



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I848961 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：108124623

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08G59/40 (2006.01)

C08G59/18 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08K5/23 (2006.01)

G02F1/1339 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/13 日本

JP2018-133237

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司(日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：柴田大輔 SHIBATA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201728668A

JP 2005-181986A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種即便於異型加工時亦可維持優異之接著性之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明之目的在於提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

本發明為一種液晶顯示元件用密封劑，其含有硬化性樹脂與聚合起始劑及/或熱硬化劑，該液晶顯示元件用密封劑其藉由依據 JIS K 6852 之常態試驗測得之硬化物於 25°C 之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度為 30 kgf/cm² 以上，且硬化物於 25°C 之儲存彈性模數為 2.5 GPa 以下。

無



公告本

I848961

【發明摘要】

【中文發明名稱】 液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於提供一種即便於異型加工時亦可維持優異之接著性之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明之目的在於提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

本發明為一種液晶顯示元件用密封劑，其含有硬化性樹脂與聚合起始劑及/或熱硬化劑，該液晶顯示元件用密封劑其藉由依據JIS K 6852之常態試驗測得之硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度為30 kgf/cm²以上，且硬化物於25°C之儲存彈性模數為2.5 GPa以下。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 液晶顯示元件用密封劑、上下導通材料、及液晶顯示元件

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種即便於異型加工時亦可維持優異之接著性之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明係關於一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

【先前技術】

【0002】 近年來，作為液晶顯示元件之製造方法，就產距時間（tact time）之縮短、液晶使用量之最佳化等觀點而言，使用如專利文獻1、專利文獻2所揭示般之被稱為滴下法之液晶滴下方式，該滴下法使用含有硬化性樹脂、光聚合起始劑及熱硬化劑之光熱併用硬化型密封劑。

【0003】 滴下法中，首先，於2片附電極之透明基板之一透明基板上，藉由滴塗（dispense）形成長方形之密封圖案。繼而，於密封劑未硬化之狀態下將液晶之微滴滴滿透明基板之框內整個面，其後立即使另一透明基板重合，對密封部照射紫外線等光進行暫時硬化。其後，進行加熱使其正式硬化，而製作液晶顯示元件。藉由於減壓下進行基板之貼合，能夠以極高之效率製造液晶顯示元件，該滴下法成為當前液晶顯示元件之製造方法之主流。

【0004】 且說，於行動電話、攜帶型遊戲機等各種附有液晶面板之移動式機器普及之當代，要求最多的課題即為機器之小型化。作為機器之小型化之手法，可列舉液晶顯示部之窄邊緣化，例如將密封部之位置配置於黑矩陣下方（以

下，亦稱為窄邊緣設計)。伴隨此種窄邊緣設計，密封劑之塗佈位置位於聚醯亞胺等配向膜上之情況變多。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻1：日本特開2001-133794號公報

專利文獻2：日本特開平5-295087號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明之目的在於提供一種即便於異型加工時亦可維持優異之接著性之液晶顯示元件用密封劑。又，本發明之目的在於提供一種使用上述液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有硬化性樹脂與聚合起始劑及/或熱硬化劑，該液晶顯示元件用密封劑其藉由依據JIS K 6852之常態試驗測得之硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度為30 kgf/cm²以上，且硬化物於25°C之儲存彈性模數（storage elastic modulus）為2.5 GPa以下。

以下，對本發明進行詳細說明。

【0008】 近年來，正在進行使用藉由凹槽（notch）加工等異型加工而加工為矩形以外之異型形狀之面板的液晶顯示元件之開發，然而尤其是於製造窄邊緣設計之液晶顯示元件時進行異型加工之情形時，有時會在加工過程中發生基板剝落之問題。

本發明人為了防止此種異型加工時之基板之剝落，研究了藉由使用柔軟之

材料作為用於液晶顯示元件用密封劑之硬化性樹脂，而使硬化物之儲存彈性模數成為特定值以下。然而，僅藉由降低儲存彈性模數無法充分地防止異型加工時之基板之剝落。因此，本發明人研究了不僅將硬化物之儲存彈性模數設為特定值以下，且將利用密封劑使聚醯亞胺基板彼此接著時之壓縮剪切接著強度設為特定值以上。其結果為，發現獲得即便於異型加工時亦可維持優異之接著性之液晶顯示元件用密封劑，從而完成本發明。

【0009】 關於本發明之液晶顯示元件用密封劑，藉由依據JIS K 6852之常態試驗測得之硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度之下限為30 kgf/cm²。藉由上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度為30 kgf/cm²以上，且後述之硬化物於25°C之儲存彈性模數為2.5 GPa以下，從而使得本發明之液晶顯示元件用密封劑即便於異型加工時亦可維持優異之接著性。上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度之較佳之下限為35 kgf/cm²。

上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度之較佳之上限無特別限制，實質性之上限為100 kgf/cm²。

再者，上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度可利用以下之方法測定。

即，首先，於長度45 mm、寬度25 mm、厚度0.7 mm之ITO基板以100 nm左右之膜厚塗佈聚醯亞胺溶液，經處理而獲得基板（聚醯亞胺基板），準備2片該基板，於其中一基板上以接著時之直徑為3 mm之方式點塗密封劑。使另一聚醯亞胺基板以於長邊方向上錯開10 mm之方式經由密封劑重合於點塗有密封劑之聚醯亞胺基板。其後，使用金屬鹵化物燈等照射100 mW/cm²之光30秒鐘後，於120°C加熱1小時，而使密封劑硬化，獲得試片。對於所獲得之試片，可藉由進行依據JIS K 6852之常態試驗測定壓縮剪切接著強度。

