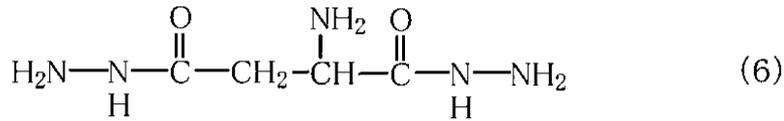
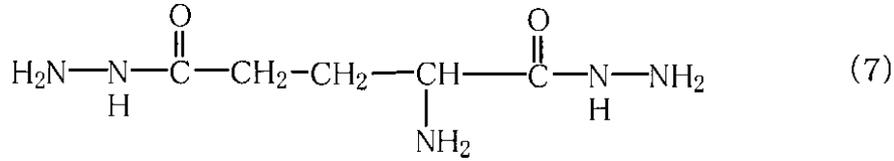


【化 6】

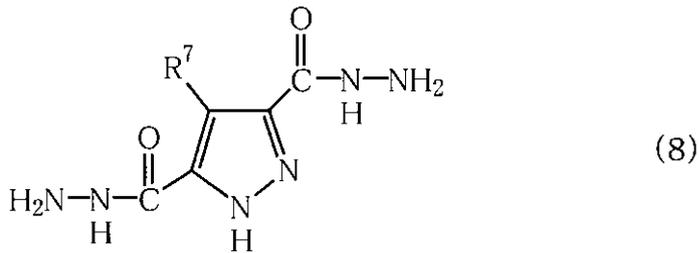


【化 7】



10

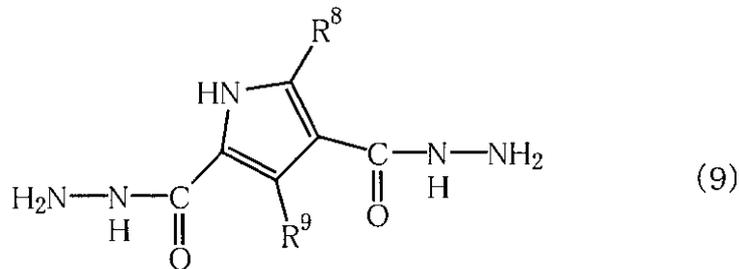
【化 8】



20

化学式(8)中、 R^7 は、 H 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、 OH 、 COOH 及び/又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。

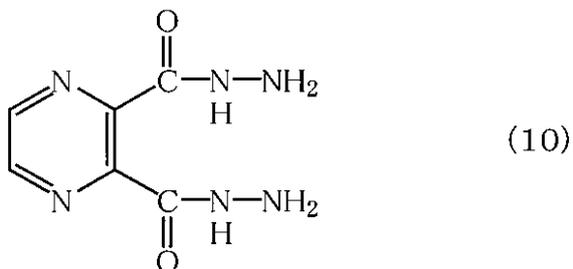
【化 9】



30

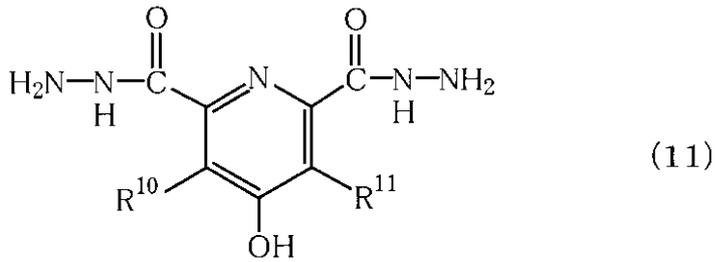
化学式(9)中、 R^8 及び R^9 は、 H 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、 OH 、 COOH 及び/又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。

【化 10】



40

【化 1 1】



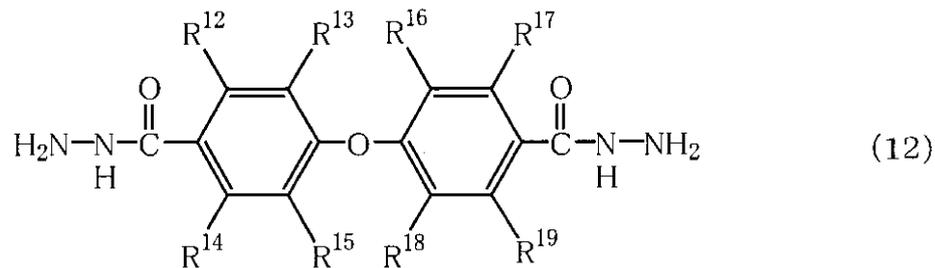
化学式(11)中、 R^{10} 及び R^{11} は、 H 、 $(CH_2)_nCH_3$ 、 OH 、 $COOH$ 及び
又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。 10

【請求項 4】

(メタ)アクリル樹脂及び環状エーテル基含有樹脂、並びに、下記化学式(12)~(15)で表される群より選択される少なくとも1種の熱硬化剤を含有し、
前記(メタ)アクリル樹脂は、エポキシ基のアクリル基への転化率がほぼ100%である
エポキシ(メタ)アクリレートであり、かつ、前記環状エーテル基含有樹脂は、エポキシ
基の20~80%がアクリル基に変換されている部分(メタ)アクリレート化エポキシ樹
脂である

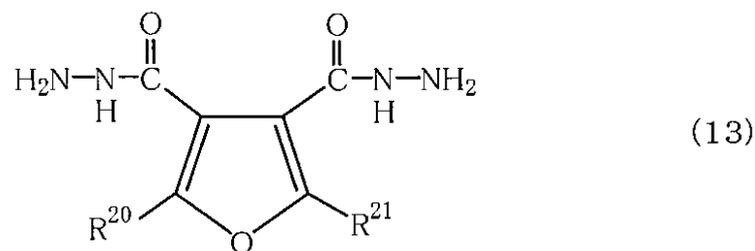
ことを特徴とする液晶滴下工法用シール剤。

【化 1 2】



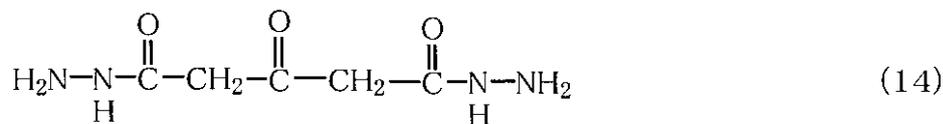
化学式(12)中、 R^{12} ~ R^{19} は、 H 、 $(CH_2)_nCH_3$ 、 OH 、 $COOH$ 及び/
又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。 30

【化 1 3】

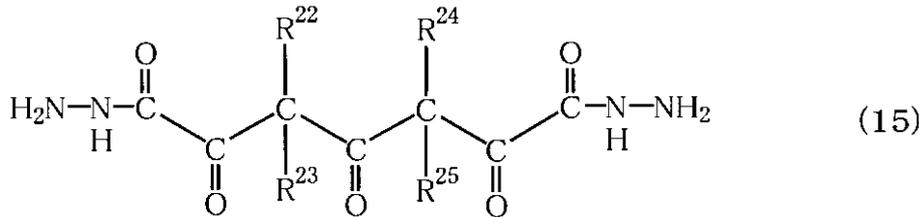


化学式(13)中、 R^{20} 及び R^{21} は、 H 、 $(CH_2)_nCH_3$ 、 OH 、 $COOH$ 及び/
又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。 40

【化 1 4】



【化 1 5】



化学式(15)中、 $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{25}$ は、 H 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、 OH 、 COOH 及び/又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。

