



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101501560 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200780029170. 0

(22) 申请日 2007. 08. 02

(30) 优先权数据

213939/2006 2006. 08. 04 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/065201 2007. 08. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02008/016122 JA 2008. 02. 07

(73) 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 种市大树 宫胁孝久

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 雒纯丹

(51) Int. Cl.

G02F 1/1339 (2006. 01)

C08G 59/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1682149 A, 2005. 10. 12,

JP 2004061925 A, 2004. 02. 26,

CN 1703458 A, 2005. 11. 30,

W0 2006016507 A1, 2006. 02. 16,

CN 1682149 A, 2005. 10. 12,

JP 2002088228 A, 2002. 03. 27,

W0 2006016507 A1, 2006. 02. 16,

W0 2004039885 A1, 2004. 05. 13,

审查员 李慧

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法及液晶显示面板

(57) 摘要

本发明涉及一种能够应用于液晶显示面板的液晶密封剂。本发明的液晶密封剂包含：(1) 环氧树脂；胺系热潜在性固化剂；(2) 熔点为 150℃ 以下的从二酰肼系、咪唑改性系、胺加合物系和聚氨基脲系热潜在性固化剂组成的组中选出的 1 种以上的热潜在性固化剂；和 (3) 熔点为 180℃ 以上的从二酰肼系、咪唑改性系和肼系热潜在性固化剂组成的组中选出的 1 种以上的热潜在性固化剂。该液晶密封剂的固化速度快，并且耐湿性高。另外，由于在包括室温的低温区域的反应性低，因此能够保持粘度稳定性高，因而可使用时间长。所以，如果使用这样的液晶密封剂制造液晶显示面板，则可以在保持生产性高的同时制造高品质的液晶显示面板。

1. 一种液晶密封剂,其包含:(1)环氧树脂,(2)熔点为150℃以下的第1热潜在性固化剂,(3)熔点为180℃以上的第2热潜在性固化剂,由(6)(甲基)丙烯酸酯单体或(甲基)丙烯酸酯低聚物、(a)1分子内兼有(甲基)丙烯酰基和环氧基的化合物、以及(b)(甲基)丙烯酸酯的聚合物分散于环氧树脂中得到的化合物组成的组中选出的至少1种化合物,和(8)光自由基聚合引发剂,

所述(2)成分为从二酰肼系、咪唑系、胺加合物系、聚胺系和聚氨基脲系热潜在性固化剂组成的组中选出的1种以上的热潜在性固化剂,

所述(3)成分为从二酰肼系、咪唑系和肼系热潜在性固化剂组成的组中选出的1种以上的热潜在性固化剂,

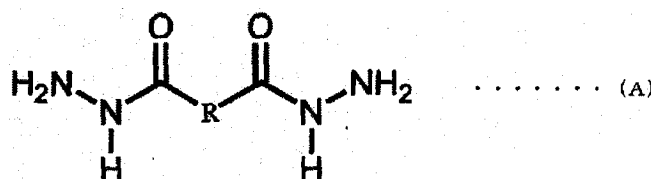
所述(2)成分的配合质量设定为W1,所述(3)成分的配合质量设定为W2时, $0.2 \leq W2/(W1+W2) \leq 0.8$ 。

2. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,所述(2)成分为从二酰肼系、咪唑系、胺加合物系和聚胺系热潜在性固化剂组成的组中选出的1种以上的热潜在性固化剂。

3. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分和(3)成分是二酰肼系热潜在性固化剂。

4. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(3)成分相对于25℃的水100ml的溶解度为5g以下。

5. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(3)成分为下述通式(A)所示的化合物,



其中,通式(A)中的R表示碳原子数8以上的亚烷基。

6. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述液晶密封剂为均匀混合了所述(1)~(3)成分、由(6)成分和(a)成分以及(b)成分组成的组中选出的至少1种化合物、和(8)成分的一液型。

7. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分和(3)成分的总配合量相对于所述液晶密封剂100质量份为1~25质量份。

8. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分的配合质量设定为W1,所述(3)成分的配合质量设定为W2时, $0.2 < W2/(W1+W2) \leq 0.8$ 。

9. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分和(3)成分的活性氢当量的合计相对于所述(1)成分的环氧当量为0.3~3.0。

10. 一种液晶显示面板的制造方法,其通过液晶密封剂贴合对向的2片基板来制造,其包括下述工序:

准备基板的工序,所述基板具有通过权利要求1记载的液晶密封剂按照包围像素排列区域的方式形成的设计有液晶的注入口的框状的显示区域;

