万能混合机、行星式混合机、捏合机、三辊机等混合机将固化性树脂、自由基聚

合引发剂和/或热固化剂、云母和根据需要添加的硅烷偶联剂等添加剂进行混合的方法等。

[0119] 通过在本发明的液晶滴下工艺用密封剂中配合导电性微粒,从而可以制造上下导通材料。此种含有本发明的液晶滴下工艺用密封剂和导电性微粒的上下导通材料也为本发明之一。

[0120] 作为上述导电性微粒,可以使用例如金属球、在树脂微粒的表面形成有导电金属层的导电性微粒等。其中,在树脂微粒的表面形成有导电金属层的导电性微粒因树脂微粒的优异弹性而能够不损伤透明基板等地进行导电连接,因此是优选的。

[0121] 具有本发明的液晶滴下工艺用密封剂或本发明的上下导通材料的液晶显示元件也是本发明之一。

[0122] 作为制造本发明的液晶显示元件的方法,可列举例如具有以下工序的方法等:在带ITO薄膜等电极的玻璃基板、聚对苯二甲酸乙二醇酯基板等2片透明基板中的一个基板上以丝网印刷、分配器涂布等方式涂布本发明的液晶滴下工艺用密封剂等而形成长方形的密封图案的工序;在本发明的液晶滴下工艺用密封剂等未固化的状态下将液晶的微小滴滴加涂布在透明基板的框内整面上,立即重叠另一基板的工序;对密封图案部分照射紫外线等光而使密封剂预固化的工序;以及对预固化后的密封剂加热而使其主固化的工序。

[0123] 发明效果

[0124] 根据本发明,可以提供涂布性、粘接性及固化物的防透湿性优异、即使在高温高湿环境下液晶污染性也低的液晶滴下工艺用密封剂。另外,根据本发明,可以提供使用该液晶滴下工艺用密封剂而制造的上下导通材料及液晶显示元件。

具体实施方式

[0125] 以下列举实施例对本发明进一步进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0126] (合成云母A的制造)

[0127] 将平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 的薄片状滑石80重量份和硅氟化钾20重量份混合后,加入到磁性坩锅中,用电炉以 900°C 加热1小时,得到合成云母A。利用扫描型电子显微镜(Hitachi High-Technologies公司制、“S-4300”)观察所得的合成云母A,测定平均粒径及纵横尺寸比,结果,合成云母A的平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$,合成云母A中的纵横尺寸比为2以上的云母的比例为97重量%。

[0128] (合成云母A的表面处理)

[0129] 将利用上述“(合成云母A的制造)”得到的合成云母A和乙醇加入到具备搅拌机的2L的反应容器中,将该反应容器放置于恒温槽中,将混合液边搅拌边加温到 25°C 。接着,在搅拌该混合液的状态下,用45分钟连续地添加作为表面处理剂的3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(信越化学工业公司制、“KBM-403”)后,升温至 50°C ,搅拌一夜。之后,进行过滤,在 130°C 干燥一夜,由此得到环氧表面处理合成云母A。

[0130] 对于所得的环氧表面处理合成云母A,与未处理的合成云母A同样地进行测定而得到的平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$,在环氧表面处理合成云母A中的纵横尺寸比为2以上的云母的比例为97重量%。

[0131] (合成云母B的制造)

[0132] 将平均粒径为 $0.7\mu\text{m}$ 的薄片状滑石80重量份和硅氟化钾20重量份混合后,加入到磁性坩埚中,用电炉以 900°C 加热1小时,得到合成云母B。对于所得的合成云母B,与未处理的合成云母A同样地进行测定而得到的平均粒径为 $0.7\mu\text{m}$,合成云母B中的纵横尺寸比为2以上的云母的比例为97重量%。

[0133] (合成云母B的表面处理)

[0134] 将利用上述“(合成云母B的制造)”得到的合成云母B和乙醇加入到具备搅拌机的2L的反应容器中,将该反应容器放置于恒温槽中,将混合液边搅拌边加温到 25°C 。接着,在搅拌该混合液的状态下,用45分钟连续地添加作为表面处理剂的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司制、“KBM-503”)后,升温至 50°C ,搅拌一夜。之后,进行过滤,在 130°C 干燥一夜,得到甲基丙烯酸表面处理合成云母B。