【0010】 關於本發明之液晶顯示元件用密封劑，其硬化物於25°C之儲存彈性模數之上限為2.5 GPa。藉由上述硬化物於25°C之儲存彈性模數為2.5 GPa以下，且上述之硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度為30 kgf/cm²以上，從而使得本發明之液晶顯示元件用密封劑即便於異型加工時亦可維持優異之接著性。上述硬化物於25°C之儲存彈性模數之較佳之上限為2.0 GPa，更佳之上限為1.5 GPa。

又，就使被接著體貼合時之接著性之觀點而言，上述硬化物於25°C之儲存彈性模數之較佳之下限為0.1 GPa，更佳之下限為1.0 GPa。

再者，作為測定上述儲存彈性模數之硬化物，使用如下述般硬化而成者：於使用金屬鹵化物燈等對密封劑照射100 mW/cm²之光30秒鐘後，於120°C加熱1小時使其硬化。又，該硬化物係指液晶顯示元件中用於基板等之貼合或密封之密封劑硬化物。

又，上述儲存彈性模數可使用動態黏彈性測定裝置（例如，IT計測制御公司製造，「DVA-200」等），以拉伸模式、試片寬度5 mm、厚度0.35 mm、抓持寬度25 mm、升溫速度10°C/分鐘、頻率10 Hz之條件進行測定。

【0011】 關於本發明之液晶顯示元件用密封劑，其硬化物之玻璃轉移溫度之較佳之上限為75°C。藉由上述硬化物之玻璃轉移溫度為75°C以下，從而使得本發明之液晶顯示元件用密封劑成為於異型加工時接著性更加優異者。上述硬化物之玻璃轉移溫度之更佳之上限為70°C。

又，就防透濕性等觀點而言，上述硬化物之玻璃轉移溫度之較佳之下限為30°C，更佳之下限為35°C。

再者，於本說明書中，上述「玻璃轉移溫度」係指藉由動態黏彈性測定而獲得之損耗正切（tanδ）之極大之中，出現起因於微布朗運動之極大時之溫度。上述玻璃轉移溫度可利用使用黏彈性測定裝置等之習知公知之方法測定。

又，作為測定上述玻璃轉移溫度之硬化物，與測定上述儲存彈性模數之硬化物同樣地使用使密封劑硬化而成者。

【0012】 對於後述之硬化性樹脂、聚合起始劑及/或熱硬化劑、以及填充劑等其他成分，藉由選擇其等之種類及調整含有比率，可將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。

【0013】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有硬化性樹脂。

上述硬化性樹脂較佳為含有：具有聚合性官能基與柔軟骨架之化合物（以下，亦稱為「具有柔軟骨架之硬化性樹脂」）。藉由含有上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂，從而容易將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。

【0014】 作為上述聚合性官能基，例如可列舉：(甲基)丙烯醯基、環氧基等。又，上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂較佳為於1分子中具有2個以上之上述聚合性官能基。

再者，於本說明書中，上述「(甲基)丙烯醯基」係指丙烯醯基或甲基丙烯醯基。

【0015】 上述柔軟骨架較佳為選自由環狀內酯之開環結構、環氧烷（alkylene oxide）結構、及橡膠結構所組成之群之至少1種，更佳為環狀內酯之開環結構及/或橡膠結構，進而較佳為環狀內酯之開環結構。藉由使用具有此種柔軟骨架之硬化性樹脂，從而更加容易將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。

【0016】 作為上述環狀內酯，例如可列舉： γ -十一內酯、 ϵ -己內酯、 γ -癸內酯、 σ -十二內酯、 γ -壬內酯（ γ -nonalactone）、 γ -壬內酯（ γ -nonanolactone）、 γ -戊內酯、 σ -戊內酯、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 β -丙內酯、 σ -己內酯、7-丁基-2-氧雜

環庚烷酮 (7-butyl-2-oxepanone) 等。其中，較佳為開環時主骨架之直鏈部分之碳數為5~7者。

【0017】 作為上述環氧烷結構，例如可列舉：環氧乙烷結構、環氧丙烷結構、環氧丁烷結構等。其中，較佳為環氧丁烷結構。

【0018】 上述橡膠結構較佳為於主鏈具有不飽和鍵之結構、或於主鏈具有聚矽氧烷骨架之結構。

作為上述於主鏈具有不飽和鍵之結構，例如可列舉：於主鏈具有因共軛二烯之聚合而產生之骨架之結構等。

作為上述因共軛二烯之聚合而產生之骨架，例如可列舉：丙烯腈-丁二烯骨架、聚丁二烯骨架、聚異戊二烯骨架、苯乙烯-丁二烯骨架、聚異丁烯骨架、聚氯丁二烯骨架等。

其中，上述橡膠結構較佳為具有丙烯腈-丁二烯骨架之結構。

【0019】 上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂之分子量之較佳之下限為100，較佳之上限為10萬。藉由上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂之分子量為該範圍，從而更加容易將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂之分子量之更佳之下限為200，更佳之上限為5萬。

再者，於本說明書中，關於上述「分子量」，對於分子結構被特定出之化合物而言，係根據結構式而求出者，但對於聚合度之分佈較廣之化合物及改質部位不特定之化合物而言，有時使用重量平均分子量表示。又，上述「重量平均分子量」係利用凝膠滲透層析法 (GPC) 使用四氫呋喃作為溶劑進行測定，根據聚苯乙烯換算求出之值。作為利用GPC測定根據聚苯乙烯換算之重量平均分子量時所使用之管柱，例如可列舉：Shodex LF-804 (昭和電工公司製造) 等。