通过所述液晶密封剂将2片基板重合后,进行加热压固将基板彼此贴合,从而在所述2

片基板之间形成液晶槽的工序；

将液晶从所述注入口注入到所述液晶槽内的工序；

通过封闭用密封剂将注入有所述液晶的液晶槽的注入口封闭的工序。

11. 一种液晶显示面板的制造方法,其通过液晶密封剂贴合对向的 2 片基板来制造,其包括下述工序：

准备基板的工序,所述基板具有通过权利要求 1 记载的液晶密封剂按照包围像素排列区域的方式形成的框状的显示区域；

在未固化状态的所述显示区域内或另一基板上滴下液晶的工序；

在减压下使滴下有所述液晶的基板和另一基板重合的工序；

通过加热使位于所述重合的 2 片基板之间的所述液晶密封剂固化的工序。

12. 一种权利要求 10 或 11 记载的液晶显示面板的制造方法得到的液晶显示面板。

液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法及液晶显示面板

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法及液晶显示面板。

背景技术

[0002] 近年来,作为以移动电话为代表的各种电子设备的显示面板,液晶显示面板由于薄型、轻量、低耗电等优点而被广泛使用。所谓液晶显示面板是,具有在通过液晶密封剂贴合的 2 片基板间封入液晶的结构,通过对液晶施加电压来控制液晶的取向,调节透过的光的调制(modulation),从而来显示图像的装置。

[0003] 液晶显示面板主要通过液晶注入方式或液晶滴下方式来制造。所谓液晶注入方式是,首先,通过分散器或丝网印刷将液晶密封剂涂布于 2 片基板中的任一片上,通过预固化处理(预干燥)使液晶密封剂干燥。此时,事先在框的一部分设计作为液晶注入入口的部位。接着,将 2 片基板对向重合,然后通过加热压固使基板彼此贴合。然后,在真空中,将液晶从液晶注入入口注入到空的槽(cell)内后,通过液晶密封剂等将液晶注入入口封闭,从而制造成在基板之间封入有液晶的液晶显示面板。

[0004] 另外的所谓液晶滴下方式包括以下工序。首先,将液晶密封剂涂布于构成液晶显示面板的 2 片基板中的任一片上,形成填充液晶的框状的显示区域。这里,涂布液晶密封剂的方法没有特别限定,通常,使用与上述的液晶注入方式相同的方法。接着,在形成的框内或在另一片基板上滴下适量的液晶,在液晶密封剂未固化的状态下,在高真空中使 2 片基板重合。然后,通过使重合的 2 片基板恢复为大气压等来使基板彼此贴合,之后,通过使液晶密封剂固化,从而制造成在基板间封入有液晶的液晶显示面板。在这样的液晶滴下方式中,通常通过向重合的基板彼此之间照射紫外线等来使液晶密封剂预固化后,利用加热进行后固化。

[0005] 所述的液晶注入方式,为了向槽内注入液晶,需要很长时间,并且,为了使液晶密封剂固化,需要在 120 ~ 150℃ 的温度范围内加热处理数小时,由于这些理由,生产性低被视为问题。在这方面,如果是液晶滴下方式的话,则由于与液晶注入方式相比可以在短时间内封入液晶,因此生产性提高。因此,最近,作为液晶显示面板的制造方法,液晶滴下方式逐渐成为主流。

[0006] 然而,作为在液晶显示面板中所用的液晶密封剂,提出了以环氧树脂为主成分的热固化性液晶密封剂的方案(以下,简称为热固化性密封剂)(例如参照专利文献 1)。但是,这样的热固化性密封剂,用于液晶显示面板的制造时,由于热引起粘度变低等原因,密封的配置容易偏移,并且固化速度慢被视为问题。

[0007] 将固化速度慢的液晶密封剂用于液晶滴下方式时,单体等成分慢慢地从未固化状态的液晶密封剂中溶出或者渗出到液晶内。这样单体等成分溶出到液晶内等的液晶显示面板,即使施加电压也难以控制液晶的取向,因此存在液晶的显示性低,以及色彩不匀等问题。所以,从液晶显示面板的生产性的提高或高品质化的观点考虑,期待提出固化速度快的

液晶密封剂的方案。

[0008] 因而,作为固化速度快的液晶密封剂,提出并用了通过紫外线照射而固化的光固化性成分和通过加热而固化的热固化性成分的液晶密封剂的方案(例如参照专利文献 2、3)。另外,专利文献 1~3 中提出的液晶密封剂方案中,使用了作为热潜在性固化剂的熔点为 120℃的 1,3-双(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(熔点 120℃)。这样的热潜在性固化剂,在通常的固化温度即 120~150℃就快速熔融,呈高反应性,因此期待固化速度的提高。

[0009] 专利文献 1:日本特开 2004-123909 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特开 2001-133794 号公报

[0011] 专利文献 3:日本特开 2002-214626 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 但是,低熔点的热潜在性固化剂因为水溶性比较高,所以使用这样的热潜在性固化剂的液晶密封剂,耐湿性被视为问题。如果将这样可能存在耐湿性问题的液晶密封剂用于液晶显示面板的话,则存在固化后的液晶密封剂的粘接强度变低,液晶显示面板的显示性变差的情况。