10

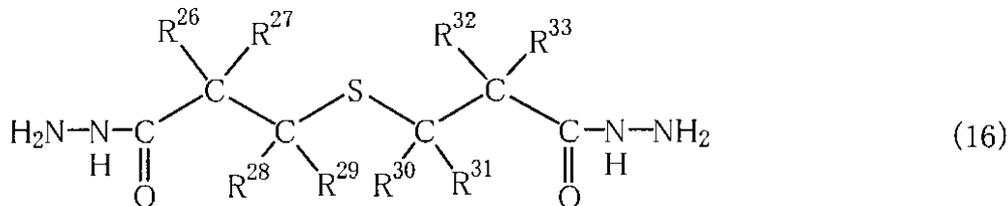
【請求項5】

(メタ)アクリル樹脂及び環状エーテル基含有樹脂、並びに、下記化学式(16)で表される熱硬化剤を含有し、

前記(メタ)アクリル樹脂は、エポキシ基のアクリル基への転化率がほぼ100%であるエポキシ(メタ)アクリレートであり、かつ、前記環状エーテル基含有樹脂は、エポキシ基の20~80%がアクリル基に変換されている部分(メタ)アクリレート化エポキシ樹脂である

ことを特徴とする液晶滴下工法用シール剤。

【化 1 6】



20

化学式(16)中、 $\text{R}^{26} \sim \text{R}^{33}$ は、 H 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、 OH 、 COOH 及び/又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。

【請求項6】

更に、光ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の液晶滴下工法用シール剤。

30

【請求項7】

(メタ)アクリル樹脂の80重量%以上がビスフェノール骨格であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の液晶滴下工法用シール剤。

【請求項8】

環状エーテル基含有樹脂は、20重量%以上が部分(メタ)アクリル化されていることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の液晶滴下工法用シール剤。

【請求項9】

E型粘度計を用いて25において1.0rpmの条件で測定した粘度が10万~40万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の液晶滴下工法用シール剤。

40

【請求項10】

チクソトロピックインデックス(TI値)が、1.0~2.0であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の液晶滴下工法用シール剤。

【請求項11】

請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の液晶滴下工法用シール剤と、導電性微粒子とを含有することを特徴とする上下導通材料。

【請求項12】

請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9若しくは10記載の液晶滴下工法用シール剤及び/又は請求項11記載の上下導通材料を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポットライフに優れるとともに、液晶の耐汚染性に優れ、かつ、高表示品位の液晶表示装置を製造することができる液晶滴下工法用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶表示パネルは、薄型テレビ、パーソナルコンピューター、携帯電話等の各種機器の表示パネルとして広く使用されるようになってきている。

液晶表示パネル等の液晶表示素子の製造方法は、タクトタイム短縮を目的として、従来の真空注入方式から、硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶滴下方式にかわりつつある。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、ディスペンスにより長形状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態では液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、液晶アニール時に加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこの滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。このような滴下工法による液晶表示素子の製造には、1液型の紫外線・熱線併用の光・熱併用硬化型のシール剤が使用されている。

【0003】

従来、光・熱併用硬化型のシール剤を用いた滴下工法による液晶表示素子を製造する場合、未硬化又は光照射による仮硬化の状態のシール剤が液晶と直接接触することにより、液晶が汚染され、液晶の比誘電率が低下することがあった。このような液晶の汚染を抑制するためには、シール剤ができるだけ低温で硬化するものであることが好ましい。しかし、低温で硬化するシール剤は、使用時に硬化が始まって増粘してしまい、ポットライフが短いという問題があった。

【0004】

ところで、シール剤の硬化温度は、含有される熱硬化剤によって決定され、反応性が高く、ポットライフの優れた熱硬化剤として、例えば、特許文献1には、ホウ酸エステル化合物とバリンヒダントイン骨格のヒドラジドが開示されている。しかしながら、ヒダントイン骨格のヒドラジドは、実際にはポットライフが悪く、また、液晶に溶出しやすく液晶汚染性も他のヒドラジドに比べて悪い部類に入るものであった。

また、ヒドラジドとして一般的なアジピン酸ジヒドラジド(A D H)や、セバシン酸ジヒドラジド(S D H)を熱硬化剤として含有するシール剤は、滴下工法により製造した液晶表示素子のシール剤の硬化物近傍で微小な多数の光抜けが生じると問題があった。

【0005】

このような問題に対して、例えば、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(V D H)やイソフタル酸ジヒドラジド(I D H)を熱硬化剤として含有するシール剤は、滴下工法により製造した液晶表示素子のシール剤硬化物の近傍に生じる微小な多数の光抜けを防止することができるが、ポットライフが悪くなったり、熱硬化性が悪くなったりするという問題があった。

そのため、滴下工法に用いるシール剤として、耐液晶汚染性とポットライフの向上とを両立するものが求められていた。

【特許文献1】特開2005-115255号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

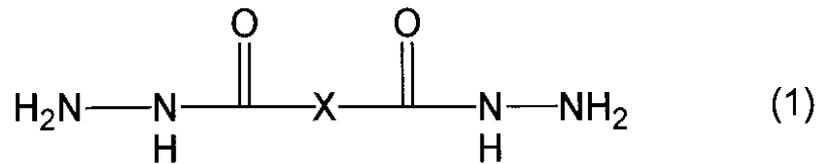
本発明は、上記現状に鑑み、ポットライフに優れるとともに、液晶の耐汚染性に優れ、かつ、高表示品位の液晶表示装置を製造することができる液晶滴下工法用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明1は、(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル基含有樹脂、並びに、下記一般式(1)で表される構造の熱硬化剤を含有する液晶滴下工法用シール剤である。

【化1】



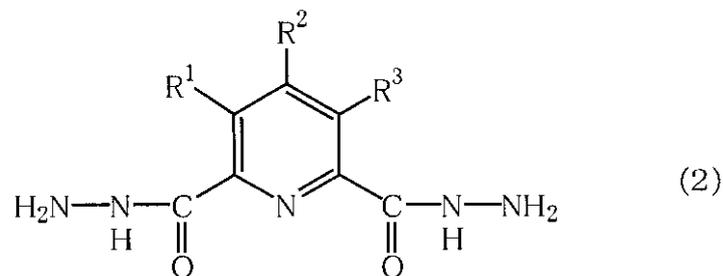
10

一般式(1)中、Xは、(CHR)_nで表される構造であり、Rは、OH及び/又はHを表し、n=0~3である。

【0008】

本発明2は、(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル基含有樹脂、並びに、下記化学式(2)~(11)で表される群より選択される少なくとも1種の熱硬化剤を含有する液晶滴下工法用シール剤である。

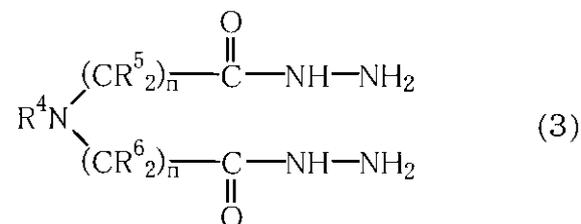
【化2】



20

化学式(2)中、R¹、R²及びR³は、H、(CH₂)_nCH₃、OH、COOH及び/又はNH₂のいずれかであり、nは0~2である。

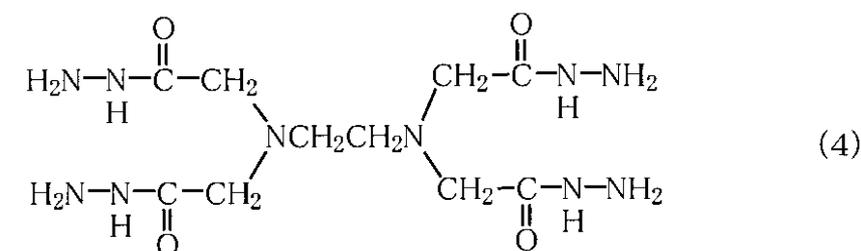
【化3】



30

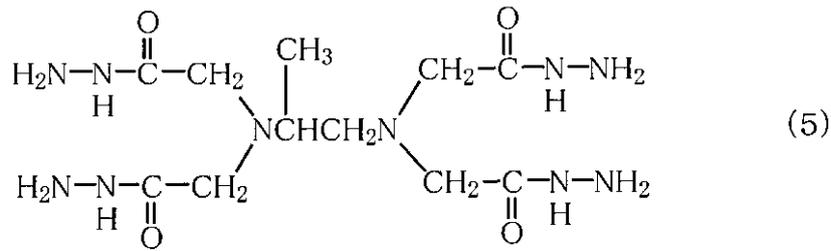
化学式(3)中、R⁴、R⁵及びR⁶は、H、(CH₂)_nCH₃、OH、COOH及び/又はNH₂のいずれかであり、nは4以下である。