【0020】 作為上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂，具體而言，例如可列舉：

己內酯改質雙酚A型環氧(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質雙酚F型環氧(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質雙酚E型環氧(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚A型環氧(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚F型環氧(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚E型環氧(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚A型環氧(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚F型環氧(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚E型環氧(甲基)丙烯酸酯、含封端胺基之丁二烯-丙烯腈(ATBN)改質環氧(甲基)丙烯酸酯、含封端羧基之丁二烯-丙烯腈(CTBN)改質環氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸改質異戊二烯橡膠、(甲基)丙烯酸改質丁二烯橡膠、(甲基)丙烯酸改質聚矽氧橡膠、己內酯改質雙酚A型環氧樹脂、己內酯改質雙酚F型環氧樹脂、己內酯改質雙酚E型環氧樹脂、環氧乙烷改質雙酚A型環氧樹脂、環氧乙烷改質雙酚F型環氧樹脂、環氧乙烷改質雙酚E型環氧樹脂、環氧丙烷改質雙酚A型環氧樹脂、環氧丙烷改質雙酚F型環氧樹脂、環氧丙烷改質雙酚E型環氧樹脂、NBR改質雙酚A型環氧樹脂、ATBN改質環氧樹脂、CTBN改質環氧樹脂、環氧改質異戊二烯橡膠、環氧改質丁二烯橡膠、環氧改質聚矽氧橡膠等。

上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂可單獨地使用，亦可組合2種以上使用。

再者，於本說明書中，上述所謂「(甲基)丙烯酸酯」係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，上述所謂「環氧(甲基)丙烯酸酯」係指使環氧化合物中之全部環氧基與(甲基)丙烯酸反應而成之化合物。

【0021】 上述硬化性樹脂較佳為以調整上述硬化物之於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數，或進一步提高貼合被接著體時之接著性或低液晶污染性等為目的，含有上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂以外之其他硬化性樹脂。

於含有上述其他硬化性樹脂之情形時，上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂於上述硬化性樹脂100重量份中之含量之較佳之下限為30重量份，較佳之上限為90

重量份。藉由上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂之含量為該範圍，從而更加容易將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂之含量之更佳之下限為50重量份，更佳之上限為70重量份。

又，較佳為於上述硬化性樹脂100重量份中含有20重量份以上且80重量份以下之上述具有柔軟骨架之硬化性樹脂中之具有上述環狀內酯之開環結構之硬化性樹脂。

【0022】 作為上述其他硬化性樹脂，例如可列舉：不具有柔軟骨架之其他環氧化合物或不具有柔軟骨架之其他(甲基)丙烯酸化合物等。再者，於本說明書中，上述所謂「(甲基)丙烯酸」係指丙烯酸或甲基丙烯酸，上述所謂「(甲基)丙烯酸化合物」係指具有(甲基)丙烯醯基之化合物。

【0023】 作為上述其他環氧化合物，例如可列舉：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚E型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧樹脂、氫化雙酚型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、硫醚(sulfide)型環氧樹脂、二苯醚型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、二環戊二烯酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、環氧丙基胺型環氧樹脂、環氧丙基酯化合物等。

【0024】 又，上述硬化性樹脂亦可含有於1分子中具有環氧基與(甲基)丙烯醯基之化合物作為上述其他環氧化合物。作為此種化合物，例如可列舉部分(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂等，其藉由使於1分子中具有2個以上環氧基之環氧化合物之一部分之環氧基與(甲基)丙烯酸反應而獲得。

【0025】 作為上述其他(甲基)丙烯酸化合物，較佳為環氧(甲基)丙烯酸酯。又，就更加容易將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、

及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍之觀點而言，上述其他(甲基)丙烯酸化合物較佳為於1分子中具有2個以上之(甲基)丙烯醯基之多官能(甲基)丙烯酸化合物。又，就上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度之觀點而言，較佳為不含有於1分子中具有1個(甲基)丙烯醯基之單官能(甲基)丙烯酸化合物。

【0026】 作為上述環氧(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉藉由依據常規方法於鹼性觸媒之存在下使環氧化合物與(甲基)丙烯酸反應而獲得者等。

【0027】 作為用於合成上述環氧(甲基)丙烯酸酯之原料之環氧化合物，可列舉與上述之其他環氧化合物相同者。

【0028】 上述硬化性樹脂可單獨地使用，亦可組合2種以上使用。

【0029】 本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為將硬化性樹脂中之(甲基)丙烯醯基與環氧基之合計中之(甲基)丙烯醯基之含有比率設為50莫耳%以上95莫耳%以下。

【0030】 本發明之液晶顯示元件用密封劑含有聚合起始劑及/或熱硬化劑。

作為上述聚合起始劑，例如可列舉：藉由光照射產生自由基之光自由基聚合起始劑、或藉由加熱產生自由基之熱自由基聚合起始劑等。

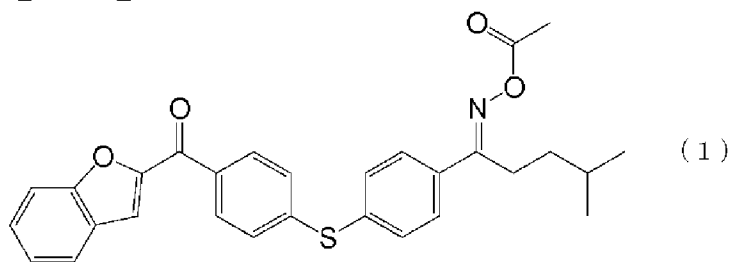
【0031】 作為上述光自由基聚合起始劑，就反應性之觀點而言，較佳為含有肟酯(oxime ester)化合物及9-氧硫吡啶(thioxanthone)化合物之至少任一者。

再者，於本說明書中，上述「9-氧硫吡啶化合物」係指具有9-氧硫吡啶基(thioxanthonyl group)之化合物，上述「9-氧硫吡啶基」係指9-側氧-9H-硫吡啶-基。

