



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102216841 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200980145704. 5

(22) 申请日 2009. 11. 17

(30) 优先权数据

2008-298222 2008. 11. 21 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/069484 2009. 11. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02010/058767 JA 2010. 05. 27

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 尾山雄一

(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 汪惠民

(51) Int. Cl.

G02F 1/1339 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2008088167 A, 2008. 04. 17,

CN 101176033 A, 2008. 05. 07,

JP 2007316624 A, 2007. 12. 06,

CN 1886437 A, 2006. 12. 27,

CN 1860409 A, 2006. 11. 08,

审查员 王玥

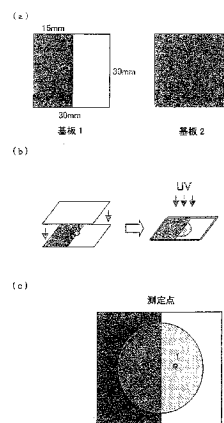
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

液晶滴下工艺用密封剂和液晶显示元件

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种液晶滴下工艺用密封剂,其在利用液晶滴下工艺制造液晶显示元件时,在暴露于不以使密封剂固化为目的的微弱光时也不会发生误固化,可以稳定地制造液晶显示元件。另外,本发明的目的还在于,提供使用该液晶滴下工艺用密封剂形成的液晶显示元件。本发明的液晶滴下工艺用密封剂含有固化性树脂、UV 自由基引发剂和自由基聚合抑制剂,所述固化性树脂中具有(甲基)丙烯酰基的固化性树脂与具有环氧基的固化性树脂共存,且所述(甲基)丙烯酰基与环氧基的比为 60 : 40 ~ 95 : 5,所述 UV 自由基引发剂在乙腈中测定的 350nm 下的吸光系数为 $500\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上,所述自由基聚合抑制剂的配合量相对于所述固化性树脂 100 重量份为 0.1 ~ 0.4 重量份。



1. 一种液晶滴下工艺用密封剂,其特征在于,是含有固化性树脂、UV 自由基引发剂和自由基聚合抑制剂的液晶滴下工艺用密封剂,

所述固化性树脂中,具有(甲基)丙烯酰基的固化性树脂与具有环氧基的固化性树脂共存,且所述(甲基)丙烯酰基与环氧基的摩尔比为 60 : 40 ~ 95 : 5,

所述 UV 自由基引发剂的在乙腈中测定的 350nm 下的吸光系数为 $500\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上,

所述自由基聚合抑制剂的配合量相对于所述固化性树脂 100 重量份为 0.1 ~ 0.4 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶滴下工艺用密封剂,其特征在于,

(甲基)丙烯酰基为丙烯酰基。

3. 一种液晶显示元件,其特征在于,是使用权利要求 1 或 2 所述的液晶滴下工艺用密封剂制造的。

液晶滴下工艺用密封剂和液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及在利用液晶滴下工艺制造液晶显示元件时,在暴露于不以使密封剂固化为目的的微弱光时也不会发生误固化,可以稳定地制造液晶显示元件的液晶滴下工艺用密封剂。另外,本发明还涉及使用该液晶滴下工艺用密封剂而成的液晶显示元件。

背景技术

[0002] 近年,液晶显示单元等液晶显示元件的制造方法,从生产节拍时间的缩短,使用液晶量的最适化等观点出发,有代替以往的真空注入工艺而转向采用液晶滴下工艺的方向。

[0003] 在利用液晶滴下工艺的液晶显示元件的制造中,例如可以使用由含有光固化性的丙烯酸树脂和光聚合引发剂,以及热固化性的环氧树脂和热聚合引发剂的光热固化型树脂组合物构成的液晶滴下工艺用密封剂(以下,简称作“密封剂”。

[0004] 在液晶滴下工艺中,首先,2片带电极的透明基板中的一方,通过网板印刷形成密封图案。接下来,在密封剂未固化的状态下,将液晶的微小液滴滴加涂敷在透明基板的框内整个面,迅速将另一方透明基板重合,在密封部照射紫外线,进行预固化。然后,在液晶退火时进行加热进行正式固化,得到液晶显示元件。只要在减压下进行基板的贴合,就能以极高的效率制造液晶显示元件(例如,专利文献1,2)。

[0005] 近年来,移动电话、移动游戏机等各种带液晶面板的便携机器急速普及,对液晶显示元件有小型化的需求。作为液晶显示元件的小型化的方法,可举出液晶显示部的窄框化。

[0006] 随着液晶显示部的窄框化,密封剂在面板中配置的位置也受到限制,在为了使密封剂固化而照射紫外线时,也会产生紫外线照射不到的位置。例如,在阵列的布线下,会产生数十 μm ~数百 μm 的紫外线照射不到的位置。

[0007] 即使如这样存在紫外线照射不到的位置的情况下,为了确实地使其固化,例如,尝试了提高密封剂中的紫外线固化成分的配合量的方法(例如专利文献3)、或配合350nm下的吸收波长大的UV自由基引发剂的方法等提高紫外线固化性的方法。这些方法,在确实的紫外线固化这一点上极为有效。