[0014] 另外,在液晶显示面板的制造领域中,重视液晶密封剂的可使用时间的长度。所谓可使用时间,是指可以适宜地使用液晶密封剂的时间。所谓可以适宜地使用液晶密封剂,是指容易将液晶密封剂向基板上涂布,能够涂布等。液晶密封剂的可使用时间,随着液晶密封剂的粘度上升而变短。其理由是,如果液晶密封剂的粘度变高,则变得难以涂布在基板上,并且需要更换在分散器等装置中使用的液晶密封剂。所以,为了增长液晶密封剂的可使用时间,优选长时间粘度不变而稳定,即提高粘度稳定性。

[0015] 但是,如前所述的含有高反应性的热潜在性固化剂的液晶密封剂,因为即使在室温附近这样的低温区域内也容易进行固化反应,所以粘度上升。因而,存在液晶密封剂的粘度稳定性变低,可使用时间变短的情况。

[0016] 因此,鉴于上述课题,本发明的第 1 目的是提供固化速度快且耐湿性良好,进而能够长时间保持高粘度稳定性的液晶密封剂。另外,第 2 目的是提供液晶显示面板的制造方法,该方法通过使用具有如上所述的优异特性、可使用时间长的液晶密封剂,可以在保持生产性高的同时制造耐湿可靠性高的液晶显示面板。

[0017] 解决问题的手段

[0018] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过将熔点为 150℃以下的热潜在性固化剂和熔点为 180℃以上的热潜在性固化剂并用,可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0019] 即,利用本发明的液晶密封剂,可以解决上述问题。

[0020] 液晶密封剂,包含:(1)环氧树脂、(2)熔点为 150℃以下的第 1 热潜在性固化剂、和(3)熔点为 180℃以上的第 2 热潜在性固化剂,

[0021] 所述(2)成分为从二酰肼系、咪唑系、胺加合物系、聚胺系和聚氨基脲系热潜在性固化剂组成的组中选出的 1 种以上的热潜在性固化剂,

[0022] 所述(3)成分为从二酰肼系、咪唑系和肼系热潜在性固化剂组成的组中选出的 1

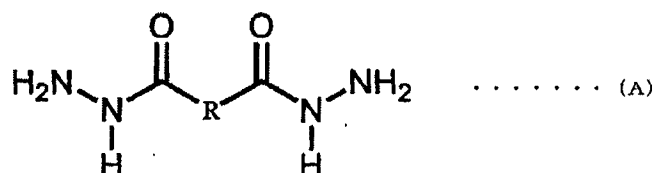
种以上的热潜在性固化剂。

[0023] 根据(1)记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分和(3)成分是二酰肼系热潜在性固化剂。

[0024] 根据(1)或(2)记载的液晶密封剂,其中,所述(3)成分相对于 25℃的水 100ml 的溶解度为 20g 以下。

[0025] 根据(1)~(3)中任一项记载的液晶密封剂,其中,所述(3)成分为下述通式(A)所示的化合物,

[0026]



[0027] 其中,通式(A)中的R表示碳原子数8以上的亚烷基。

[0028] 根据(1)~(4)中任一项记载的液晶密封剂,其中,所述液晶密封剂为均匀混合了所述(1)~(3)成分的一液型。

[0029] 根据(1)~(5)中任一项记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分和(3)成分的总配合量相对于所述液晶密封剂 100 质量份为 1~25 质量份。

[0030] 根据(1)~(6)中任一项记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分的配合质量设定为 W1,所述(3)成分的配合质量设定为 W2 时, $0.2 \leq W2/(W1+W2) \leq 0.8$ 。

[0031] 根据(1)~(7)中任一项记载的液晶密封剂,其中,所述(2)成分和(3)成分的活性氢当量的合计相对于所述(1)成分的环氧当量为 0.3~3.0。

[0032] 另外,利用本发明的液晶显示面板的制造方法以及由该方法得到的液晶显示面板,可以解决上述问题。

[0033] 液晶显示面板的制造方法,其通过液晶密封剂贴合对向的2片基板来制造,其包括以下工序:

[0034] 准备基板的工序,所述基板具有通过上述(1)~(8)记载的液晶密封剂按照包围像素排列区域的方式形成的,设计有液晶注入的框状的显示区域;

[0035] 通过所述液晶密封剂将2片基板重合后,进行加热压固将基板彼此贴合,从而在所述基板之间形成液晶槽的工序;

[0036] 将液晶从所述注入入口注入到所述液晶槽内的工序;

[0037] 通过封闭用密封剂将注入了所述液晶的液晶槽的注入入口封闭的工序。

[0038] 液晶显示面板的制造方法,其通过液晶密封剂贴合对向的2片基板来制造,其包括以下工序:

[0039] 准备基板的工序,所述基板具有通过上述(1)~(8)记载的液晶密封剂按照包围像素排列区域的方式形成的框状的显示区域;

[0040] 在未固化状态的前述显示区域内或另一基板上滴下液晶的工序;

[0041] 在减压下使滴下了所述液晶的基板和另一基板重合的工序;

[0042] 通过加热使位于所述重合的2片基板间的所述液晶密封剂固化的工序。

[0043] 通过上述(9)或(10)记载的液晶显示面板的制造方法得到的液晶显示面板。

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明,可以提供固化速度快且耐湿性良好,进而长时间保持高粘度稳定性的液晶密封剂。并且,可以提供液晶显示面板的制造方法,该方法通过使用具有如上所述的优异特性、可使用时间长的液晶密封剂,能够在保持生产性高的同时制造耐湿可靠性高的液晶显示面板。

具体实施方式

[0046] 接着,详细说明本发明。以下的说明中,使用“~”来规定数值范围,本发明的“~”包括边界值。例如,“10 ~ 100”意思是 10 以上且 100 以下。

[0047] 本发明的液晶密封剂包含 (1) 环氧树脂、(2) 熔点为 150℃ 以下的热潜在性固化剂和 (3) 熔点为 180℃ 以上的热潜在性固化剂。

[0048] (1) 环氧树脂

[0049] 本发明的环氧树脂是指分子内具有 1 个以上环氧基的化合物。作为用于本发明的液晶密封剂的优选的环氧树脂的例子,包括双酚 A、双酚 S、双酚 F、双酚 AD 等代表的芳香族二醇类,及用乙二醇、丙二醇、烷二醇将它们改性的二醇类与表氯醇的反应得到的芳香族多元缩水甘油醚化合物;由苯酚或甲酚与甲醛衍生的线型酚醛树脂、聚链烯基酚或其共聚物等代表的聚酚类与表氯醇的反应得到的线型酚醛型多元缩水甘油醚化合物;苯二甲基酚树脂的缩水甘油醚化合物类。

[0050] 其中,优选的环氧树脂的例子,包括甲酚线型酚醛型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、三酚乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂。另外,特别优选的环氧树脂的例子包括上述环氧树脂的丙烯酸橡胶改性环氧树脂。

[0051] 就本发明的液晶密封剂来说,这些环氧树脂可以单独使用,或者也可以组合多种来使用。

[0052] 另外,本发明所用的环氧树脂,优选其通过环球法测定的软化点温度为 40℃ 以上,且其重均分子量更优选为 1000 ~ 10000 的范围内。这样的环氧树脂对液晶的溶解性和扩散性低。因此,通过使用了这样的环氧树脂的液晶密封剂制造的液晶显示面板,显示性良好。环氧树脂的重均分子量,例如可以通过凝胶渗透色谱 (GPC) 以聚苯乙烯为标准测定。进而,作为环氧树脂,优选使用通过分子蒸馏法等高纯度化的除去杂质的环氧树脂。

[0053] 环氧树脂的配合量,相对于液晶密封剂 100 质量份,优选为 5 ~ 50 质量份,更优选为 10 ~ 30 质量份。这样的液晶密封剂,耐热性良好。但是,如果其配合量小于 5 质量份,则使液晶密封剂固化后的固化物的机械强度变低。另一方面,如果其配合量超过 50 质量份,则液晶密封剂的耐热性会降低。

[0054] [热潜在性固化剂]

[0055] 所谓热潜在性固化剂,是指在维持通常的液晶密封剂固化温度下的反应速度的状态下,即使与环氧树脂混合也可以将室温附近的低温区域的反应速度降为极低,另一方面,通过热或光表现出与环氧基的反应活性的固化剂。含有这样的热潜在性固化剂的液晶密封剂,由于涂布时、保存时的反应性低,因此粘度稳定性增高。

[0056] 本发明涉及的液晶密封剂并用熔点不同的 2 种热潜在性固化剂,即 (2) 熔点为

150℃以下的第1热潜在性固化剂和(3)熔点为180℃以上的第2热潜在性固化剂。通常,已知如果使液晶密封剂中含有热潜在性固化剂,则涂布时、保存时的液晶密封剂的粘度稳定性增高。但是,如果像本发明这样并用低熔点的第1热潜在性固化剂和室温附近的反应性低的高熔点的第2热潜在性固化剂的话,则可以将室温附近的反应性抑制为更低,因此粘度稳定性变得极高。

[0057] 热潜在性固化剂,通过与环氧基反应,或者通过促进环氧基彼此之间的聚合使环氧树脂固化。但是,并不是全部的热潜在性固化剂与环氧基反应,其一部分分散残留在固化物中。这里,在包含残留于固化物中的热潜在性固化剂的区域中,如果构成该区域的热潜在性固化剂是易吸水的物质,则固化物自身也变得容易吸水,耐湿性降低。