【化4】

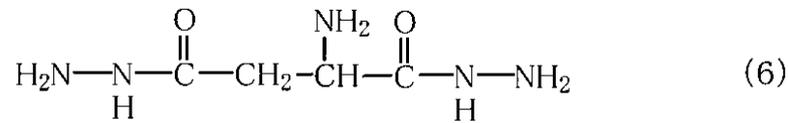


40

【化5】

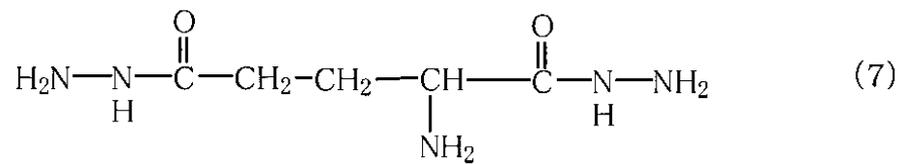


【化6】

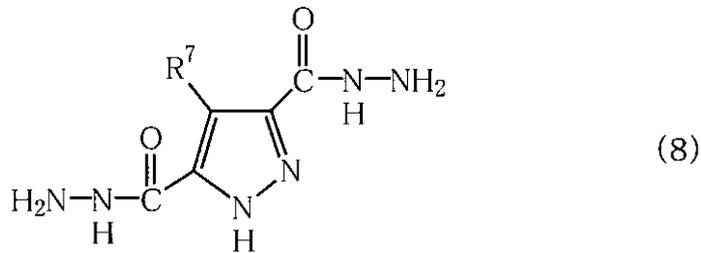


10

【化7】



【化8】

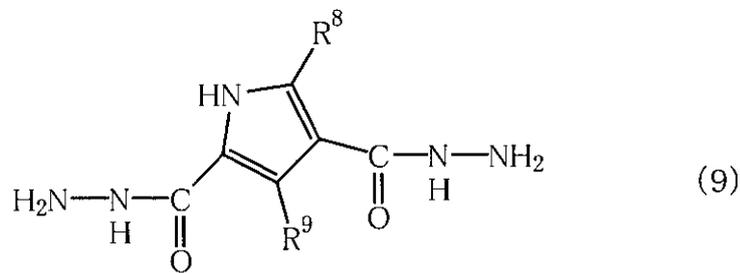


20

化学式(8)中、 R^7 は、 H 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、 OH 、 COOH 及び/又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。

30

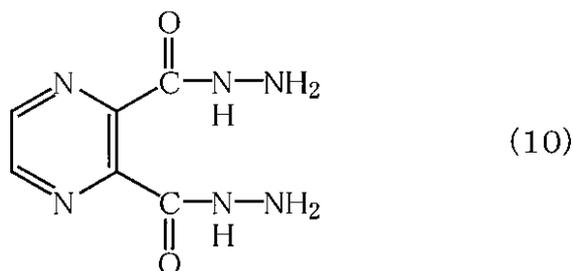
【化9】



化学式(9)中、 R^8 及び R^9 は、 H 、 $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、 OH 、 COOH 及び/又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。

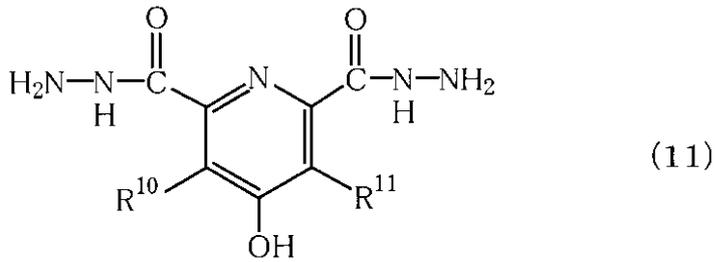
40

【化10】



50

【化 1 1】

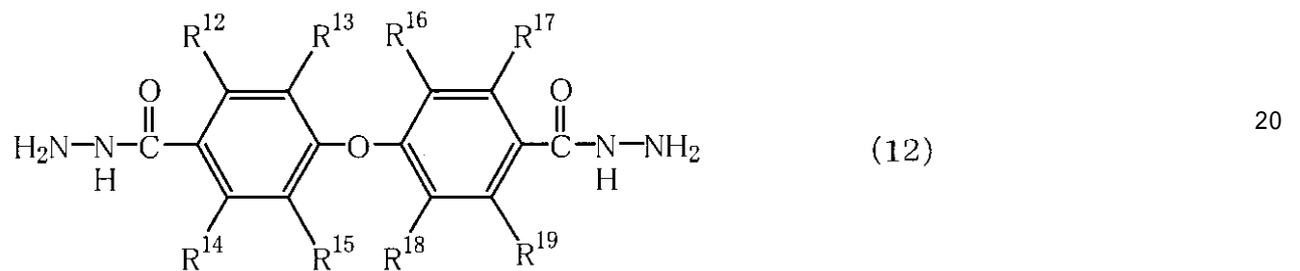


化学式(11)中、 R^{10} 及び R^{11} は、 H 、 $(CH_2)_nCH_3$ 、 OH 、 $COOH$ 及び
又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。 10

【0009】

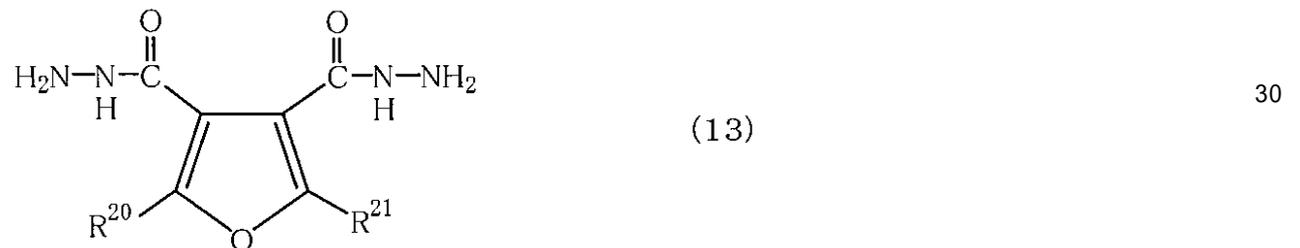
また、本発明3は、(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル基含有樹脂、並びに、
下記化学式(12)~(15)で表される群より選択される少なくとも1種の熱硬化剤を
含有する液晶滴下工法用シール剤である。

【化 1 2】



化学式(12)中、 R^{12} ~ R^{19} は、 H 、 $(CH_2)_nCH_3$ 、 OH 、 $COOH$ 及び/
又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。 20