[0008] 然而,使用提高紫外线固化性的密封剂时,存在着在以正式固化为目的的紫外线照射工序以前的工序中,会由于作业房间的室内灯、各种装置的照明而造成密封剂误固化的问题。在具有阻聚作用的氧变得极端少的基板贴合工序中,存在用于校准的微弱光源等时,该问题最易发生。尤其是如专利文献3中记载的密封剂那样,在紫外线固化成分的配合量多时,误固化的发生率会有飞跃性的提高。

[0009] 【先行技术文献】

[0010] 【专利文献】

[0011] 【专利文献1】日本特开2001-133794号公报

[0012] 【专利文献2】日本特开平5-295087号公报

[0013] 【专利文献3】日本特开2006-313289号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明的目的在于提供一种液晶滴下工艺用密封剂,其在利用液晶滴下工艺制造液晶显示元件时,在暴露于不以使密封剂固化为目的的微弱光时也不会发生误固化,可以稳定地制造液晶显示元件。另外,本发明的目的还在于,提供使用该液晶滴下工艺用密封剂形成的液晶显示元件。

[0016] 解决课题的手段

[0017] 本发明提供一种液晶滴下工艺用密封剂,其是含有固化性树脂、UV 自由基引发剂和自由基聚合抑制剂的液晶滴下工艺用密封剂,所述固化性树脂中,具有(甲基)丙烯酰基的固化性树脂与具有环氧基的固化性树脂共存,且所述(甲基)丙烯酰基与环氧基的比为 60 : 40 ~ 95 : 5,所述 UV 自由基引发剂的在乙腈中测定的 350nm 下的吸光系数为 $500\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上,所述自由基聚合抑制剂的配合量相对于所述固化性树脂 100 重量份为 0.1 ~ 0.4 重量份。

[0018] 以下详述本发明。

[0019] 本发明人等发现,对于通过含有(甲基)丙烯酰基的含有比例高、自由基反应的反应性高的固化性树脂和反应性高的 UV 自由基引发剂而使得即使存在紫外线照射不到的位置时也可以确实地进行固化的这种紫外线固化性提高了的密封剂而言,通过在其中配合特定量的自由基聚合抑制剂,可以得到在暴露于不以使密封剂固化为目的的微弱光时也不会发生误固化而能够稳定地制造液晶显示元件的密封剂,从而完成了本发明。

[0020] 本发明的密封剂含有固化性树脂。

[0021] 上述固化性树脂是具有(甲基)丙烯酰基的固化性树脂和具有环氧基的固化性树脂共存的树脂。

[0022] 上述具有(甲基)丙烯酰基的固化性树脂没有特别限定,例如可举出使(甲基)丙烯酸与具有羟基的化合物反应而得的酯化合物,使(甲基)丙烯酸和环氧化合物反应而得的环氧(甲基)丙烯酸酯,使异氰酸酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0023] 上述使(甲基)丙烯酸与具有羟基的化合物反应而得的酯化合物没有特别限制,作为单官能的化合物,例如,可举出(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、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷醇酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、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、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,5H-八氟戊基(甲基)丙烯酸酯、酰亚胺(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸-2-丁氧基乙酯、(甲

基)丙烯酸-2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、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苯二甲酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯等。

[0024] 作为上述使(甲基)丙烯酸与具有羟基的化合物反应而得的酯化合物中的2官能的化合物,例如可举出:1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-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、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(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、环氧丙烷加成双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚F型二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊二烯基二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(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。

[0025] 作为上述使(甲基)丙烯酸与具有羟基的化合物反应而得的酯化合物中的3官能以上的化合物,例如可举出:季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、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、环氧乙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、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、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、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯等。

[0026] 上述通过使(甲基)丙烯酸与环氧化合物反应而得的环氧(甲基)丙烯酸酯没有特别限制,例如可举出使环氧树脂和(甲基)丙烯酸通过常规方法在碱性催化剂的存在下反应得到的化合物等。

[0027] 用于合成上述环氧(甲基)丙烯酸酯的原料的环氧化合物没有特别限制,作为市售品,例如可举出:EPICOAT828EL、EPICOAT1004(都是日本环氧树脂公司制)等双酚A型环氧树脂;EPICOAT806、EPICOAT4004(都是日本环氧树脂公司制)等双酚F型环氧树脂;EPICLON EXA1514(DIC公司制)等双酚S型环氧树脂;RE-810NM(日本化药公司制)等2,2'-二烯丙基双酚A型环氧树脂;EPICLON EXA7015(DIC公司制)等氢化双酚型环氧树脂;EP-4000S(ADEKA公司制)等环氧丙烷加成双酚A型环氧树脂;EX-201(Nagase Chemtex公司制)等间苯二酚型环氧树脂;EPICOAT YX-4000H(日本环氧树脂公司制)等联苯型环氧树脂;YSLV-50TE(东都化成公司制)等硫化物型环氧树脂;YSLV-80DE(东都化成公司制)等醚型环氧树脂;EP-4088S(ADEKA公司制)等双环戊二烯型环氧树脂;EPICLON HP4032、EPICLON EXA-4700(都是DIC公司制)等萘型环氧树脂;EPICLON N-770(DIC公司制)等苯酚酚醛清漆型环氧树脂;EPICLON N-670-EXP-S(DIC公司制)等邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂;EPICLON HP 7200(DIC公司制)等双环戊二烯酚醛清漆型环氧树脂;NC-3000P(日本化药公司制)等联苯酚醛清漆型环氧树脂;ESN-165S(东都化成公司制)