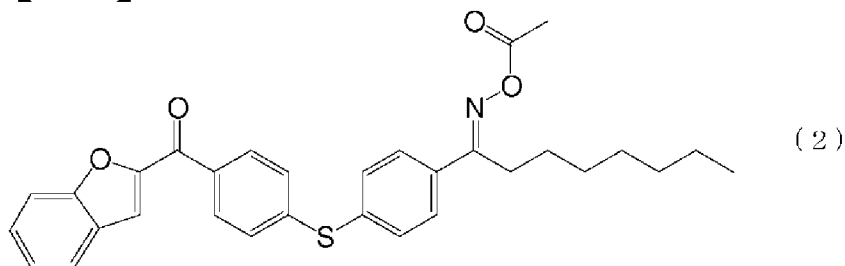
【0032】 作為上述肟酯化合物，例如可列舉：1-(4-(苯硫基)苯基)-1,2-辛二酮2-(O-苯甲醯肟)、O-乙醯基-1-(6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基-9H-吡啶-3-基)乙酮

脞、下述式(1)所表示之化合物、下述式(2)所表示之化合物等。

【0033】



【0034】

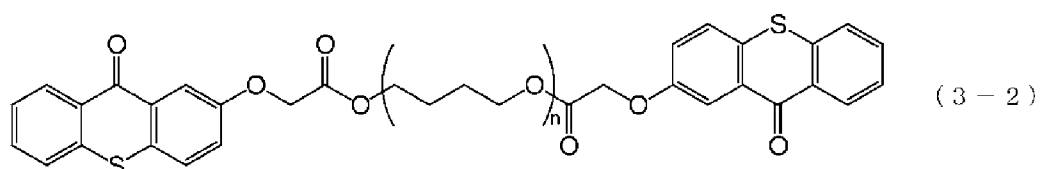
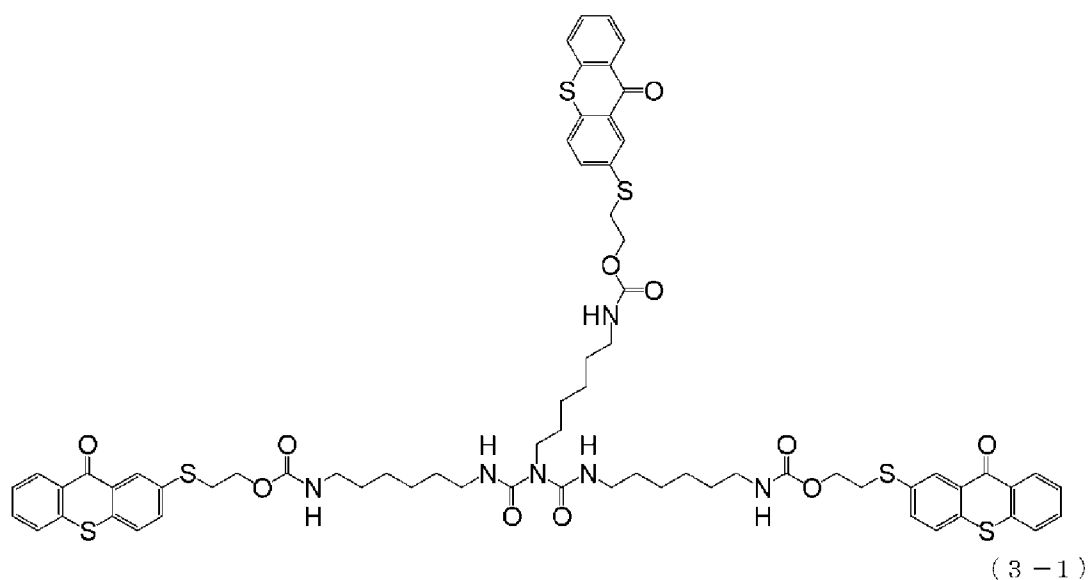


【0035】 上述式(1)、上述式(2)中之芳香環中之氫原子亦可經取代基取代。作為該取代基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基等。

【0036】 上述9-氧硫吡啶化合物較佳為於主鏈之末端具有9-氧硫吡啶基。又，上述9-氧硫吡啶化合物較佳為於1分子中具有3個以上之9-氧硫吡啶基。藉由上述9-氧硫吡啶化合物於1分子中具有3個以上之9-氧硫吡啶基，從而使得所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為對於長波長之光之深部硬化性更加優異者。

【0037】 作為上述9-氧硫吡啶化合物，具體而言，較佳為下述式(3-1)所表示之化合物及下述式(3-2)所表示之化合物之至少任一者。

【0038】



【0039】 式(3-2)中， n 為1~10(平均值)。

【0040】 上述式(3-1)、上述式(3-2)中之芳香環中之氫原子亦可經取代基取代。作為該取代基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基等。

【0041】 作為上述脲酯化合物及上述9-氧硫吡嗪化合物以外之其他光自由基聚合起始劑，例如可列舉：二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、醯基氧化膦化合物、二茂鈦化合物、安息香醚化合物等。

【0042】 作為上述其他光自由基聚合起始劑，具體而言，例如可列舉：1-羥基環己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-1-丁酮、2-(二甲基胺基)-2-((4-甲基苯基)甲基)-1-(4-(4-咪啉基)苯基)-1-丁酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、2-甲基-1-(4-甲基噻吩基)-2-咪啉基丙烷-1-酮(2-methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholino propan-1-one)、1-(4-(2-羥基乙氧基)-苯基)-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚等。