【化 1 3】

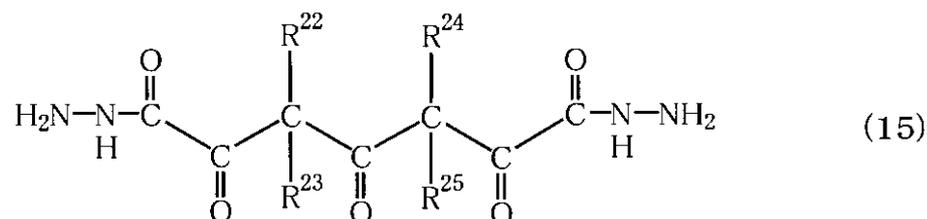


化学式(13)中、 R^{20} 及び R^{21} は、 H 、 $(CH_2)_nCH_3$ 、 OH 、 $COOH$ 及び/
又は NH_2 のいずれかであり、 n は0~2である。 30

【化 1 4】



【化 1 5】



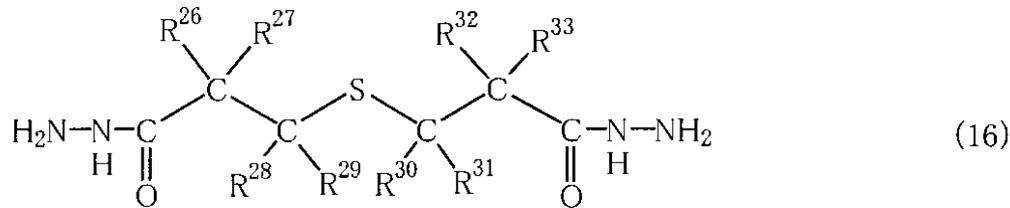
化学式(15)中、 R^{22} ~ R^{25} は、 H 、 $(CH_2)_nCH_3$ 、 OH 、 $COOH$ 及び/ 50

又はNH₂のいずれかであり、nは0～2である。

【0010】

また、本発明4は、(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル基含有樹脂、並びに、下記化学式(16)で表される熱硬化剤を含有する液晶滴下工法用シール剤である。

【化16】



10

化学式(16)中、R²⁶～R³³は、H、(CH₂)_nCH₃、OH、COOH及び/又はNH₂のいずれかであり、nは0～2である。

以下に本発明を詳述する。

なお、以下の説明において、本発明1の液晶滴下工法用シール剤、本発明2の液晶滴下工法用シール剤、本発明3の液晶滴下工法用シール剤及び本発明4の液晶滴下工法用シール剤において、共通する事項については、「本発明のシール剤」として説明する。

【0011】

本発明者らは、鋭意検討した結果、滴下工法による液晶表示素子の製造に用いる光熱硬化併用型シール剤に、光や熱により硬化する硬化性樹脂との相溶性が低いヒドラジド化合物を熱硬化剤として含有させ、かつ、該ヒドラジド化合物の構造を特定のものとすることで、ポットライフの向上と液晶への耐汚染性とを両立することができ、かつ、高表示品質の液晶表示素子を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0012】

本発明1の液晶滴下工法用シール剤は、上記一般式(1)で表される熱硬化剤を含有し、本発明2の液晶滴下工法用シール剤は、上記化学式(2)～(11)で表される化学式からなる群より選択される少なくとも1種の熱硬化剤を含有し、本発明3の液晶滴下工法用シール剤は、上記化学式(12)～(15)で表される群より選択される少なくとも1種の熱硬化剤を含有し、本発明4の液晶滴下工法用シール剤は、上記化学式(16)で表される熱硬化剤を含有する。本発明1、2、3及び4のそれぞれの熱硬化剤は、加熱により本発明のシール剤中の後述する(メタ)アクリル樹脂中の(メタ)アクリル基や、環状エーテル基含有樹脂中の環状エーテルを反応させ、架橋させ本発明のシール剤を硬化させるためのものであり、硬化後の本発明のシール剤の接着性、耐湿性を向上させる役割を有する。

30

【0013】

上記一般式(1)～(16)で表される熱硬化剤は、後述する(メタ)アクリル樹脂や環状エーテル基含有樹脂、特に環状エーテル基含有樹脂中への相溶性が低く、融点が100

以上の化合物である。従って、本発明のシール剤は、上記熱硬化剤が融点以上に加熱されるまではほとんど硬化することがなく、ポットライフに優れたものとなる。また、上記熱硬化剤は、反応性の高いヒドラジド基を1分子中に2個有するため、硬化性自体は優れたものであり、かつ、上記一般式(1)で表される熱硬化剤についてはヒドラジド基間の炭素数を特定の範囲内(n=0～3)に制限しているため、液晶との相溶性が低く、液晶汚染が少ない。

40

【0014】

上記一般式(1)で表される熱硬化剤において、nの下限は0、上限は3である。nが4以上であると、本発明1のシール剤を用いてなる液晶表示素子に、本発明1のシール剤の硬化物と液晶との近傍で微少な光抜けが生じる場合がある。

上記一般式(1)中、n=0で表される熱硬化剤としては、シュウ酸ジヒドラジドが挙げられ、n=1で表される熱硬化剤としては、マロン酸ジヒドラジドが挙げられ、n=2で表される熱硬化剤としては、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、スクシ

50

ン酸ジヒドラジドが挙げられ、 $n = 3$ で表される熱硬化剤としては、グルタニック酸ジヒドラジド等が挙げられる。

【0015】

また、シール剤を用いた液晶表示装置の製造においては、シール剤をガラス基板に塗布するときに、加熱されたガラスが十分に冷却されていない場合がある。例えば、ガラス基板の温度が50程度である場合、従来のシール剤は、このようなガラス基板に塗布されるとシール剤の成分が溶出して製造する液晶表示装置に光抜け等の汚染が発生することがあった。しかしながら、上記一般式(1)~(16)で表される熱硬化剤を含有する本発明のシール剤は、温度が50程度と十分に冷却されていない状態のガラス基板に塗布した場合であっても、シール剤の成分が液晶中に溶出することはなく、製造する液晶表示装置に光抜け等の汚染の発生を抑制することができる。

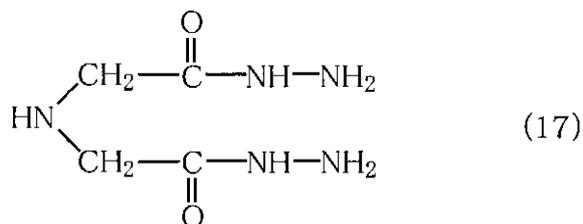
10

更に、従来のシール剤では、液晶表示装置を製造する際の真空貼り合わせにおいて、高真空状態で長時間保持した場合にもシール剤の成分が溶出して製造する液晶表示装置に光抜け等の汚染が発生することがあったが、上記一般式(1)~(16)で表される熱硬化剤を含有する本発明のシール剤では、このような高真空状態で長時間保持した場合であっても、製造する液晶表示装置に光抜け等の汚染の発生を抑制することができる。

なかでも、上記熱硬化剤としては、下記化学式(17)で表されるものが好適である。

【0016】

【化17】



20

【0017】

本発明のシール剤における上記熱硬化剤の配合量としては特に限定されないが、後述する(メタ)アクリル樹脂及び環状エーテル基含有樹脂の合計100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は30重量部である。この範囲を外れると、本発明のシール剤の硬化物の接着性が低下し、本発明のシール剤を用いてなる液晶表示素子の高温高湿動作試験での液晶の特性劣化が早まることがある。より好ましい下限は2重量部、より好ましい上限は10重量部である。

30

【0018】

本発明のシール剤は、(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル基含有樹脂を含有する。なお、上記(メタ)アクリル樹脂は、メタクリル樹脂とアクリル樹脂とを示す。

上記(メタ)アクリル樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸と水酸基を有する化合物とを反応させてなるエステル化合物、(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させてなるエポキシ(メタ)アクリレート、イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させてなるウレタン(メタ)アクリレート等が好適に用いられる。