等萘苯酚酚醛清漆型环氧树脂、EPICOAT 630(日本环氧树脂公司制)、EPICLON 430(DIC 公司制)、TETRAD-X(三菱气体化学公司制)等缩水甘油基胺型环氧树脂;ZX-1542(东都化成公司制)、EPICLON 726(DIC 公司制)、EPOLIGHT 80MFA(共荣社化学公司制)、DENACOL EX-611(Nagase Chemtex 公司制)等烷基多元醇型环氧树脂;YR-450、YR-207(都是东都化成公司制)、EPOLEAD PB(Daicel 化学公司制)等橡胶改性型环氧树脂;DENACOL EX-147(Nagase Chemtex 公司制)等缩水甘油酯化合物;EPICOAT YL-7000(日本环氧树脂公司制)等双酚 A 型环硫化物树脂;此外还有 YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(都是东都化成公司制)、XAC4151(旭化成公司制)、EPICOAT 1031、EPICOAT 1032(都是日本环氧树脂公司制)、EXA-7120(DIC 公司制)、TEPIC(日产化学公司制)等。

[0028] 通过使上述(甲基)丙烯酸与环氧化合物反应得到的环氧(甲基)丙烯酸酯具体例如可通过以下方式得到,即边送入空气边在 90℃下对作为间苯二酚型环氧树脂的 EX-201(Nagase Chemtex 公司制)360 重量份、作为阻聚剂的对甲氧基苯酚 2 重量份、作为反应催化剂的三乙基胺 2 重量份、和丙烯酸 210 重量份进行回流搅拌,使其反应 5 小时来得到。

[0029] 另外,作为上述环氧(甲基)丙烯酸酯的市售品,例如可以举出:EBECRYL 3700、EBECRYL 3600、EBECRYL 3701、EBECRYL 3703、EBECRYL 3200、EBECRYL 3201、EBECRYL 3600、EBECRYL 3702、EBECRYL 3412、EBECRYL 860、EBECRYL RDX 63182、EBECRYL 6040、EBECRYL 3800(都是 Daicel cytec 公司制)、EA-1020、EA-1010、EA-5520、EA-5323、EA-CHD、EMA-1020(都是新中村化学工业公司制)、环氧酯 M-600A、环氧酯 40EM、环氧酯 70PA、环氧酯 200PA、环氧酯 80MFA、环氧酯 3002M、环氧酯 3002A、环氧酯 1600A、环氧酯 3000M、环氧酯 3000A、环氧酯 200EA、环氧酯 400EA(都是共荣社化学公司制)、DENACOL 丙烯酸酯 DA-141、DENACOL 丙烯酸酯 DA-314、DENACOL 丙烯酸酯 DA-911(都是 Nagase Chemtex 公司制)等。

[0030] 上述通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物与异氰酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯例如可以通过在催化剂量的锡系化合物的存在下,相对于具有 2 个异氰酸酯基的化合物 1 当量,使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物 2 当量与之反应而得到。

[0031] 成为上述通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物与异氰酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯没有特别限定,例如可以举出: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、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化 XDI、枸杞碱二异氰酸酯(日文:リジンジイソシアネート)、三苯基甲烷三异氰酸酯、三(异氰酸根合苯基)硫代磷酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、1,6,10-十一烷三异氰酸酯等。

[0032] 成为上述通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物与异氰酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯没有特别限定,例如也可以使用通过乙二醇、丙三醇、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、(聚)丙二醇、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的反应得到的链延长了的异氰酸酯化合物。

[0033] 成为上述通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物与异氰酸酯反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物没有特别限定,例如可以举出:(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-羟基丁酯等市售品或乙二醇、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、丙三醇等三元醇的单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 改性环氧丙烯酸酯等环氧丙烯酸酯等。

[0034] 上述通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物与异氰酸酯反应得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯具体例如可以通过以下方式得到,即加入三羟甲基丙烷 134 重量份、作为阻聚剂的 BHT 0.2 重量份、作为反应催化剂的二丁基二月桂酸锡 0.01 重量份、和异佛尔酮二异氰酸酯 666 重量份,在 60℃ 下进行回流搅拌使其反应 2 小时,然后再加入丙烯酸-2-羟基乙酯 51 重量份,边送入空气边在 90℃ 下回流搅拌使其反应 2 小时来得到。

[0035] 作为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的市售品,例如可以举出:M-1100、M-1200、M-1210、M-1600(都是东亚合成公司制)、EBECRYL 230、EBECRYL 270、EBECRYL 4858、EBECRYL 8402、EBECRYL 8804、EBECRYL 8803、EBECRYL 8807、EBECRYL 9260、EBECRYL 1290、EBECRYL 5129、EBECRYL 4842、EBECRYL 210、EBECRYL 4827、EBECRYL 6700、EBECRYL 220、EBECRYL 2220(都是 Daicel cytec 公司制)、Artresin UN-9000H、Artresin UN-9000A、Artresin UN-7100、Artresin UN-1255、Artresin UN-330、Artresin UN-3320HB、Artresin UN-1200TPK、Artresin SH-500B(都是根上工业公司制)、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(都是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 等。