[0058] 与此相对,本发明的液晶密封剂为,以通常的液晶滴下方式所用的固化温度(120~150℃附近)加热该液晶密封剂的话,则低熔点的热潜在性固化剂供到反应中,另一方面,高熔点的热潜在性固化剂残留在固化物中,分散于母材中。这样的高熔点的热潜在性固化剂,具有刚性分子骨架,结晶性高。因此,使本发明的液晶密封剂固化而得到的固化物中,分散、残存有由高熔点的热潜在性固化剂构成的疏水性高的区域,因此固化物的耐湿性变得极高。

[0059] 另外,本发明的液晶密封剂作为一液型是有用的,且保存稳定性高。所谓一液型的液晶密封剂,是指在使用前的阶段,预先将环氧树脂等主成分和热潜在性固化剂这样的固化促进成分均匀混合的液晶密封剂。所谓保存稳定性高,是指即使将液晶密封剂在室温附近保存也几乎不发生固化反应。具体来说,优选为,将液晶密封剂在25℃保存5天时的粘度的上升率为保存前的液晶密封剂粘度的2倍以下。

[0060] (2) 熔点为150℃以下的热潜在性固化剂

[0061] 本发明中,作为第1热潜在性固化剂使用的所谓“熔点为150℃以下的热潜在性固化剂”,是指熔点为150℃以下的有热潜在固化性的化合物。

[0062] 这样的(2)成分的优选的例子,包括二酰肼系、咪唑系、胺加合物系、聚胺系和聚氨基脲系热潜在性固化剂。这些可以单独使用或者组合多种来使用。另外,该热潜在性固化剂的熔点可以通过公知的熔点测定装置来测定。

[0063] 所述的二酰肼系热潜在性固化剂,是指1分子内具有2个酰肼基的具有热潜在性固化性的化合物。这样的热潜在性固化剂的优选的例子,包括有机酸二酰肼。

[0064] 所述的有机酸二酰肼,是指1分子内具有2个酰肼基的有机酸。优选作为本发明的(2)成分使用的有机酸二酰肼的例子,包括1,3-双(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(熔点120℃)、缬氨酸二酰肼(パリンジヒドラジド)(熔点123~125℃)。

[0065] 市售的熔点150℃以下的有机酸二酰肼的例子,包括作为缬氨酸二酰肼的AMICURE VDH(味之素精细化学公司制造,熔点120℃)、作为7,11-辛二烯-1,18二碳酰肼的AMICURE UDH(味之素精细化学公司制造,熔点150℃)。

[0066] 所述的咪唑系热潜在性固化剂,是指(i)在咪唑中导入取代基等的咪唑衍生物、或者(ii)咪唑与能够与该咪唑形成盐的化合物反应得到的咪唑改性物。

[0067] 所述(i)成分的例子包括作为2-苯基咪唑的CUREZOL 2PZ(四国化成公司制造、熔点137~147℃)、作为2-甲基咪唑的CUREZOL 2MZ-P(四国化成工业公司制造、熔点137~147℃)、1-氨基乙基-2-苯基咪唑(四国化成工业公司制造、熔点105~111℃)。

这些作为市售品很容易取得。

[0068] 另外,作为所述(ii)成分的化合物的例子,包括导入有咪唑的树脂。该咪唑改性物的例子,包括C11Z-CNS(四国化成工业公司制造、熔点143~149℃)、2PZ-OK(四国化成工业公司制造、熔点135℃)、ADEKAHARDNER EH4346S(熔点125℃)、ADEKAHARDNER EH4347S(熔点105℃)、ADEKAHARDNER EH4356S(熔点110℃)(以上为ADEKA公司制造)。这些作为市售品很容易取得。

[0069] 前述的胺加合物系热潜在性固化剂,是指具有热潜在固化性的,具有催化活性的胺系化合物与任意的化合物反应得到的加成化合物。这样的胺加合物系热潜在性固化剂是,通过热使胺解离而活化。上述胺系化合物的例子包括具有伯氨基、仲氨基、叔氨基的化合物。

[0070] 作为本发明的(2)成分被优选使用的胺加合物系热潜在性固化剂的例子,包括AMICURE PN-40(熔点110℃)、AMICURE PN-23(熔点100℃)、AMICURE PN-31(熔点115℃)、AMICURE PN-H(熔点115℃)、AMICURE MY-24(熔点120℃)、AMICURE MY-H(熔点130℃)(以上均为味之素精细化学公司制造)。