40

【0019】

上記(メタ)アクリル酸と水酸基を有する化合物とを反応させてなるエステル化合物としては特に限定されず、単官能のものとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)ア

50

クリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2, 2, 2, -トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, -テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 5H, -オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、2-プトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビスクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

10

【0020】

また、2官能のものとしては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸ジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カーボネートジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルジオールジ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

30

【0021】

また、3官能以上のものとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。

40

【0022】

上記(メタ)アクリル酸とエポキシ化合物とを反応させることにより得られるエポキシ(メタ)アクリレートとしては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル

50

酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られるものが挙げられる。上記エポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ基のアクリル基への転化率がほぼ100%であるフルアクリル化合物であることが好ましい。

【0023】

上記エポキシ(メタ)アクリレートを合成するための原料となるエポキシ化合物としては特に限定されず、市販されているものとしては、例えば、エピコート828EL、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート806、エピコート4004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；エピクロンEXA1514(大日本インキ社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；RE-810NM(日本化薬社製)等の2,2'-ジアルキルビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピクロンEXA7015(大日本インキ社製)等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；EP-4000S(旭電化社製)等のプロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂；EX-201(ナガセケムテックス社製)等のレゾルシノール型エポキシ樹脂；エピコートYX-4000H(ジャパンエポキシレジン社製)等のビフェニル型エポキシ樹脂；YSLV-50TE(東都化成社製)等のスルフィド型エポキシ樹脂；YSLV-80DE(東都化成社製)等のエーテル型エポキシ樹脂；EP-4088S(旭電化社製)等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700(いずれも大日本インキ社製)等のナフタレン型エポキシ樹脂；エピクロンN-770(大日本インキ社製)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンN-670-EXP-S(大日本インキ社製)等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンHP7200(大日本インキ社製)等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂；NC-3000P(日本化薬社製)等のビフェニルノボラック型エポキシ樹脂；ESN-165S(東都化成社製)等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂；エピコート630(ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン430(大日本インキ社製)、TETRAD-X(三菱ガス化学社製)等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ZX-1542(東都化成社製)、エピクロン726(大日本インキ社製)、エポライト80MFA(共栄社化学社製)、デナコールEX-611、(ナガセケムテックス社製)等のアルキルポリオール型エポキシ樹脂；YR-450、YR-207(いずれも東都化成社製)、エポリードPB(ダイセル化学社製)等のゴム変性型エポキシ樹脂；デナコールEX-147(ナガセケムテックス社製)等のグリシジルエステル化合物；エピコートYL-7000(ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；その他YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR(いずれも東都化成社製)、XAC4151(旭化成社製)、エピコート1031、エピコート1032(いずれもジャパンエポキシレジン社製)、EXA-7120(大日本インキ社製)、TEPIC(日産化学社製)等が挙げられる。

【0024】

また、上記エポキシ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、エベクリル3700、エベクリル3600、エベクリル3701、エベクリル3703、エベクリル3200、エベクリル3201、エベクリル3600、エベクリル3702、エベクリル3412、エベクリル860、エベクリルRDX63182、エベクリル6040、エベクリル3800(いずれもダイセルユーシービー社製)、EA-1020、EA-1010、EA-5520、EA-5323、EA-CHD、EMA-1020(いずれも新中村化学工業社製)、エポキシエステルM-600A、エポキシエステル40EM、エポキシエステル70PA、エポキシエステル200PA、エポキシエステル80MFA、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3002A、エポキシエステル1600A、エポキシエステル3000M、エポキシエステル3000A、エポキシエステル200EA、エポキシエステル400EA(いずれも共栄社化学社製)、デナコールアクリレートDA-141、デナコールアクリレートDA-314、デナコールアクリレートDA-911(いずれもナガセケムテックス社製)等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、2つのイソシアネート基を有する化合物1当量に対して水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体2当量を、触媒量のスズ系化合物存在下で反応させることによって得ることができる。

【 0 0 2 6 】

上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートの原料となるイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,6,10-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

また、上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートの原料となるイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリオールと過剰のイソシアネートとの反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も使用することができる。

【 0 0 2 8 】

上記イソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体を反応させることにより得られるウレタン(メタ)アクリレートの原料となる、水酸基を有する(メタ)アクリル酸誘導体としては特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の市販品やエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート又はジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA変性エポキシアクリレート等のエポキシアクリレート等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

上記ウレタン(メタ)アクリレートで市販されているものとしては、例えば、M-1100、M-1200、M-1210、M-1600(いずれも東亜合成社製)、エベクリル230、エベクリル270、エベクリル4858、エベクリル8402、エベクリル8804、エベクリル8803、エベクリル8807、エベクリル9260、エベクリル1290、エベクリル5129、エベクリル4842、エベクリル210、エベクリル4827、エベクリル6700、エベクリル220、エベクリル2220(いずれもダイセルユーシービー社製)、アートレジンUN-9000H、アートレジンUN-9000A、アートレジンUN-7100、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-330、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-1200TPK、アートレジンSH-500B(いずれも根上工業社製)、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

10

20

30

40

50

- 6 H、U A - 4 0 0 0 (いずれも新中村化学工業社製)、A H - 6 0 0、A T - 6 0 0、U A - 3 0 6 H、A I - 6 0 0、U A - 1 0 1 T、U A - 1 0 1 I、U A - 3 0 6 T、U A - 3 0 6 I 等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

本発明のシール剤において、上記(メタ)アクリル樹脂は、その80重量%以上がビスフェノール骨格を有することが好ましい。80重量%未満であると、ガラス転移点(Tg)が低下するため耐熱性、耐水性が低下するおそれがある。

【 0 0 3 1 】

上記環状エーテル基含有樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ基を有するエポキシ化合物、脂環式エポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物、オキセタン基を有するオキセタン化合物、フラン化合物等が挙げられる。なかでも、反応速度の観点からエポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、オキセタン化合物が好適である。

10

【 0 0 3 2 】

上記エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ピフェニルノボラック型、トリスフェノールノボラック型、ジシクロペンタジエンノボラック型等のノボラック型；ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、2,2'-ジアリルビスフェノールA型、水添ビスフェノール型、ポリオキシプロピレンビスフェノールA型等のビスフェノール型等が挙げられる。また、その他にグリシジルアミン等も挙げられる。これらのエポキシ化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

20

【 0 0 3 3 】

上記エポキシ化合物の市販品としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物としては、エピクロンN-740、N-770、N-775(以上、いずれも大日本インキ化学社製)、エピコート152、エピコート154(以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等が挙げられる。クレゾールノボラック型としては、例えば、エピクロンN-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-695、N-665-EXP、N-672-EXP(以上、いずれも大日本インキ化学社製)；ピフェニルノボラック型としては、例えば、NC-3000P(日本化薬社製)；トリスフェノールノボラック型としては、例えば、EP1032S50、EP1032H60(以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製)；ジシクロペンタジエンノボラック型としては、例えば、XD-1000-L(日本化薬社製)、HP-7200(大日本インキ化学社製)；ビスフェノールA型エポキシ化合物としては、例えば、エピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004(以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン850、エピクロン860、エピクロン4055(以上、いずれも大日本インキ化学工業社製)；ビスフェノールF型エポキシ化合物の市販品としては、例えば、エピコート807(ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン830(大日本インキ化学工業社製)；2,2'-ジアリルビスフェノールA型としては、例えば、RE-810NM(日本化薬社製)；水添ビスフェノール型としては、例えば、ST-5080(東都化成社製)；ポリオキシプロピレンビスフェノールA型としては、例えば、EP-4000、EP-4005(以上、いずれも旭電化工業社製)等が挙げられる。