[0036] 上述具有(甲基)丙烯酰基的树脂从抑制对液晶产生不良影响方面考虑,优选具有-OH 基、-NH-基、-NH₂基等氢键性单元,从合成的容易程度等方面考虑,特别优选环氧(甲基)丙烯酸酯。

[0037] 另外,上述具有(甲基)丙烯酰基的树脂从反应性高方面考虑优选在分子中具有 2~3 个(甲基)丙烯酰基。

[0038] 另外,上述具有(甲基)丙烯酰基的固化性树脂中,从反应性高方面考虑优选反应性官能团为丙烯酰基。

[0039] 上述具有环氧基的树脂没有特别限定,作为市售品,例如可以举出:EPICOAT 828EL、EPICOAT 1004(都是日本环氧树脂公司制)等双酚 A 型环氧树脂;EPICOAT 806、EPICOAT 4004(都是日本环氧树脂公司制)等双酚 F 型环氧树脂;EPICLON EXA1514(DIC 公司制)等双酚 S 型环氧树脂;RE-810NM(日本化药公司制)等 2,2'-二烯丙基双酚 A 型环氧树脂;EPICLON EXA7015(DIC 公司制)等氢化双酚型环氧树脂;EP-4000S(ADEKA 公司制)等环氧丙烷加成双酚 A 型环氧树脂;EX-201(Nagase Chemtex 公司制)等间苯二酚型环氧树脂;EPICOAT YX-4000H(日本环氧树脂公司制)等联苯型环氧树脂;YSLV-50TE(东都化成公司制)等硫化物型环氧树脂;YSLV-80DE(东都化成公司制)等醚型环氧树脂;EP-4088S(ADEKA 公司制)等双环戊二烯型环氧树脂;EPICLON HP4032、EPICLON EXA-4700(都是 DIC 公司制)等萘型环氧树脂;EPICLON N-770(DIC 公司制)等苯酚酚醛清漆型环氧树脂;EPICLON N-670-EXP-S(DIC 公司制)等邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂;EPICLON HP 7200(DIC 公司制)等双环戊二烯酚醛清漆型环氧树脂;NC-3000P(日本化药公

司制)等联苯酚醛清漆型环氧树脂;ESN-165S(东都化成公司制)等萘苯酚醛清漆型环氧树脂;EPICOAT 630(日本环氧树脂公司制)、EPICLON 430(DIC公司制)、TETRAD-X(三菱气体化学公司制)等缩水甘油基胺型环氧树脂;ZX-1542(东都化成公司制)、EPICLON 726(DIC公司制)、EPOLIGHT 80MFA(共荣社化学公司制)、DENACOL EX-611(Nagase Chemtex公司制)等烷基多元醇型环氧树脂;YR-450、YR-207(都是东都化成公司制)、EPOLEAD PB(Daicel化学公司制)等橡胶改性型环氧树脂;DENACOL EX-147(Nagase Chemtex公司制)等缩水甘油酯化合物;EPICOAT YL-7000(日本环氧树脂公司制)等双酚A型环硫化物树脂;此外还有YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(都是东都化成公司制)、XAC4151(旭化成公司制)、EPICOAT 1031、EPICOAT 1032(都是日本环氧树脂公司制)、EXA-7120(DIC公司制)、TEPIC(日产化学公司制)等。

[0040] 上述具有环氧基的固化性树脂例如可以是在1分子中具有(甲基)丙烯酰基和环氧基的化合物。这种化合物例如可举出通过使具有2个以上环氧基的化合物的一部分环氧基与(甲基)丙烯酸反应而得到的化合物等。

[0041] 通过使上述具有2个以上环氧基的化合物的一部分环氧基与(甲基)丙烯酸反应而得到的化合物例如通过使环氧树脂和(甲基)丙烯酸按常规方法在碱性催化剂的存在下反应而得到。具体而言,例如使苯酚醛清漆型环氧树脂N-770(DIC公司制)190g溶解于500mL甲苯中,在该溶液中加入0.1g三苯基膦,制成均匀的溶液,在回流搅拌下用2小时将丙烯酸36g滴入该溶液后,再回流搅拌6小时,接着通过除去甲苯可以得到50mol%的环氧基与丙烯酸反应所得的酚醛清漆型固体改性环氧树脂(这时50%部分丙烯酰化)。

[0042] 在通过使上述具有2个以上环氧基的化合物的一部分环氧基与(甲基)丙烯酸反应得到的化合物中,市售品例如可举出UVAC1561(Daicel cytec公司制)。

[0043] 上述固化性树脂中的(甲基)丙烯酰基与环氧基之比是60:40~95:5。上述(甲基)丙烯酰基的比率不足60摩尔%时,通过紫外线的固化成分会减少而会产生显示不均,或发生紫外线照射不到的位置不能被充分固化。上述(甲基)丙烯酰基的比率超过95摩尔%时,胶粘力下降。上述(甲基)丙烯酰基的比率的优选下限是65摩尔%,上述(甲基)丙烯酰基的比率的更优选下限是70摩尔%,进一步优选下限是80摩尔%。