[0071] 前述的聚胺系热潜在性固化剂,是指具有胺和环氧基的反应物即聚合物结构的,具有催化活性的胺与任意化合物形成稳定化结构的显示热潜在固化性的化合物。优选作为本发明的(2)成分使用的聚胺系热潜在性固化剂的例子,包括ADEKAHARDNER EH4357S(ADEKA公司制造、熔点73~83℃)。

[0072] 前述的聚氨基脲系热潜在性固化剂,是指使胺、尿素与异氰酸酯化合物反应得到的具有脲键的化合物。优选作为本发明的(2)成分使用的聚氨基脲系热潜在性固化剂的例子,包括FUJICURE FXE-1000(富士化成工业公司制造、熔点120℃)、FUJICURE FXE-1030(富士化成工业公司制造、熔点140℃)、OMICURE 94(ICI日本公司制造、熔点127~129℃)。

[0073] 另外,本发明中使用的(2)成分特别优选熔点为100℃以上。这样的热潜在性固化剂的热固化性非常好,因此使液晶密封剂的固化速度提高。如果其熔点温度小于100℃,则存在在低温区域的反应性增高到需要以上,粘度稳定性可能变得极高的问题。

[0074] (3) 熔点为180℃以上的热潜在性固化剂

[0075] 本发明中作为第2热潜在性固化剂使用的所谓“熔点为180℃以上的热潜在性固化剂”,是指熔点为180℃以上的具有热潜在固化性的化合物。这样的第2热潜在性固化剂的优选的例子,包括二酰肼系、咪唑系和胍系的热潜在性固化剂。使用了这样的热潜在性固化剂的液晶密封剂,由于室温时的粘度稳定性非常好,因此可以在保持可使用时间长的同时制造液晶显示面板。上述热潜在性固化剂可以单独使用,也可以多种组合使用。

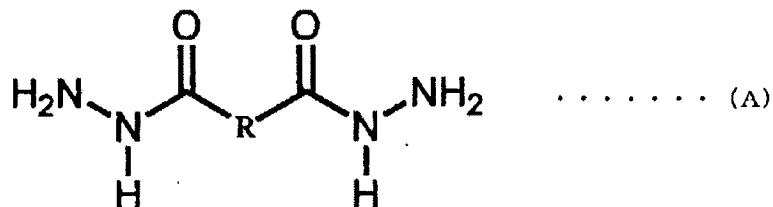
[0076] 其中,作为(3)成分,优选二酰肼系热潜在性固化剂。这样的热潜在性固化剂的例子,包括间苯二甲酸二酰肼(IDH日本精细化工公司制造、熔点220℃)、1,3,5-三(2-胍基羰基乙基)-异氰脲酸酯(HCIC日本精细化工公司制造、熔点197℃)。

[0077] 二酰肼系热潜在性固化剂中,作为(3)成分,优选有机酸二酰肼,优选下述通式(A)所示的化合物。本发明的有机酸二酰肼,是指将脂肪族二羧酸酰肼化的具有碳原子数8以上的亚烷基的化合物。

[0078] 这里,有机酸二酰肼的例子,包括己二酸二酰肼(ADH日本精细化工公司制造、熔

点 181℃、相对于 25℃的水 100ml 的溶解度为 10g)。使用了通式 (A) 所示的有机酸二酰肼的液晶密封剂的耐水性良好。因此,该液晶密封剂的固化物由于耐水性高,所以应用于液晶显示面板时,即使在高湿下固化的液晶密封剂与基板的粘接强度也很高,能够得到显示优异的耐湿可靠性的液晶显示面板。

[0079]



[0080] 上述通式 (A) 中的 R 表示碳原子数 8 以上的亚烷基。

[0081] 作为本发明的 (3) 成分被优选使用的有机酸二酰肼的例子,包括癸二酸二酰肼 (SDH 日本精细化工公司制造、熔点 190℃、相对于 25℃的水 100ml 为不溶)、十二烷二羧酸二酰肼 (N-12 日本精细化工公司制造、熔点 189℃、相对于 25℃的水 100ml 为不溶)。

[0082] 前述的咪唑系热潜在性固化剂,与前述 (2) 成分中说明的定义相同,是指 (i) 在咪唑中导入取代基等的咪唑衍生物、或者 (ii) 咪唑与能够与树脂或咪唑形成盐的化合物反应得到的咪唑改性物。其中,作为 (3) 成分,是指通过分子量的增加或使构成树脂骨架的分子的结合强化等,从而使熔点达到 180℃以上的咪唑系化合物。

[0083] 如上所述的咪唑系热潜在性固化剂之中,作为所述 (3) 成分,优选为属于 (i) 成分的咪唑衍生物。这样的咪唑衍生物的例子,包括 2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪。这样的化合物能够取得 CUREZOL2E4MZ-A (四国化成工业公司制造,熔点 215 ~ 225℃) 等市售品。