30

40

また、上記グリシジルアミンの市販品としては、例えば、エピクロン430(大日本インキ化学工業社製)、TETRAD-C、TETRAD-X(以上、いずれも三菱ガス化学社製)、エピコート604、エピコート630(以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製)等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

上記オキセタン化合物の市販品として、例えば、エタナコールEHO、エタナコールOXB P、エタナコールOXT P、エタナコールOXMA(以上、いずれも宇部興産社製)等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

上記脂環式エポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、セロキサイド2021、セ

50

ロキサイド2080、セロキサイド3000（以上、いずれもダイセル・ユーシービー社製）等が挙げられる。

【0036】

また、上記環状エーテル基含有樹脂は、エポキシ基の20%以上がアクリル基に変換されている（転化率）部分（メタ）アクリル化されていることが好ましい。本発明のシール剤の光熱硬化性がより優れたものとなるからである。20%未満であると、上記光熱硬化性がほとんど向上しない。なお、上記環状エーテル基含有樹脂が部分（メタ）アクリル化されている化合物とは、（メタ）アクリル酸と2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物の一部分のエポキシ基とを（メタ）アクリル酸エステル化した化合物（以下、部分アクリレート化エポキシ樹脂ともいう）をいう。上記転化率の好ましい上限は80%であり、
10
更に好ましい下限は40%、更に好ましい上限は60%である。

【0037】

上記部分アクリレート化エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られる。

【0038】

上記部分アクリレート化エポキシ樹脂の原料となるエポキシ化合物としては特に限定されず、例えば、エピコート828EL、エピコート1004（いずれもジャパンエポキシレジン社製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；エピコート806、エピコート4004（いずれもジャパンエポキシレジン社製）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；エピクロンEXA1514（大日本インキ社製）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；RE
20
-810NM（日本化薬社製）等の2,2'-ジアリルビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロンEXA7015（大日本インキ社製）等の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；EP-4000S（旭電化社製）等のプロピレンオキシド付加ビスフェノールA型エポキシ樹脂；EX-201（ナガセケムテックス社製）等のレゾルシノール型エポキシ樹脂；エピコートYX-4000H（ジャパンエポキシレジン社製）等のビフェニル型エポキシ樹脂；YSLV-50TE（東都化成社製）等のスルフィド型エポキシ樹脂；YSLV-80DE（東都化成社製）等のエーテル型エポキシ樹脂；EP-4088S（旭電化社製）等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；エピクロンHP4032、エピクロンEXA-4700（いずれも大日本インキ社製）等のナフタレン型エポキシ樹脂；エピクロンN-770（大日本インキ社製）等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンN-670-EXP-S（大日本インキ社製）等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；エピクロンHP7200（大日本インキ社製）等のジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂；NC-3000P（日本化薬社製）等のビフェニルノボラック型エポキシ樹脂；ESN-165S（東都化成社製）等のナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂；エピコート630（ジャパンエポキシレジン社製）、エピクロン430（大日本インキ社製）、TETRAD-X（三菱ガス化学社製）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ZX-1542（東都化成社製）、エピクロン726（大日本インキ社製）、エポライト80MFA（共栄社化学社製）、デナコールEX-611、（ナガセケムテックス社製）等のアルキルポリオール型エポキシ樹脂；YR-450、YR-207
30
40
（いずれも東都化成社製）、エポリードPB（ダイセル化学社製）等のゴム変性型エポキシ樹脂；デナコールEX-147（ナガセケムテックス社製）等のグリシジルエステル化合物；エピコートYL-7000（ジャパンエポキシレジン社製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；その他YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR（いずれも東都化成社製）、XAC4151（旭化成社製）、エピコート1031、エピコート1032（いずれもジャパンエポキシレジン社製）、EXA-7120（大日本インキ社製）、TEPIC（日産化学社製）等が挙げられる。

【0039】

上記部分アクリレート化エポキシ樹脂のうち、市販品としては、例えば、UVACURE1561（ダイセルセイテック社製）が挙げられる。

【0040】

10

20

30

40

50

上記環状エーテル基含有樹脂は、1分子中にエポキシ基やオキセタン基等の環状エーテル基を2以上有することが好ましい。上記環状エーテル基を1分子中に2以上有することにより、重合反応又は架橋反応後の残存未反応化合物量が極めて少なくなり、残存未反応化合物による液晶の汚染を抑制できる。ただし、1分子中に含まれる環状エーテル基数は6以下であることが好ましい。6を超えると、硬化収縮が大きくなり、接着力低下の原因となることがある。

【0041】

本発明のシール剤は、上記(メタ)アクリル樹脂と環状エーテル基含有樹脂とを併用することが好ましい。このような本発明のシール剤は、紫外線照射により硬化する(メタ)アクリル樹脂を含有することで樹脂のガラス転移温度が上がり、耐熱性や耐水性が良好になる。また、本発明のシール剤は、熱硬化性の環状エーテル基含有樹脂を含有することで、配線等の遮光部がある基板に塗布し、上記配線等の遮光部により光が照射されず未硬化部分が合ったとしても、加熱により上記未硬化部分が硬化し、耐液晶汚染性が良好になる。

10

【0042】

また、本発明のシール剤において、上記(メタ)アクリル樹脂と環状エーテル基含有樹脂とを併用する場合、これらの含有量としては特に限定されないが、上記(メタ)アクリル樹脂又は環状エーテル基含有樹脂のいずれか一方を100重量部としたときに、他方の樹脂の好ましい下限は10重量部、好ましい上限は200重量部である。上記他方の樹脂が(メタ)アクリル樹脂である場合、10重量部未満であると、本発明のシール剤のディスプレイ性が低下することがあり、200重量部を超えると、本発明のシール剤を用いて滴下工法による液晶表示素子の製造を行うと、紫外線照射時に充分硬化させることができず、液晶汚染の原因となることがある。一方、上記他方の樹脂が上記環状エーテル基含有樹脂である場合、10重量部未満であると、本発明のシール剤を用いて滴下工法による液晶表示素子の製造を行うと、加熱硬化時に充分硬化させることができず軟化してしまい、液晶汚染の原因となることがある。200重量部を超えると、本発明のシール剤のディスプレイ性が低下することがある。上記他方の樹脂のより好ましい下限は20重量部である。

20

【0043】

ここで、本発明1の液晶滴下工法用シール剤において、上記(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル基含有樹脂としては、ポットライフ改善の観点から、上記一般式(1)で表される熱硬化剤と相溶しにくいものを選択することが好ましい。このような(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル基含有樹脂としては、例えば、主骨格に芳香族構造を有するものが挙げられる。

30

本発明1の液晶滴下工法用シール剤では、含有する樹脂中、上記主骨格に芳香族構造を有するものを50重量%以上含有することが好ましい。

更に、(メタ)アクリル樹脂及び/又は環状エーテル含有樹脂が、上記主骨格に芳香族構造を有するものを含有する場合、エポキシ基とアクリル基との比率(モル比)は、4:6~0:10であることが好ましい。

【0044】

本発明のシール剤は、更に光ラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

上記光ラジカル重合開始剤としては、光照射により上述した(メタ)アクリル樹脂を反応させるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等が挙げられ、反応性二重結合と光反応開始部とを有するものを用いれば、光ラジカル重合開始剤の液晶への溶出を防止できることから好ましい。なかでも、(メタ)アクリル残基等の反応性二重結合と、水酸基及び/又はウレタン結合とを有するベンゾイン(エーテル)類化合物が好適である。なお、ベンゾイン(エーテル)類化合物とは、ベンゾイン類及びベンゾインエーテル類を意味する。