[0044] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂含有UV自由基引发剂。

[0045] 上述UV自由基引发剂在乙腈中测定的350nm下的吸光系数是 $500\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。这样的UV自由基引发剂的反应性高,通过与上述固化性树脂组合使用,对本发明的液晶滴下工艺用密封剂而言,即使存在紫外线照射不到的位置,也可以确实地使其固化。上述吸光系数不足 $500\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时,会发生显示不均,或不能使紫外线照射不到的位置充分地固化。上述吸光系数的优选上限是 $30000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0046] 作为上述UV自由基引发剂中的市售品,例如可举出Irgacure907($1520\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure819($3200\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure651($820\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure369($23000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure379($20500\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure0XE01($18000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure1300($9800\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure1800($3100\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure1870($3600\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure4265($550\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure784($2200\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Irgacure0XE02($27000\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、(均为日本汽巴精

化公司制)、苯偶姻甲醚 ($970\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、苯偶姻乙基醚 ($990\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、苯偶姻异丙基醚 ($1020\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、二苯基 (2,4,6-三甲氧基苯甲酰基) 氧化膦 (Lucirin TPO) ($850\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (BASF Japan 公司制) 等。此外,括弧内的数值表示在乙腈中测定的 350nm 下的吸光系数。

[0047] 上述 UV 自由基引发剂的含量没有特别限定,相对于上述具有 (甲基) 丙烯酰基的树脂 100 重量份,优选下限是 0.1 重量份,优选上限是 10 重量份。上述 UV 自由基引发剂的含量不足 0.1 重量份时,有时不能使本发明的液晶滴下工艺用密封剂充分地固化。上述 UV 自由基引发剂的含量超过 10 重量份时,有时储存稳定性下降。

[0048] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂含有自由基聚合抑制剂。

[0049] 上述自由基聚合抑制剂,例如可举出:2,6-二-叔丁基甲酚,丁基化羟基苯甲醚、2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚、硬脂酰基 β -(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双-3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,9-双[1,1-二甲基-2-[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基) 丙酰氧]乙基]、2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、四-[亚甲基-3-(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基) 丙酸酯] 甲烷、1,3,5-三(3',5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)-sec-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H) 三酮、氢醌、对甲氧基苯酚等。这些自由基聚合抑制剂可以单独使用,也可 2 种以上并用。

[0050] 上述自由基聚合抑制剂的配合量相对于上述固化性树脂 100 重量份,下限是 0.1 重量份,上限是 0.4 重量份。上述自由基聚合抑制剂的配合量不足 0.1 重量份时,在生产液晶显示元件时由于微弱的光存在时产生的微量自由基,自由基聚合抑制剂会迅速地被消耗,在暴露于不以固化密封剂为目的的微弱的光时会误固化。上述自由基聚合抑制剂的配合量超过 0.4 重量份时,所得的密封剂的紫外线固化性显著降低,以使密封剂固化为目的照射紫外线时,有时也不会固化。

[0051] 此外,上述自由基聚合抑制剂,就算是在上述具有 (甲基) 丙烯酰基的固化性树脂的合成阶段也要进行配合,配合量通常相对于具有 (甲基) 丙烯酰基的固化性树脂 100 重量份为 0.05 重量份左右,在最终的密封剂中几乎不残留。

[0052] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂优选还含有热环氧固化剂。

[0053] 上述热环氧固化剂没有特别限制,例如可举出有机酸酐肼、咪唑衍生物、胺化合物、多元酚系化合物、酸酐等。其中,优选固体形态的有机酸酐肼。

[0054] 上述固体形态的有机酸酐肼没有特别限制,例如,可举出癸二酸二酐肼、间苯二甲酸二酐肼、己二酸二酐肼、其它 AJICURE VDH、AJICURE VDH-J、AJICURE UDH、AJICURE UDH-J(均为味之素精密技术公司制)、ADH(大塚化学公司制) 等。

[0055] 上述热环氧固化剂的含量没有特别限定,相对于上述具有环氧基的固化性树脂 100 重量份,优选下限是 1 重量份,优选上限是 50 重量份。上述热环氧固化剂的含量不足 1 重量份时,有时不能将本发明的液晶滴下工艺用密封剂充分地热固化。上述热环氧固化剂的含量超过 50 重量份时,本发明的液晶滴下工艺用密封剂的粘度提高,有时会损害涂布性等。上述热环氧固化剂的含量的更优选上限是 30 重量份。

[0056] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂优选还含有硅烷偶联剂。

[0057] 作为上述硅烷偶联剂,例如优选可以使用 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙

基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等。

[0058] 为了基于应力分散效果的胶粘性的改善、线膨胀率的改善等,本发明的液晶滴下工艺用密封剂优选含有填料。

[0059] 上述填料例如可举出:滑石、石棉、二氧化硅、硅藻土、蒙脱石、膨润土、碳酸钙、碳酸镁、氧化铝、蒙脱土、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化锡、氧化钛、氢氧化镁、氢氧化铝、氮化硅、硫酸钡、石膏、硅酸钙、玻璃珠、绢云母活性白土、氮化铝等无机填料,或聚酯微粒、聚氨酯微粒、乙烯基聚合物微粒、丙烯酸聚合物微粒等有机填料。