【0043】 上述光自由基聚合起始劑可單獨地使用，亦可組合2種以上使用。

【0044】 作為上述熱自由基聚合起始劑，例如可列舉由偶氮化合物或有機過氧化物等構成者。其中，就抑制液晶污染之觀點而言，較佳為由偶氮化合物構成之起始劑（以下，亦稱為「偶氮起始劑」），更佳為由高分子偶氮化合物構成之起始劑（以下，亦稱為「高分子偶氮起始劑」）。

再者，於本說明書中，上述所謂「高分子偶氮化合物」係指具有偶氮基，且藉由熱生成可使(甲基)丙烯酸酯基硬化之自由基之數量平均分子量為300以上之化合物。

【0045】 上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量之較佳之下限為1000，較佳之上限為30萬。藉由上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量為該範圍，從而可防止對液晶造成不良影響，且容易與硬化性樹脂混合。上述高分子偶氮化合物之數量平均分子量之更佳之下限為5000，更佳之上限為10萬，進而較佳之下限為1萬，進而較佳之上限為9萬。

再者，於本說明書中，上述數量平均分子量係利用凝膠滲透層析法（GPC）使用四氫呋喃作為溶劑進行測定，根據聚苯乙烯換算求出之值。作為利用GPC測定根據聚苯乙烯換算之數量平均分子量時所使用之管柱，例如可列舉：Shodex LF-804（昭和電工公司製造）等。

【0046】 作為上述高分子偶氮化合物，例如可列舉具有「聚環氧烷或聚二甲基矽氧烷等單元經由偶氮基而複數個鍵結之結構」者。

作為具有聚環氧烷等單元經由上述偶氮基而複數個鍵結之結構之高分子偶氮化合物，較佳為具有聚環氧乙烷結構者。

作為上述高分子偶氮化合物，具體而言，例如可列舉：4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)與聚伸烷基二醇之縮聚物、或4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)與具有封端胺基之聚二甲基矽氧烷之縮聚物等。

作為上述高分子偶氮起始劑之市售品，例如可列舉：VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001（均為FUJIFILM WAKO PURE CHEMICAL公司製造）等。

又，作為非高分子之偶氮起始劑，例如可列舉：V-65、V-501（均為FUJIFILM WAKO PURE CHEMICAL公司製造）等。

【0047】 作為上述有機過氧化物，例如可列舉：酮過氧化物、過氧縮酮、氫過氧化物、二烷基過氧化物、過氧酯、二醯基過氧化物、過氧化二碳酸酯等。

【0048】 上述熱自由基聚合起始劑可單獨地使用，亦可組合2種以上使用。

【0049】 上述聚合起始劑之含量相對於上述硬化性樹脂100重量份，較佳之下限為0.01重量份，較佳之上限為10重量份。藉由上述聚合起始劑之含量為該範圍，從而使得所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為抑制液晶污染，且保存穩定性或硬化性更加優異者。上述聚合起始劑之含量之更佳之下限為0.1重量份，更佳之上限為5重量份。

【0050】 上述熱硬化劑較佳為含有胺加成化合物。藉由使用上述胺加成化合物作為上述熱硬化劑，從而使得所獲得之液晶顯示元件用密封劑成為可兼具於低溫之熱硬化性與保存穩定性，且低液晶污染性更加優異者。

【0051】 作為上述胺加成化合物，例如可列舉藉由使咪唑化合物或一至三級胺等胺系化合物與環氧化合物等反應而獲得之加成體等。

【0052】 作為上述胺加成化合物之市售品，例如可列舉：Ajinomoto Fine-Techno公司製造之胺加成化合物、四國化成工業公司製造之胺加成化合物、三菱化學公司製造之胺加成化合物、ADEKA公司製造之胺加成化合物、T&K TOKA公司製造之胺加成化合物等。

作為上述Ajinomoto Fine-Techno公司製造之胺加成化合物，例如可列舉：Amicure PN-23、Amicure PN-23J、Amicure PN-H、Amicure PN-31、Amicure

PN-31J、Amicure PN-40、Amicure PN-40J、Amicure PN-50、Amicure PN-F、Amicure MY-24、Amicure MY-H等。

作為上述四國化成工業公司製造之胺加成化合物，例如可列舉P-0505等。

作為上述三菱化學公司製造之胺加成化合物，例如可列舉P-200等。

作為上述ADEKA公司製造之胺加成化合物，例如可列舉：ADEKA HARDENER EH-5001P、ADEKA HARDENER EH-5057PK、ADEKA HARDENER EH-5030S、ADEKA HARDENER EH-5011S等。

作為上述T&K TOKA公司製造之胺加成化合物，例如可列舉：Fujicure-FXR-1036、Fujicure-FXR-1020、Fujicure-FXR-1081等。

【0053】 作為上述胺加成化合物以外之其他熱硬化劑，例如可列舉：有機酸醯肼、多酚系化合物、酸酐等。其中，較好地使用有機酸醯肼。

【0054】 作為上述有機酸醯肼，例如可列舉：1,3-雙(肼基羰乙基)-5-異丙基乙內醯脲、癸二酸二醯肼、間苯二甲酸二醯肼、己二酸二醯肼、丙二酸二醯肼等。

作為上述有機酸醯肼之市售品，例如可列舉：Otsuka Chemical公司製造之有機酸醯肼、Japan Finechem公司製造之有機酸醯肼、Ajinomoto Fine-Techno公司製造之有機酸醯肼等。

作為上述Otsuka Chemical公司製造之有機酸醯肼，例如可列舉：SDH、ADH等。

作為上述Japan Finechem公司製造之有機酸醯肼，例如可列舉：MDH等。

作為上述Ajinomoto Fine-Techno公司製造之有機酸醯肼，例如可列舉：Amicure VDH、Amicure VDH-J、Amicure UDH等。