40

【0045】

上記光ラジカル重合開始剤の配合量として特に限定されないが、上記(メタ)アクリル樹

50

脂 100 重量部に対して、好ましい下限は 0.1 重量部、好ましい上限は 10 重量部である。0.1 重量部未満であると、光ラジカル重合を開始する能力が不足して効果が得られないことがあり、10 重量部を超えると、未反応の光ラジカル重合開始剤が多く残ることがあり、本発明のシール剤の耐候性が悪くなることがある。より好ましい下限は 1 重量部、より好ましい上限は 5 重量部である。

【0046】

本発明のシール剤は、微粒子を含有していてもよい。微粒子を含有することで、本発明のシール剤に粘度増加、チクソ性の向上が得られ、滴下工法による液晶表示素子の製造において、液晶汚染性をより低減することができる。

上記微粒子としては特に限定されず、無機微粒子、有機微粒子のいずれも使用することができる。

10

【0047】

上記無機微粒子としては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ、セリサイト、活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、窒化珪素等が挙げられる。

上記有機微粒子としては、例えば、ポリメチルメタクリレートビーズ等のアクリル系ビーズ、架橋ポリスチレンビーズ等のポリスチレン系ビーズ、ポリカーボネート系ビーズ、メラミン・ホルマリン系ビーズ、ベンゾグアナミン・ホルマリン系ビーズや中空粒子等が挙げられる。

20

【0048】

上記微粒子の粒子径としては特に限定されないが、好ましい下限は 0.01 μm 、好ましい上限は 5 μm である。この範囲内であると、上記(メタ)アクリル樹脂等に対する微粒子の表面積が十分に大きく、液晶表示素子を製造する際の基板間のギャップ出し作業性を確保することができる。

【0049】

上記微粒子の構造としては特に限定されず、例えば、中実構造、中空構造、コア層と該コア層を被覆するシェル層とを有するコアシェル構造等任意の構造が挙げられる。

【0050】

上記微粒子がコアシェル構造の有機微粒子である場合、その製造方法としては特に限定されず、例えば、コア層を構成するモノマーのみを用いて乳化重合法によりコア粒子を形成した後、更に、シェル層を構成するモノマーを加えて重合させ、コア粒子の表面にシェル層を形成する方法等が挙げられる。

30

【0051】

本発明のシール剤が上記微粒子を含有する場合、その配合量としては特に限定されないが、上記(メタ)アクリル樹脂及び環状エーテル基含有樹脂の合計 100 重量部に対して、好ましい下限は 15 重量部、好ましい上限は 50 重量部である。15 重量部未満であると、本発明のシール剤に十分な接着性向上効果が得られないことがあり、50 重量部を超えると、本発明のシール剤が必要以上に増粘することがある。より好ましい上限は 20 重量部である。

40

【0052】

本発明のシール剤は、シランカップリング剤を含有していてもよい。シランカップリング剤を含有することにより、本発明のシール剤と基板との接着性を向上させることができる。

【0053】

上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、基板等との接着性向上効果に優れ、上記(メタ)アクリル樹脂及び環状エーテル基含有樹脂と化学結合することにより液晶材料中への流出を防止することができることから、例えば、
 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等や、スパーサー

50

基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物からなるもの等が好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0054】

本発明のシール剤は、更に、必要に応じて、粘度調整のための反応性希釈剤、チクソ性を調整する揺変剤、パネルギャップ調整のためのポリマービーズ等のスペーサー、3-*p*-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素等の硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、その他添加剤等を含んでもよい。

【0055】

本発明のシール剤は、E型粘度計を用いて25 において1.0rpmの条件で測定した粘度の好ましい下限が10万Pa・s、好ましい上限が40万Pa・sである。10万Pa・s未満であると、本発明のシール剤を用いて滴下工法により液晶表示素子を製造する際に形成したシールパターンを、加熱硬化するまで維持できないことがあり、40万Pa・sを超えると、ディスペンスによる塗工が困難となり作業性が悪化することがある。なお、上記E型粘度計としては、例えば、ブルックフィールド社製、製品名「5XHBDV-III+CP」、ローターNo. CP-51を用いることができる。

10

【0056】

また、本発明のシール剤は、チクソトロピックインデックス(TI値)の好ましい下限が1.0、好ましい上限が2.0である。1.0未満であると、塗工時に本発明のシール剤の粘度が高くなり、2.0を超えると、脱泡が困難になる。なお、本明細書において上記「チクソトロピックインデックス(TI値)」とは、E型粘度計で25 における0.5rpmの条件で測定した粘度を、同5.0rpmの条件で測定した粘度で除した値である。

20

【0057】

本発明のシール剤は、昇温速度5 /分、周波数10Hzの条件で動的粘弾性測定法(DMA法)により測定した硬化物のガラス転移温度が80 以上であることが好ましい。80 未満であると、高温高湿条件等で接着性が低下したり、吸水性が増大したりする恐れがある。上記ガラス転移温度の上限は特に限定されないが、好ましい上限は180 である。180 を超えると、固くなりすぎるために本発明のシール剤の硬化物に十分な接着力が得られないことがある。より好ましい上限は150 である。

30

【0058】

本発明のシール剤は、ガラス基板を接着し、硬化させたときの接着強度が150N/cm²以上であることが好ましい。150N/cm²未満であると、本発明のシール剤を用いて製造する液晶表示素子の強度が不足することがある。

【0059】

本発明のシール剤は、硬化物の体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 、100kHzにおける誘電率が3以上であることが好ましい。体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 未満であると、本発明のシール剤がイオン性の不純物を含有していることを意味し、例えば、上下導通材料として用いた場合に通電時にイオン性不純物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。また、液晶の誘電率は、通常 // (平行) が10、 (垂直) が3.5程度であることから、誘電率が3未満であると、本発明のシール剤が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。

40

【0060】

このような本発明のシール剤を製造する方法としては特に限定されず、上述した一般式(1)~(16)で表される熱硬化剤、(メタ)アクリル樹脂、環状エーテル基含有樹脂、光ラジカル重合開始剤、及び、必要に応じて添加する添加剤等を、従来公知の方法により混合する方法等が挙げられる。このとき、イオン性の不純物を除去するために層状珪酸塩鉱物等のイオン吸着性固体と接触させてもよい。

【0061】

50

本発明のシール剤は、上記一般式(1)～(16)で表される熱硬化剤を含有するため、滴下工法による液晶表示素子の製造時における加熱硬化温度を120、1時間程度とすることができ、ポットライフ及び液晶の耐汚染性に優れたものとなる。また、上記熱硬化剤は、ヒドラジド基間の炭素数を特定の範囲内に制限しているため、本発明のシール剤を用いてなる液晶表示素子は、シール剤の硬化物と液晶との近傍での微小な光り抜けの発生を防止することができ、高表示品質なものとなる。

【0062】

本発明のシール剤に、導電性微粒子を配合することにより、上下導通材料を製造することができる。このような上下導通材料を用いれば、液晶を汚染することなく透明基板の電極を導電接続することができる。

10

本発明のシール剤と、導電性微粒子とを含有する上下導通材料もまた、本発明の1つである。

【0063】

上記導電性微粒子としては特に限定されず、金属ボール、樹脂微粒子の表面に導電金属層を形成したもの等を用いることができる。なかでも、樹脂微粒子の表面に導電金属層を形成したものは、樹脂微粒子の優れた弾性により、透明基板等を損傷することなく導電接続が可能であることから好適である。

【0064】

本発明の液晶滴下工法用シール剤及び/又は本発明の上下導通材料を用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

20

【0065】

本発明のシール剤及び上下導通材料を用いて液晶表示素子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法が挙げられる。

すなわち、まず、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明のシール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長形状のシールパターンを形成する。更に、もう一方の透明基板に、本発明の上下導通材料をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により所定の位置にパターンを形成する。