[0060] 根据需要,本发明的液晶滴下工艺用密封剂还可以具有用于调整粘度的反应性稀释剂、调整触变性的触变剂、用于调整面板间隙的聚合物微珠等间隔物、3-对氯苯基-1,1-二甲基尿素等固化促进剂、消泡剂、流平剂、热自由基引发剂等。

[0061] 对于本发明的液晶滴下工艺用密封剂而言,优选在密封剂中尽量不含有溶剂,作为配合物当然不混合溶剂,也不优选在密封剂制造工序中以暂时降低密封剂的粘度为目的混合溶剂。

[0062] 本发明的液晶滴下工艺用密封剂可以通过将上述具有(甲基)丙烯酰基的固化性树脂、UV自由基引发剂、自由基聚合抑制剂、和根据需要配合的添加剂等进行混合来制造。此时,为了不使配合的微量的自由基聚合抑制剂被消耗,优选在难以产生自由基的条件下进行制造。例如,使用球磨机混合时,有可能会产生大量的自由基。相对于此,使用行星式搅拌装置(例如,株式会社THINKY制,あわとり練太郎系列等),可以抑制自由基的产生。

[0063] 使用本发明的液晶滴下工艺用密封剂制造的液晶显示元件也是本发明之一。

[0064] 发明的效果

[0065] 根据本发明,可以提供一种液晶滴下工艺用密封剂,其在利用液晶滴下工艺制造液晶显示元件时,在暴露于不以使密封剂固化为目的的微弱光时也不会发生误固化,可以稳定地制造液晶显示元件。另外,根据本发明,还可以提供使用该液晶滴下工艺用密封剂形成的液晶显示元件。

附图说明

[0066] 图1是说明实施例中进行的遮光部固化性的评价方法的示意图。

具体实施方式

[0067] 以下举出实施例进一步详细说明本发明的实施方式,但是本发明不仅限于这些实施例。

[0068] (环氧丙烯酸酯(EX-201 丙烯酰改性品)的合成)

[0069] 使 EX-201(间苯二酚型环氧树脂)111g 溶解在甲苯 500mL 中,在其中加入三苯基磷 0.1g,制成均匀的溶液。回流搅拌下,用时 2 小时在所得溶液中滴加丙烯酸 72g,然后,继续回流搅拌 8 小时。

[0070] 接下来,通过除去甲苯,合成将所有环氧基改性成丙烯酰基的环氧丙烯酸酯(EX-201 丙烯酰改性品)。

[0071] (甲基丙烯酸环氧酯(EX-201 甲基丙烯酰改性品)的合成)

[0072] 使 EX-201(间苯二酚型环氧树脂)111g 溶解在甲苯 500mL 中,在其中加入三苯基

麟 0.1g, 制成均匀的溶液。回流搅拌下用时 2 小时在所得溶液中滴加甲基丙烯酸 85g, 然后, 继续回流搅拌 8 小时。

[0073] 接着, 通过除去甲苯, 合成将所有环氧基改性成丙烯酰基的环氧丙烯酸酯 (EX-201 甲基丙烯酰改性品)。

[0074] (部分丙烯酰化环氧丙烯酸酯 (N-770 部分丙烯酰改性品) 的合成)

[0075] 使 N-770 (苯酚酚醛清漆型环氧树脂) 190g 溶解在甲苯 500mL 中, 在该溶液中加入三苯基麟 0.1g, 制成均匀的溶液, 回流搅拌下用时 2 小时在所得溶液中滴加丙烯酸 36g, 然后, 进一步回流搅拌 6 小时, 接着, 除去甲苯, 从而得到将 50mol% 的环氧基改性为丙烯酰基的部分丙烯酰化环氧丙烯酸酯 (N-770 部分丙烯酰改性品)。

[0076] (实施例 1 ~ 7 及比较例 1 ~ 7)

[0077] 根据表 1、2 中记载的配合比, 使用行星式搅拌机 (株式会社 THINKY 制, “あわとり練太郎”) 混合各材料后, 再用 3 辊机进一步混合, 由此制备实施例 1 ~ 7、比较例 1 ~ 7 的液晶滴下工艺用密封剂。

[0078] 此外, 对于在实施例和比较例中使用的 UV 自由基引发剂, 测定在乙腈中 350nm 下的吸光系数, 结果 Irgacure184 是 $350\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、Irgacure651 是 $820\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、Irgacure819 是 $3200\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

[0079] (评价)

[0080] 将在实施例和比较例中得到的液晶滴加工工艺用密封剂利用以下的方法进行评价。

[0081] 将结果示于表 1、2。

[0082] (1) 面板色不均评价

[0083] 在由黑矩阵 (BM) 和透明电极形成的基板上, 用调合器以描绘框的方式描绘所得到的液晶滴下工艺用密封剂。接着, 在基板的框内整个面上滴加涂布液晶 (Chisso 公司制, “JC-5004LA”) 的微小液滴, 迅速将另一个带透明电极的基板 (无 BM) 重合。此时, 挤扁的密封剂的线宽约为 1.2mm, 其中的 0.3mm 以与 BM 重合的方式描绘。