【0055】 上述熱硬化劑可單獨地使用，亦可組合2種以上使用。

【0056】 上述熱硬化劑之含量相對於上述硬化性樹脂100重量份，較佳之

下限為1重量份，較佳之上限為50重量份。藉由上述熱硬化劑之含量為該範圍，從而可於不使所獲得之液晶顯示元件用密封劑之塗佈性等變差之情況下使熱硬化性更加優異。上述熱硬化劑之含量之更佳之上限為30重量份。

【0057】 本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為以提高黏度、藉由應力分散效應而進一步提高接著性、改善線膨脹率、提高硬化物之耐濕性等為目的，含有填充劑。又，藉由含有上述填充劑，從而更加容易將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。

【0058】 作為上述填充劑，可使用無機填充劑或有機填充劑。

作為上述無機填充劑，例如可列舉：矽石、滑石、玻璃珠、石棉、石膏、矽藻土、膨潤石、膨潤土、蒙脫石、絹雲母、活性白土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鐵、氧化鎂、氧化錫、氧化鈦、碳酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氮化鋁、氮化矽、硫酸鋇、矽酸鈣等。

作為上述有機填充劑，例如可列舉：聚酯微粒子、聚胺酯（polyurethane）微粒子、乙烯系聚合物微粒子、丙烯酸聚合物微粒子等。

上述填充劑可單獨地使用，亦可組合2種以上使用。

【0059】 上述填充劑之含量相對於上述硬化性樹脂100重量份，較佳之下限為10重量份，較佳之上限為80重量份。藉由上述填充劑之含量為該範圍，從而使得於不使塗佈性等變差之情況下改善接著性等效果更加優異，且更加容易將上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度、及上述硬化物於25°C之儲存彈性模數設為上述範圍。上述填充劑之含量之更佳之下限為30重量份，更佳之上限為60重量份。

【0060】 本發明之液晶顯示元件用密封劑較佳為含有矽烷偶合劑。上述矽烷偶合劑主要具有作為用於使密封劑與基板等良好地接著之接著助劑之作用。

【0061】 作為上述矽烷偶合劑，例如可較好地使用3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷等。該等矽烷偶合劑之提高與基板等之接著性之效果優異，藉由與硬化性樹脂化學鍵結而可抑制硬化性樹脂流出至液晶中。

上述矽烷偶合劑可單獨地使用，亦可組合2種以上使用。

【0062】 本發明之液晶顯示元件用密封劑100重量份中之上述矽烷偶合劑之含量之較佳之下限為0.1重量份，較佳之上限為10重量份。藉由上述矽烷偶合劑之含量為該範圍，從而抑制液晶污染之發生，且提高接著性之效果更加優異。上述矽烷偶合劑之含量之更佳之下限為0.3重量份，更佳之上限為5重量份。

【0063】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可含有遮光劑。藉由含有上述遮光劑，從而使得本發明之液晶顯示元件用密封劑可較好地用作遮光密封劑。

【0064】 作為上述遮光劑，例如可列舉：氧化鐵、鈦黑、苯胺黑、花青黑、富勒烯、碳黑、樹脂被覆型碳黑等。其中，較佳為鈦黑。

【0065】 上述鈦黑係相較於對於波長300 nm以上800 nm以下之光之平均透過率，對於紫外線區域附近、尤其是波長370 nm以上450 nm以下之光之透過率更高之物質。即，上述鈦黑係具有如下性質之遮光劑：藉由充分地遮斷可見光區域之波長之光而對本發明之液晶顯示元件用密封劑賦予遮光性，另一方面使紫外線區域附近之波長之光透過。因此，使用能夠藉由上述鈦黑之透過率更高之波長（370 nm以上450 nm以下）之光使得反應開始者作為上述光自由基聚合起始劑，藉此可進一步增強本發明之液晶顯示元件用密封劑之光硬化性。又，作為本發明之液晶顯示元件用密封劑所含有之遮光劑，較佳為高絕緣性之物質，鈦黑亦可較好地作為高絕緣性之遮光劑。

上述鈦黑之每1 μm 之光學濃度（OD值）較佳為3以上，更佳為4以上。上述鈦黑之遮光性越高越好，上述鈦黑之OD值之較佳之上限無特別限制，通常為5

以下。

【0066】 上述鈦黑雖即便未經表面處理亦發揮充分之效果，但亦可使用經表面處理之鈦黑，如表面經偶合劑等有機成分處理者、或經氧化矽、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋁、氧化鋯、氧化鎂等無機成分被覆者等。其中，就可更進一步提高絕緣性之觀點而言，較佳為經有機成分處理者。

又，使用含有上述鈦黑作為遮光劑之本發明之液晶顯示元件用密封劑所製造之液晶顯示元件由於具有充分之遮光性，故而可實現不會發生漏光而具有高對比度、具有優異之影像顯示品質之液晶顯示元件。

【0067】 作為上述鈦黑之市售品，例如可列舉：三菱綜合材料公司製造之鈦黑、AKO KASEI公司製造之鈦黑等。

作為上述三菱綜合材料公司製造之鈦黑，例如可列舉：12S、13M、13M-C、13R-N、14M-C等。

作為上述AKO KASEI公司製造之鈦黑，例如可列舉：Tilack D等。

【0068】 上述鈦黑之比表面積之較佳之下限為 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ，較佳之上限為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳之下限為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳之上限為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

又，上述鈦黑之體積電阻之較佳之下限為 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ ，較佳之上限為 $3 \Omega \cdot \text{cm}$ ，更佳之下限為 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ ，更佳之上限為 $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