次いで、シール剤未硬化の状態では液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を上下導通材料未硬化の状態では重ねあわせ、シール部及び上下導通材料部に紫外線を照射して硬化させる。本発明のシール剤及び上下導通材料を更に100～200のオープン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させ、液晶表示素子を作製する。

30

【発明の効果】

【0066】

本発明の樹脂組成物は、上述の構成よりなることから、ポットライフに優れるとともに、液晶の耐汚染性に優れ、かつ、高表示品位の液晶表示装置を製造することができる液晶滴下工法用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0067】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

40

【0068】

(実施例1)

部分アクリレート化エポキシ樹脂(ダイセルユーシービー社製、UVAC1561)40重量部、ビスフェノールAエポキシアクリレート樹脂(ダイセルユーシービー社製、EB3700)20重量部、ラジカル重合開始剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、イルガキュア651)2重量部を配合し、これを80に加熱溶解させた後、遊星式攪拌装置を用いて攪拌し混合物を得た。

この混合物に充填剤として球状シリカ(アドマテックス社製、SO-C1)15重量部、熱硬化剤(日本ファインケム社製、OADH:シュウ酸ジヒドラジド)5重量部、カップリング剤(信越化学社製、KBM403)1重量部を配合し、遊星式攪拌装置にて攪拌し

50

た後、セラミック 3 本ロールにて分散させてシール剤を得た。

【0069】

得られたシール剤 100 重量部にスペーサー微粒子（積水化学工業社製、マイクロパール S P - 2055）1 重量部を分散させ、液晶滴下工法用シール剤として、2 枚のラビング済み配向膜及び透明電極付きガラス基板の一方にディスペンサーで塗布し、長方形のパターンを形成した。

【0070】

続いて液晶（チッソ社製、J C - 5001LA）の微小滴を透明電極付きガラス基板のシール剤の枠内全面に滴下塗布し、その後、基板全体を 30 分かけて 1.5 Pa に減圧した後もう一方の透明電極付きガラス基板を貼り合わせ、常圧に戻した。その後、シール剤部分に 350 nm 以下の光をカットするフィルター付き高圧水銀ランプを用いて 100 mW / cm² で 30 秒照射した後、加熱（120 × 1 時間）することにより硬化させて液晶表示素子を得た。

10

【0071】

（実施例 2）

熱硬化剤を OADH から MDH（マロン酸ジヒドラジド、日本ファインケム社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

【0072】

（実施例 3）

熱硬化剤を OADH から MADH（リンゴ酸ジヒドラジド、日本ファインケム社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

20

【0073】

（実施例 4）

熱硬化剤を OADH から TADH（酒石酸ジヒドラジド、日本ファインケム社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

【0074】

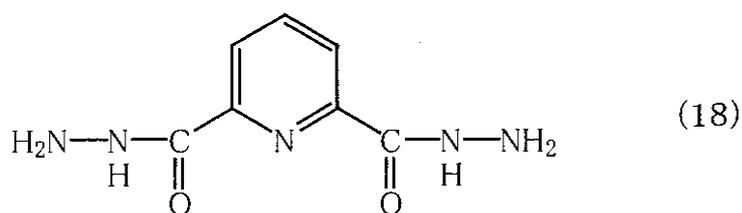
（実施例 5）

熱硬化剤を下記化学式（18）で表される構造のものに変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

【0075】

30

【化 18】



【0076】

（比較例 1）

熱硬化剤を OADH から ADH（アジピン酸ジヒドラジド、日本ファインケム社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

40

【0077】

（比較例 2）

熱硬化剤を OADH から SDH（セバシン酸ジヒドラジド、日本ファインケム社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

【0078】

（比較例 3）

熱硬化剤を OADH から VDH（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、味の素社製）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

50

【0079】

(評価)

実施例及び比較例で得られたシール剤、及び、液晶表示素子について、以下の評価を行った。

【0080】

(ポットライフ)

実施例及び比較例で得られたシール剤を、23 で24時間保管したときの粘度と、製造直後の初期粘度とを測定し、(23、24時間保管後の粘度)/(初期粘度)の値で評価した。結果を表1に示す。

なお、シール剤の粘度は、E型粘度計を用いて、1rpmの条件で測定し、表1中、1.10以下を とし、1.10より高い値を × とした。

10

【0081】

(液晶汚染性、比抵抗保持率)

サンプル瓶に液晶(JC-5001LA、チッソ社製)1.0gを入れ、実施例及び比較例で得たシール剤0.02gを加えて振とうした後、120 で1時間加熱した。室温(25)に戻ってから液晶部分を液晶比抵抗測定装置(KEITHLEY Instruments社製、6517A)、電極に液体用電極(安藤電気社製、LE-21型)を用い、標準湿度湿度状態(20、65%RH)で液晶比抵抗を測定した。なお、液晶比抵抗保持率は、下記式により求めた。結果を表1に示した。

なお、表1中、液晶比抵抗保持率が0.1より高い値を とし、0.1以下を とした。

20

【0082】

$$\text{液晶比抵抗保持率} = (\text{シール剤添加後の使用液晶比抵抗} / \text{シール剤未添加での使用液晶比抵抗}) \times 100$$

【0083】

(液晶汚染性、光抜け)

実施例及び比較例で得られた液晶表示素子の液晶とシール剤とが接触している近傍に振動若しくは圧力を複数回加えた後、偏光板を通して顕微鏡で確認した。微少な光抜けがあれば液晶汚染と判断した。結果を表1に示した。

また、実施例及び比較例で調製したシール剤を23及び50のガラス基板を用い、真空度を1.5Pa及び5Paとして液晶表示素子をそれぞれ製造し、光抜けの有無を同様に確認した。結果を表1に示した。なお、表1中、光抜けが発生していなかったものを「」、一部に光抜けが発生したものを「」、表示素子の周辺に光抜けが発生したものを「×」とした。

30

【0084】

(粘度測定)

実施例及び比較例で調製したシール剤の粘度を、E型粘度計を用いて25において1.0rpmの条件で測定した。結果を表1に示した。

【0085】

(チクソトロピックインデックス(TI値)の測定)

実施例及び比較例で調製したシール剤のTI値を、E型粘度計で25における0.5rpmの条件で測定した粘度を、同5.0rpmの条件で測定した粘度で除した算出した。結果を表1に示した。

40

【0086】

【 表 1 】

評価項目	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
ポットライフ	○:1.04	○:1.03	○:1.09	○:1.00	○:1.03	○:1.02	○:1.03	○:1.48
液晶汚染性(比抵抗保持率)	○:0.37	△:0.1	○:0.44	○:0.48	△:0.1	○:1.77	○:0.4	△:0.07
振動、加圧後	○	○	○	○	○	x	x	○
ガラス温度	○	○	○	○	○	x	x	○
1.5Pa	○	○	○	○	○	○~△	○~△	○
5Pa	○	○	○	○	○	x	x	○
ガラス温度	○	○	○	○	○	x	x	○
1.5Pa	○	○	○	○	○	x	x	○
5Pa	○	○	○	○	○	x	x	○
粘度	223000	233000	226000	230000	216000	221000	227000	231000
(Pa·s)	220000	229000	221000	227000	219000	217000	224000	229000
	216000	220000	218000	223000	209000	213000	222000	226000
TI値	1.03	1.06	1.04	1.03	1.03	1.04	1.02	1.02

10

20

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 7 】

40

本発明によれば、ポットライフに優れるとともに、液晶の耐汚染性に優れ、かつ、高表示品位の液晶表示装置を製造することができる液晶滴下工法用シール剤、上下導通材料、及び、液晶表示素子を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-222037(JP,A)
国際公開第2004/104683(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1339

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)