[0084] 然后, 使用高压汞灯从形成有 BM 的基板侧以 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 对密封部照射紫外线 30 秒, 进一步在 120°C 、1 小时的条件下进行液晶退火, 由此使密封剂热固化, 得到液晶显示用元件。

[0085] 对得到的液晶显示面板, 目视观察密封部近边产生的色不均, 评价为以下 4 个级别: 完全没有色不均时评价为“◎”, 几乎没有色不均时评价为“○”, 存在少量色不均时评价为“△”, 存在相当多的色不均时评价为“×”。

[0086] 上述观察在不通电的状态 (未点灯) 和通电的状态 (点灯) 下分别进行。

[0087] (2) 胶粘强度

[0088] 利用行星式搅拌装置, 使得到的液晶滴下工艺用密封剂 100 重量份、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的聚合物微珠 (积水化学工业公司制, “Micropearl SP”) 3 重量份分散, 制得均匀的液体。将极微量的所得液体置于玻璃基板 corning1737 ($20\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$) 的中央部, 将同型的玻璃基板在其上重合, 将液晶滴下工艺用密封剂挤压扩展。在该状态下照射 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 30 秒。然后, 在 120°C 下加热 1 小时, 制得胶粘试验片。对于得到的试验片, 使用张力计测定胶粘强度 (比较单位: N/cm^2)。

[0089] (3) 光稳定性评价

[0090] 将得到的液晶滴下工艺用密封剂在玻璃载片上点状涂布,将其放入玻璃制的透明真空干燥器中,在设定成 3torr 的真空中状态下放置在荧光灯下。

[0091] 放置 5、20 和 60 分钟后,将没有涂布液晶滴下工艺用密封剂的玻璃载片,以形成规定的间隙间距离的方式进行贴合。此时,目视观察未涂布的液晶滴下工艺用密封剂是否压坏,压坏时评价为“○”,未压坏时评价为“×”。

[0092] (4) 遮光部固化性的评价

[0093] 准备在厚度 0.7mm 的 corning 玻璃的半面实施了铬蒸镀的基板 1、以及在前面实施了铬蒸镀的基板 2(图 1(a))。

[0094] 在基板 1 的实施了铬蒸镀的部分和未实施的部分的边界部,以点状涂布液晶滴下工艺用密封剂,贴合基板 2 后,充分地挤压。由此,液晶滴下工艺用密封剂在基板上扩大(图 1(b))。

[0095] 对贴合的基板从基板 1 面侧照射 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 30 秒(图 1(b))。随后,打破基板 1 和基板 2,在紫外线直接照射的部分(位置 1,没有铬蒸镀的部分),从实施了铬蒸镀的部分和没有实施镀铬的部分的边界部开始向实施了铬蒸镀的部分深入 $100\mu\text{m}$ 的点(位置 2),深入 $200\mu\text{m}$ 的点(位置 3),和深入 $300\mu\text{m}$ 的点(位置 4),分别采集了密封剂(图 1(c))。利用显微 IR 法测定采集的密封剂的光谱,从各自的光谱求出密封剂中的(甲基)丙烯酰官能基的转化率。此外,(甲基)丙烯酰官能基的定量使用了 810m^{-1} 的峰面积。

[0096] 【表 1】

[0097]

[表 1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
密封剂组成 (重量份)	具有 (甲基) 丙烯酸酯基的树脂	EX-201 丙烯酸酯改性品 (合成品)	60	60	80	—	60	60
	具有丙烯酸酯基·环氧基的树脂	EX-201 甲基丙烯酸酯改性品 (合成品)	—	—	—	60	—	—
	具有环氧基的树脂	N-770 部分丙烯酸酯改性品	20	20	20	20	20	20
	UV 自由基引发剂	EPIQOAT 806 (日本环氧树脂公司制)	20	20	—	20	20	20
		Irgacure184 (日本汽巴精化公司制)	—	—	—	—	—	—
		Irgacure651 (日本汽巴精化公司制)	1	1	1	1	—	1
		Irgacure819 (日本汽巴精化公司制)	—	—	—	—	1	—
	阻聚剂	氢醌	0.1	0.2	0.4	0.2	0.2	—
		对甲氧基苯酚	—	—	—	—	—	0.2
	热环氧固化剂	AJICURE VDH-J (味之素精细化学株式会社制)	14	14	14	14	14	14
评价	二氧化硅填料	ADMAFINE S0-C2 (Admatechs 公司制)	20	20	20	20	20	20
	有机填料	スタフイロイド IM101 (Ganz 化成公司制)	10	10	10	10	10	10
	硅烷偶联剂	KBM403 (信越化学工业公司制)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	反应性官能团中的 (甲基) 丙烯酸酯基的比率 (摩尔 %)	未点灯 (不通电)	68	68	90	68	68	68
		点灯 (通电)	68	68	90	68	68	68
评价	面板色不均评价	玻璃基板	323	324	308	298	285	321
		5min 后	○	○	○	○	○	○
	胶粘强度 (N/cm ²)	20min 后	○	○	○	○	○	○
		60min 后	×	○	○	○	×	×
	光稳定性评价	位置 1	92	91	92	91	90	91
		位置 2	78	77	72	76	77	76
	遮光部固化性评价 (甲基) 丙烯酸酯基转化率 (%)	位置 3	63	60	53	64	59	64
		位置 4	54	51	44	55	50	55