[0135] 对于所得的甲基丙烯酸表面处理合成云母B,与未处理的合成云母A同样地进行测定而得到的甲基丙烯酸表面处理合成云母B的平均粒径为 $0.7\mu\text{m}$,在甲基丙烯酸表面处理合成云母B中的纵横尺寸比为2以上的云母的比例为97重量%。

[0136] (合成云母C的制造)

[0137] 将平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 的薄片状滑石80重量份和硅氟化钾20重量份混合后,加入到磁性坩埚中,用电炉以 900°C 加热1小时,得到合成云母C。对于所得的合成云母C,与未处理的合成云母A同样地进行测定而得到的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$,在合成云母C中的纵横尺寸比为2以上的云母的比例为87.5重量%。

[0138] (实施例1~17、比较例1~3)

[0139] 按照表1~3中记载的配合比,将各材料使用行星式搅拌机(THINKY公司制“脱泡练太郎”)进行混合后,再使用三辊机进行混合,由此制备实施例1~17、比较例1~3的液晶滴下工艺用密封剂。

[0140] <评价>

[0141] 对实施例及比较例中所得的密封剂进行以下的评价。结果如表1~3所示。

[0142] (涂布性)

[0143] 对使用分配器(Musashi Engineering公司制、“SHOTMASTER300”)将实施例及比较例中所得的各密封剂涂布在玻璃基板上时的涂布性进行了评价。在将分配器喷嘴固定为 $400\mu\text{m}$ 、喷嘴间隙固定为 $30\mu\text{m}$ 、涂出压固定为 300kPa 进行涂布时,将能够无摩擦地涂布的情况设为“○”,将产生摩擦的情况设为“△”,将完全无法涂布的情况设为“×”,进行了评价。

[0144] (粘接性)

[0145] 在实施例及比较例中所得的各密封剂中配合二氧化硅隔离物(积水化学工业公司制、“SI-H055”)1重量%,在2片带ITO膜的碱性玻璃试验片($30\times 40\text{mm}$)中的一片玻璃试验片上滴加微小滴,将另一片玻璃试验片与其以十字状进行贴合,使密封剂固化(对于实施例1~8、13~17及比较例1~3中所得的各密封剂,利用金属卤化物灯照射 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线后,在 120°C 加热60分钟,由此使其固化;对于实施例9中所得的密封剂,利用金属卤化物灯照射 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线,由此使其固化;对于实施例10~12中所得的各密封剂,以 120°C 加热60分钟,由此使其固化),由此得到粘接试验片。利用配置于上下的卡盘对该粘接试验片进行了拉伸试验($5\text{mm}/\text{sec}$)。将所得的测定值(kgf)除以密封涂布截面积(cm^2)所得的值为 $60\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上的情况设为“○”,将该值为 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上且不足 $60\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的情况设为

“△”，将该值不足30kgf/cm²的情况设为“×”，进行了评价。

[0146] (防透湿性)

[0147] 将实施例及比较例中所得的各密封剂利用涂布机以厚度200~300μm涂布成平滑的脱模膜状后,使密封剂固化(对于实施例1~8、13~17、及比较例1~3中所得的各密封剂,用金属卤化物灯照射3000mJ/cm²的紫外线后,以120℃加热60分钟,由此使其固化;对于实施例9中所得的密封剂,用金属卤化物灯照射3000mJ/cm²的紫外线,由此使其固化;对于实施例10~12中所得的各密封剂,以120℃加热60分钟,由此使其固化),由此得到透湿度测定用固化膜。利用依照JIS Z 0208的防湿包装材料的透湿度试验方法(杯法)的方法制作透湿度试验用杯,安装所得的透湿度测定用固化膜,投入到温度为80℃、湿度为90%RH的恒温恒湿烘箱中,测定了透湿度。将所得的透湿度的值不足50g/m²·24hr的情况设为“○”,将该值为50g/m²·24hr以上且不足70g/m²·24hr的情况设为“△”,将该值为70g/m²·24hr以上的情况设为“×”,评价了防透湿性。