[0084] 本发明的肼系热潜在性固化剂,是指 1 分子内具有 2 个酰胺基的具有热潜在固化性的化合物。作为本发明的 (3) 成分被优选使用的肼系热潜在性固化剂的例子,包括双氰胺 (熔点 209℃等)。具体来讲,包括 AH-154 (熔点 200℃)、AH-162 (熔点 200℃) (以上均为味之素精细化学公司制造),这些作为市售品能够容易地取得。

[0085] 作为前述 (3) 成分被优选使用的化合物,可以单独使用,或者也可以多种组合使用。另外,除上述 (3) 成分以外,也可以使用对羟基苯甲酰肼 (PHBH 日本精细化工公司制造、熔点 264℃) 这样的酰肼类。进而,用作 (3) 成分的热潜在性固化剂优选通过水洗法、重结晶法等进行高纯度化。

[0086] 另外, (3) 成分优选相对于 25℃的水 100ml 的溶解度为 20g 以下。特别优选该溶解度为 5g 以下。使用这样的 (3) 成分的液晶密封剂,因为耐湿性良好,所以结果是液晶显示面板的耐湿可靠性提高。这里,该 (3) 成分的溶解度越接近于 0g,制备的液晶密封剂的耐湿性越高。但是,如果该溶解度超过 20g,则液晶密封剂的耐湿性低劣,所以应用于液晶显示面板时,耐湿可靠性降低。

[0087] 为了提高液晶密封剂的耐湿性或固化速度,更优选并用作为 (2) 成分和 (3) 成分的二酰肼系热潜在性固化剂。迄今为止,作为液晶密封剂用的热潜在性固化剂,已知单酰肼系物质。这种具有 1 个酰肼基作为官能团的单酰肼系热潜在性固化剂,与二酰肼系这样的多官能类型相比,熔点低,并且与其他树脂的相溶性高,因此潜在固化性良好。但是,另一方面,使用该热潜在性固化剂的液晶密封剂的固化物,交联密度和耐湿性低成为问题。但是,

二酰肼系的热潜在性固化剂具有 2 个酰肼基作为官能团,因此除了潜在固化性高以外,反应性也很好。所以,将该热潜在性固化剂应用于液晶密封剂时,交联密度高,进而可以得到机械强度和耐水性良好的固化物。

[0088] (2) 成分和 (3) 成分的总配合量,在液晶密封剂 100 质量份中,优选为 1 ~ 25 质量份,更优选为 3 ~ 20 质量份。这样的液晶密封剂,因为耐湿性和粘度稳定性良好,所以可使用时间长。并且,因为耐湿性良好,所以应用于液晶显示面板时,固化的液晶密封剂和基板的粘接强度高,能够得到显示性优异的液晶显示面板。另一方面,该总配合量如果超过 25 质量份,则粘度稳定性差,如果小于 1 质量份,则会有固化不充分的情况。

[0089] 另外,将 (2) 成分的配合质量设定为 W1,将 (3) 成分的配合质量设定为 W2 时,优选 $0.2 \leq W2/(W1+W2) \leq 0.8$ 。更优选 $0.4 \leq W2/(W1+W2) \leq 0.6$ 。此时,在液晶密封剂的制备中使用多种化合物作为 (2) 成分和 (3) 成分时,各成分所使用的化合物的总量看做 W1、W2。这样的液晶密封剂的粘度稳定性良好,所以可使用时间变长,将该液晶密封剂应用于液晶显示面板时,固化的液晶密封剂与基板的粘接强度高,能够得到显示性和耐湿可靠性优异的液晶显示面板。

[0090] 另外,本发明的液晶密封剂为,前述 (2) 成分和 (3) 成分的活性氢当量的合计,相对于 (1) 成分的环氧当量,优选为 0.3 ~ 3.0。活性氢当量是能够与 (2) 成分和 (3) 成分的环氧基反应的氢的当量。该活性氢当量,能够通过 NMR 等来测定,也可以从具有该羟基的材料的投资量算出。

[0091] 适当地调节了前述活性氢当量的液晶密封剂,其环氧树脂和固化剂的反应性高。因此,如果使液晶密封剂固化,则在短时间内进行固化,并且因为固化充分进行所以很难残留未固化部分。这里,如果该活性氢当量超过 3.0,则由于固化的液晶密封剂中残留大量的 (2) 成分,因此该固化物的耐水性降低。另一方面,如果活性氢当量小于 0.3,则固化不顺利进行,未固化部分残留,不能得到充分的机械强度。

[0092] 如上所述,与熔点无关,但本发明所使用的热潜在性固化剂均是具有氨基的胺系的热潜在性固化剂。使用这样的胺系热潜在性固化剂的液晶密封剂,因为在室温下的粘度稳定性极好,所以可使用时间长,并且可以适宜作为 1 液型的液晶密封剂使用。这里,所谓 1 液型的液晶密封剂,是指事先将热潜在性固化剂这样的固化剂和环氧树脂这样的被固化成分即主剂均匀混合,并且保存时的稳定性(保存稳定性)良好的液晶密封剂。