[0098]

[表 2]

	密封剂组成 (重量份)	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
		60	60	60	60	40	100	60
具有 (甲基) 丙烯酸酯基的树脂	EX-201 丙烯酸酯改性品 (合成品)	—	—	—	—	—	—	—
	EX-201 甲基丙烯酸酯改性品 (合成品)	—	—	—	—	—	—	—
	具有丙烯酸酯基·环氧基的树脂	20	20	20	20	20	—	20
	具有环氧基的树脂	20	20	20	20	40	—	20
	UV 自由基引发剂	—	—	—	—	—	—	1
	阻聚剂	—	—	—	—	—	—	—
	热环氧固化剂	14	14	14	14	24	—	14
	二氧化硅填料	20	20	20	20	20	20	20
	有机填料	10	10	10	10	10	10	10
	硅烷偶联剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
反应性官能团中的 (甲基) 丙烯酸酯基的比率 (摩尔 %)		68	68	68	68	47	100	68
评价	面颜色不均评价	◎	△	◎	◎	△	◎	◎
	胶粘强度 (N/cm ²)	320	319	318	315	333	180	310
	光稳定性评价	x	○	○	○	○	○	○
	遮光部固化性评价 (甲基) 丙烯酸酯基转化率 (%)	92	89	93	90	91	91	91
	位置 1	80	68	78	71	77	80	71
	位置 2	66	46	63	50	60	69	52
	位置 3	56	37	56	42	55	59	42
	位置 4							
	5min 后	x	○	x	○	○	x	○
	20min 后	x	○	x	○	○	○	○

[0099] 产业上的可利用性

[0100] 根据本发明,可以提供一种液晶滴下工艺用密封剂,其在利用液晶滴下工艺制造液晶显示元件时,在暴露于不以使密封剂固化为目的的微弱光时也不会发生误固化,可以稳定地制造液晶显示元件。另外,根据本发明,可以提供使用该液晶滴下工艺用密封剂形成的液晶显示元件。

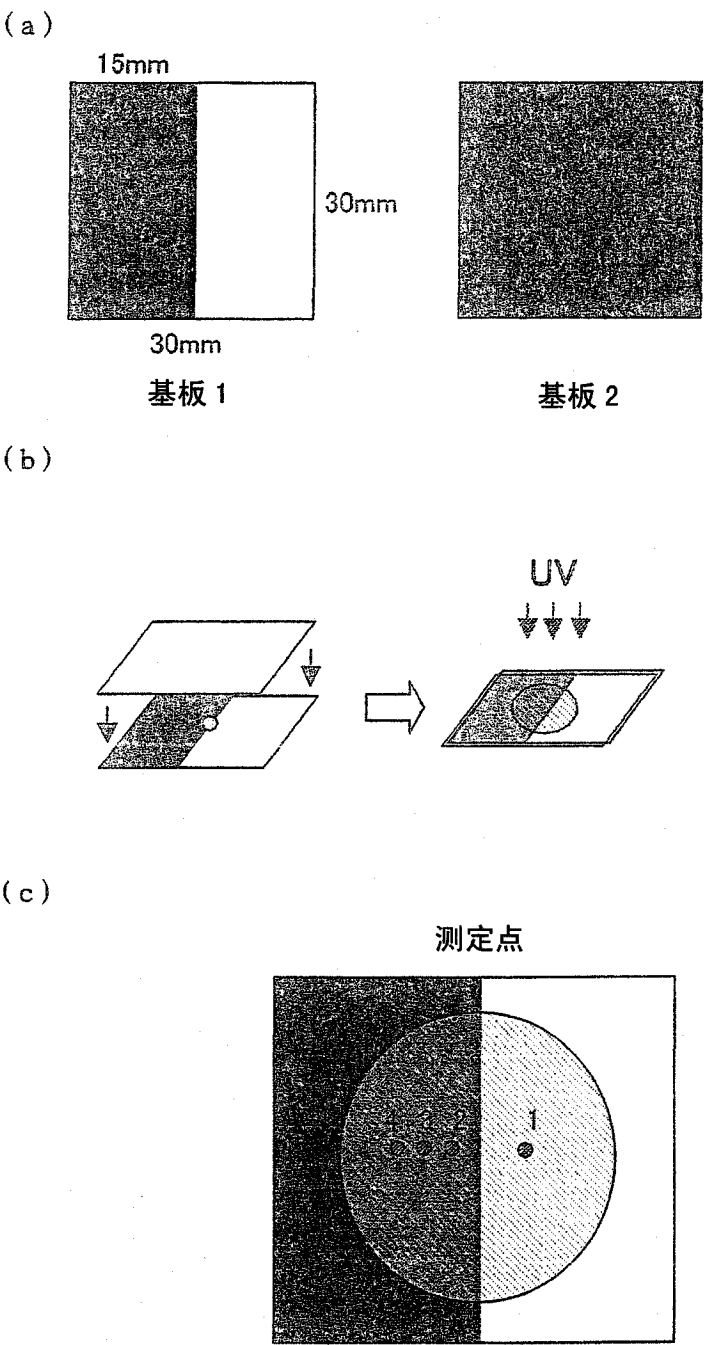


图 1