[0148] (在高温高湿下保管后进行了驱动的液晶显示元件的颜色不均评价)

[0149] 将实施例及比较例中所得的各密封剂填充到分配用注射器(Musashi Engineering公司制、“PSY-10E”)中,进行脱泡处理。接着,使用分配器(Musashi Engineering公司制、“SHOTMASTER300”),在带ITO薄膜的透明电极基板上以描绘长方形框的方式涂布密封剂。接着,用液晶滴加装置滴加涂布TN液晶(Chisso公司制、“JC-5001LA”)的微小滴,利用真空贴合装置在5Pa的减压下贴合另一透明基板。使贴合后的单元中的密封剂固化(对于实施例1~8、13~17及比较例1~3中所得的各密封剂,利用金属卤化物灯照射3000mJ/cm²的紫外线后,以120℃加热60分钟,由此使其固化;对于实施例9中所得的密封剂,利用金属卤化物灯照射3000mJ/cm²的紫外线,由此使其固化;对于实施例10~12中所得的各密封剂,以120℃加热60分钟,由此使其固化),对于各密封剂,各制作5个液晶显示元件。将所得的液晶显示元件在温度80℃、湿度90%RH的环境下保存36小时后,以AC3.5V的电压使之驱动,目视观察中间色调的密封剂周边。将在密封剂部周边完全未看到颜色不均的情况设为“○”,将看到少许较浅的颜色不均的情况设为“△”,将具有清晰的较深颜色不均的情况设为“×”,进行了评价。

[0150] [表1]

[0151]

		交感劑							
		1	2	3	4	5	6	7	8
固化性樹脂	双酚 A 型环氧树脂 (DAICEL → ALLS 株式会社, "EPR-PL3100")	45	45	45	45	45	45	45	45
	双酚 A 型环氧树脂 (DAICEL → ALLS 株式会社, "K997985")	—	—	—	—	—	—	—	—
	双酚 F 型环氧树脂 (DAICEL → ALLS 株式会社, "K998237")	—	—	—	—	—	—	—	—
	双酚 F 型环氧树脂 (三菱化学株式会社, "EPR-VI563H")	15	15	15	15	15	15	15	15
	合成云母A	15	—	—	—	—	—	—	—
	环氧类面漆用合成云母 A	—	15	0.4	27	—	—	—	15
	合成云母B	—	—	—	—	15	—	—	—
	甲基丙烯酸表面用合成云母B	—	—	—	—	—	15	—	—
	合成云母C	—	—	—	—	—	—	—	—
	天然云母	—	—	—	—	—	—	—	—
无机填充剂	(YAMAGUCHI RICE 株式会社, "Y-1300")	—	—	—	—	—	—	—	—
	球状二氧化硅 (Idemitsu 株式会社, "50-C2")	—	—	—	—	—	—	5	—
	第五 (日本精工株式会社, "502000")	—	—	—	—	—	—	—	—
	2,2-二甲基-2-苯基乙酮 (BASF 株式会社, "Figure 631")	1	1	1	1	1	1	1	1
	热固性环氧树脂 (旭化成株式会社, "VPE-0301")	—	—	—	—	—	—	—	—
	热固化剂 (日本FINEBER 株式会社, "401")	3	3	3	3	3	3	3	3
	热固性树脂 (信越化学工业株式会社, "K3M-403")	1	1	1	1	1	1	1	1
	热固性树脂 (新日铁住金株式会社, "J3M-C")	—	—	—	—	—	—	—	—
	热固性树脂	△	○	○	△	△	○	○	○
	热固性树脂	△	○	○	○	△	○	○	○
评价	耐透湿性 (80°C, 90%RH)	○	○	△	○	○	○	○	○
	高温高湿下保管后进行了曝晒的液部显示元件的褐色不均评价	○	○	△	○	○	○	○	○
		○	○	△	○	○	○	○	○

[0152] [表2]

[0153]