【0069】 關於上述遮光劑之一次粒徑，只要為液晶顯示元件之基板間之距離以下，則無特別限定，較佳之下限為 1 nm ，較佳之上限為 5000 nm 。藉由上述遮光劑之一次粒徑為該範圍，從而可於不使所獲得之液晶顯示元件用密封劑之塗佈性等變差之情況下使遮光性更加優異。上述遮光劑之一次粒徑之更佳之下限為 5 nm ，更佳之上限為 200 nm ，進而較佳之下限為 10 nm ，進而較佳之上限為 100 nm 。

再者，上述遮光劑之一次粒徑可使用NICOMP 380ZLS (PARTICLE SIZING

SYSTEMS公司製造)，使上述遮光劑分散於溶劑（水、有機溶劑等）中而測定。

【0070】 本發明之液晶顯示元件用密封劑100重量份中之上述遮光劑之含量之較佳之下限為5重量份，較佳之上限為80重量份。藉由上述遮光劑之含量為該範圍，從而可於不使所獲得之液晶顯示元件用密封劑之接著性、硬化後之強度、及繪圖性降低之情況下，進一步發揮提高遮光性之效果。上述遮光劑之含量之更佳之下限為10重量份，更佳之上限為70重量份，進而較佳之下限為30重量份，進而較佳之上限為60重量份。

【0071】 本發明之液晶顯示元件用密封劑亦可視需要進而含有應力緩和劑、反應性稀釋劑、觸變劑、間隔物、硬化促進劑、消泡劑、調平劑、聚合抑制劑等添加劑。

【0072】 作為製造本發明之液晶顯示元件用密封劑之方法，例如可列舉以下方法等：使用勻相分散機、均質攪拌機、萬能攪拌機、行星式混合機、捏合機、三輥研磨機等混合機，將硬化性樹脂、聚合起始劑及/或熱硬化劑、及視需要所添加之矽烷偶合劑等添加劑進行混合。

【0073】 藉由向本發明之液晶顯示元件用密封劑中摻合導電性微粒子，從而可製造上下導通材料。此種含有本發明之液晶顯示元件用密封劑與導電性微粒子之上下導通材料亦為本發明之一。

【0074】 作為上述導電性微粒子，可使用金屬球、於樹脂微粒子之表面形成有導電金屬層者等。其中，於樹脂微粒子之表面形成有導電金屬層者藉由樹脂微粒子之優異之彈性而能夠於不損傷透明基板等之情況下實現導電連接，因此較佳。

【0075】 使用本發明之液晶顯示元件用密封劑或本發明之上下導通材料而成之液晶顯示元件亦為本發明之一。

【0076】 本發明之液晶顯示元件用密封劑可較好地用於利用液晶滴下法

之液晶顯示元件之製造。作為利用液晶滴下法製造本發明之液晶顯示元件之方法，例如可列舉以下方法等。

首先，進行以下步驟：藉由網版印刷、滴塗塗佈等於基板上塗佈本發明之液晶顯示元件用密封劑，形成框狀之密封圖案。繼而，進行以下步驟：於本發明之液晶顯示元件用密封劑等未硬化之狀態下，將液晶之微滴滴下塗佈於密封圖案之框內整個面，其後立即使另一基板重合。其後，進行對密封圖案部分照射紫外線等光使密封劑暫時硬化之步驟、及對暫時硬化之密封劑進行加熱使其正式硬化之步驟，藉由以上方法可獲得液晶顯示元件。

發明之效果

【0077】 根據本發明，可提供一種即便於異型加工時亦可維持優異之接著性之液晶顯示元件用密封劑。又，根據本發明，可提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0078】 以下，揭示實施例對本發明進而詳細地進行說明，但本發明並非僅限定於該等實施例。

【0079】 （實施例1~8、比較例1~4）

依據表1中所記載之摻合比，使用行星式攪拌機（Thinky公司製造，「去泡攪拌太郎」）將各材料混合，其後進而使用三輥研磨機進行混合，藉此製備實施例1~8及比較例1~4之液晶顯示元件用密封劑。

於長度45 mm、寬度25 mm、厚度0.7 mm之2片聚醯亞胺基板之一基板上以

接著時之直徑為3 mm之方式點塗所獲得之液晶顯示元件用密封劑。使另一聚醯亞胺基板以於長邊方向上錯開10 mm之方式經由密封劑重合於點塗有密封劑之聚醯亞胺基板。其後，使用金屬鹵化物燈等照射 100 mW/cm^2 之紫外線（波長365 nm）30秒鐘後，於 120°C 加熱1小時，而使密封劑硬化，獲得試片。對所獲得之試片，使用自動立體測圖儀AGX（島津製作所製造），藉由依據JIS K 6852之常態試驗，測定於 25°C 之壓縮剪切接著強度。將結果示於表1。

又，對所獲得之各液晶顯示元件用密封劑，使用金屬鹵化物燈照射 100 mW/cm^2 之紫外線（波長365 nm）30秒鐘後，於 120°C 加熱1小時，而獲得硬化物。對所獲得之硬化物，使用動態黏彈性測定裝置，以試片寬度5 mm、厚度0.35 mm、抓持寬度25 mm、升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 、頻率10 Hz之條件測定儲存彈性模數。又，求出損耗正切（ $\tan\delta$ ）之極大值之溫度作為玻璃轉移溫度。使用DVA-200（IT計測制御公司製造）作為上述動態黏彈性測定裝置。將儲存彈性模數及玻璃轉移溫度之測定結果示於表1。

【0080】 <評價>

對實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑進行以下之評價。將結果示於表1。

【0081】 （異型加工時之接著性）

使間隔物微粒子（積水化學工業公司製造，「Micropearl SI-H050」）1重量份分散於實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑100重量份。繼而，將分散有間隔物微粒子之密封劑滴塗塗佈於2片附有經過摩擦處理之配向膜及透明電極之基板（長度75 mm、寬度75 mm、厚度0.7 mm）之一基板上。密封劑之塗佈形狀為與於長度45 mm、寬度55 mm之範圍之上部具有長度5 mm、寬度10 mm之邊緣部分之液晶顯示元件之顯示區域對應的線寬0.7 mm之框狀。繼而，將液晶（Chisso公司製造，「JC-5004LA」）之微滴滴下塗佈於密封劑之框內整個面，