		实施例									
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	
组成 (重量 份)	热塑性树脂	双酚A型环氧树脂 (DUREP-ALLEN公司制, "DUREP3700")	45	45	45	45	45	45	45	45	45
		双酚A型环氧树脂 (BACEI-ALLEN公司制, "BACE7983")	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		部分改性环氧树脂 (BACEI-ALLEN公司制, "BACE827")	—	—	—	—	5	15	—	—	—
		双酚F型环氧树脂 (三菱化学公司制, "PR-9-900R")	15	15	15	15	10	—	15	15	15
	无机 填充剂	合成云母A	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		环氧化石墨 合成云母A	15	15	15	15	15	15	15	—	—
		合成云母B	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		甲基丙烯酸酯接枝合成云母B	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		合成云母C	—	—	—	—	—	—	—	15	—
		天然云母 (YAMAGUCHI RECI公司制, "Y-1900")	—	—	—	—	—	—	—	—	15
其他 无机填充剂	球状二氧化硅 (Admatechs公司制, "S0-C")	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	滑石 (日本滑石公司制, "S2000")	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2,2'-二甲氧基-2-丙基苯乙酮 (DASP公司制, "Diposore 651")	1	—	—	—	1	1	1	1	1	
	高分子蜡 (旭化成工业公司制, "XPE-6001")	—	1	1	—	—	—	—	—	—	
	蜡 (日本Daiichi公司制, "DIP")	—	—	5	5	5	5	5	5	5	
	3-环氧丙基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业公司制, "KH-403")	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
其他	钛源 (Nipponish Material公司制, "J30-C")	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	涂布性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	
	粘性	○	△	○	△	○	○	○	○	△	
评价	耐热性 (80°C、90分钟)	○	△	○	△	○	○	○	○	○	
	耐热老化 (进行了耐热老化测试的样品不进行评价)	○	△	○	△	○	○	○	○	△	
		○	△	○	△	○	○	○	○	△	

[0154] [表3]

[0155]

			比较例			
			1	2	3	
组成 (重量份)	固化性树脂	双酚 A 型环氧树脂 (DAICEL-ALLAEX公司制, "EPI-CYL3700")	45	45	45	
		双酚 A 型环氧甲基丙烯酸酯 (DAICEL-ALLAEX公司制, "K887665")	—	—	—	
		部分丙烯酸改性双酚 A 型环氧树脂 (DAICEL-ALLAEX公司制, "K888287")	—	—	—	
		双酚 F 型环氧树脂 (三菱化学公司制, "JER-YL983U")	15	15	15	
	无机 填充剂	云母	合成云母A	—	—	—
			环氧表面处理合成云母A	—	—	—
			合成云母B	—	—	—
			甲基丙烯酸酯表面处理合成云母B	—	—	—
			合成云母C	—	—	—
			天然云母 (YAMAGUCHI MICA公司制, "Y-1800")	—	—	—
	其他 无机填充剂	球状二氧化硅 (Admatechs公司制, "S0-C2")	15	—	5	
		滑石 (日本滑石公司制, "S02000")	—	15	15	
		光自由基聚合引发剂	2, 2-二甲基-1-2-苯基乙酮 (CIBA S F公司制, "Irgacure 651")	1	1	1
		热自由基聚合引发剂	高分子偶氮引发剂 (和光纯药工业公司制, "VPE-0201")	—	—	—
		热固化剂	丙二酸二酐 (日本FINOCHEM公司制, "MDH")	3	3	3
	硅烷偶联剂	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业公司制, "KBM-493")	1	1	1	
	遮光剂	炭黑 (Mitsubishi Materials公司制, "13M-C")	—	—	—	
评价	涂布性		○	×	×	
	粘着性		○	△	△	
	防透湿性 (89°C、90%RH)		×	○	○	
	高温高湿下保管后进行了驱动液晶显示元件的颜色不均评价		×	○	○	

[0156] 产业上的可利用性

[0157] 根据本发明,可以提供涂布性、粘接性及固化物的防透湿性优异、即使在高温高湿环境下液晶污染性也低的液晶滴下工艺用密封剂。另外,根据本发明,可以提供使用该液晶滴下工艺用密封剂而制造的上下导通材料及液晶显示元件。