其後立即使另一基板貼合，使用金屬鹵化物燈對密封劑部分照射 100 mW/cm^2 之紫外線（波長 365 nm ）30秒鐘後，於 120°C 加熱1小時，藉此獲得液晶顯示元件。關於實施例及比較例中所獲得之各液晶顯示元件用密封劑，分別各製作10單元液晶顯示元件。

對所獲得之各液晶顯示元件，進行使用微型研磨機對密封周邊及邊緣部分進行加工直至距密封邊界 1 mm 為止之研磨試驗。研磨試驗後，將全部單元均未發生因剝落或破裂而造成之液晶漏液之情形設為「◎」、將1單元以上且未達4單元之液晶顯示元件發生液晶漏液之情形設為「○」、將4單元以上且未達7單元之液晶顯示元件發生液晶漏液之情形設為「△」、將7單元以上之液晶顯示元件發生液晶漏液之情形設為「×」，以此評價接著性。

【0082】

[表1]

				實施例								比較例				
				1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	
組成 (重量 份)	硬化 性樹 脂	具有柔軟 骨架之硬 化性樹脂	己內酯改質雙酚A型環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX公司製造, 「EBECRYL3708」)	70.0	50.0	35.0	70.0	50.0	50.0	50.0	-	15.0	-	-	50.0	
			NBR改質雙酚A型環氧樹脂 (ADEKA公司製造,「EPR-4030」)	-	-	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-
			CTBN改質環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX公司製造, 「KRM8342」)	-	-	-	-	-	-	-	50.0	-	-	-	-	-
			環氧乙烷改質雙酚A型環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX公司製造, 「KRM9312」)	15.0	35.0	50.0	15.0	35.0	35.0	35.0	35.0	70.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	其他	雙酚A型環氧丙烯酸酯 (DAICEL-ALLNEX公司製造, 「EBECRYL3700」)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	-	-	
		雙酚A型環氧樹脂 (DIC公司製造,「EPICLON EXA-850CRP」)	15.0	15.0	15.0	-	15.0	-	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
		部分丙烯酸改質聯苯醚型環氧樹脂 (DAICEL-ALLNEX公司製造, 「KRM8030」)	-	-	-	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯 (共榮社化學公司製造,「環氧酯 M-600A」)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	-	-	-	
	光自由基聚合 起始劑	1-(4-(苯硫基)苯基)-1,2-辛二酮2-(O-苯 甲醯肟) (BASF公司製造,「IRGACURE OXE01」)	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
		式(2-1)所表示之化合物	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
	熱硬化劑	癸二酸二醯肟 (Otsuka Chemical公司製造,「SDH」)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
		胺加成化合物 (ADEKA公司製造,「EH-5057PK」)	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	
填充劑	矽石 (Admatechs公司製造,「Admafine SO-C2」)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	80.0		
矽烷偶合劑	3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷 (Chisso公司製造,「Sila-Ace S510」)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
硬化物於25°C之儲存彈性模數(GPa)				1.3	1.7	2.2	1.8	2.2	1.6	2.1	1.1	3.0	1.7	3.7	4.5	
硬化物之玻璃轉移溫度(°C)				40	48	56	52	55	47	51	42	89	47	107	45	
硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪斷接著強度(kgf/cm ²)				38	50	43	36	44	52	37	38	24	24	21	32	
評價	異型加工時之接著性			○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	

產業上之可利用性

【0083】 根據本發明,可提供一種即便於異型加工時亦可維持優異之接著

性之液晶顯示元件用密封劑。又，根據本發明，可提供一種使用該液晶顯示元件用密封劑而成之上下導通材料及液晶顯示元件。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種液晶顯示元件用密封劑，其含有硬化性樹脂與聚合起始劑及/或熱硬化劑，其特徵在於：

上述硬化性樹脂含有：具有聚合性官能基與環狀內酯之開環結構之化合物及/或具有聚合性官能基與橡膠結構之化合物、以及具有聚合性官能基與環氧烷結構之化合物，且不含於1分子中具有1個(甲基)丙烯醯基之單官能(甲基)丙烯酸化合物，

上述液晶顯示元件用密封劑含有填充劑，上述填充劑之含量相對於上述硬化性樹脂100重量份為10重量份以上且60重量份以下，

藉由依據JIS K 6852之常態試驗測得之硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度為37 kgf/cm²以上，且硬化物於25°C之儲存彈性模數為2.5 GPa以下。

【第2項】如請求項1所述之液晶顯示元件用密封劑，其中，上述硬化物於25°C之對於聚醯亞胺之壓縮剪切接著強度為37 kgf/cm²以上，且上述硬化物於25°C之儲存彈性模數為2.0 GPa以下。

【第3項】如請求項1或2所述之液晶顯示元件用密封劑，其含有上述聚合起始劑，該聚合起始劑含有脲酯化合物及9-氧硫吡啶化合物之至少任一者。

【第4項】如請求項1或2所述之液晶顯示元件用密封劑，其含有上述熱硬化劑，該熱硬化劑含有胺加成化合物。

【第5項】一種上下導通材料，其含有請求項1、2、3或4所述之液晶顯示元件用密封劑與導電性微粒子。

【第6項】一種液晶顯示元件，其使用請求項1、2、3或4所述之液晶顯示元件用密封劑或請求項5所述之上下導通材料而成。