[0093] 另外,胺系热潜在性固化剂,在加热时,胺系热潜在性固化剂具有的活性氢对后述的 (6) 成分和 (7) 成分中的(甲基)丙烯酰基显示出高的亲核加成性。因而,使用胺系热潜在性固化剂的液晶密封剂,因为热固化性增高,所以加热时的固化速度极快。如果将这样的液晶密封剂用于液晶显示面板的制造,则即使在存在遮光区域的情况下,也没有过度不足,依然进行固化,结果,不仅能够得到显示性良好的液晶显示面板,而且由于固化时间缩短因此生产性良好。

[0094] 另外,本发明的液晶密封剂还可以进一步含有 (4) 填料、(5) 其他添加剂。这样的含有 (1) ~ (5) 成分的液晶密封剂,适宜作为热固化性液晶密封剂来使用。

[0095] (4) 填料

[0096] 本发明的所谓的填料,是指出于液晶密封剂的粘度控制、使液晶密封剂固化成的固化物的强度提高、或通过抑制线膨胀性来提高液晶密封剂的粘接可靠性等目的而使用的

填充剂。

[0097] 本发明中可以优选使用的填料只要使用公知的物质就没有特别限定。填料的例子包括碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硫酸镁、硅酸铝、硅酸锆、氧化铁、氧化钛、氧化铝（三氧化二铝）、氧化锌、二氧化硅、钛酸钾、高岭土、滑石、石棉粉、石英粉、云母、玻璃纤维、滑石、玻璃珠、绢云母活性白土、膨润土、氮化铝、氮化硅等无机填料。

[0098] 作为本发明的填料，除了上述无机填料以外，只要在不损害液晶密封剂的特性的范围内，也可以使用聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、构成它们的单体与其他单体共聚得到的共聚物、聚酯微粒、聚氨酯微粒、橡胶微粒等公知的有机填料。

[0099] 其中，从提高线膨胀率、密封图案的形状保持性这些观点考虑，优选无机填料。该无机填料中，由于 UV 透过性高等理由，更优选二氧化硅、滑石。另外，无论无机或有机物均可，本发明的液晶密封剂使用的填料，也可以是用环氧树脂或硅烷偶联剂等接枝改性的物质。

[0100] 填料的形状没有特别限定，可以是球状、板状、针状等定形物或无定形物中的任一种。另外，填料的粒径优选为 $6\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。填料的粒径可以通过激光衍射法来测定。如果将含有这样的粒径的填料的液晶密封剂用于液晶显示面板的制造方法中，则能够形成槽间隙 (cell gap) 的尺寸稳定性非常好的液晶槽。

[0101] 填料的配合量，在除填料外的液晶密封剂 100 质量份中，优选为 1 ~ 40 质量份，更优选为 10 ~ 30 质量份的范围内。如此调整了填料配合量的液晶密封剂，对基板的涂布性良好。另外，填料也可以与光固化性树脂并用。这样并用了填料和光固化性树脂的液晶密封剂，光固化性良好，在短时间内固化。进而，由于槽间隙的宽度略保持恒定，因此尺寸稳定性良好。

[0102] (5) 其他添加剂

[0103] 本发明的液晶密封剂也可以根据需要含有添加剂。本发明中被优选使用的添加剂的例子，包括热自由基聚合引发剂、硅烷偶联剂等偶联剂、离子捕捉剂、离子交换剂、流平剂、颜料、染料、增塑剂、消泡剂。这些添加剂，根据用途，可以单独使用，或者也可以多种组合使用。另外，为了确保液晶槽的间隙，也可以含有隔离物等。隔离物可以包含在液晶密封剂中，也可以预先涂布在构成液晶显示面板的基板上使用。

[0104] 制备热固化性密封剂时，为了提高分散器涂布性或丝网印刷性，也可以含有溶剂。该溶剂优选为，对 (1) 成分即环氧树脂的相容性良好，并且沸点在 $140\sim 220^{\circ}\text{C}$ 的范围内，进而对环氧基是惰性的。这样的溶剂的例子，包括酮系、醚系、乙酸酯系的溶剂。这些可以单独使用，或者也可以多种组合来使用。

[0105] 另外，本发明的液晶密封剂，除了上述成分 (1) ~ (5) 以外，还可以含有 (6) 丙烯酸酯单体和 / 或甲基丙烯酸酯单体，或者它们的低聚物，(7) (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂，(8) 光自由基聚合引发剂。这样的液晶密封剂，可以优选作为通过光和热固化的液晶密封剂来使用。

[0106] (6) 丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单体，或者它们的低聚物

[0107] 本发明所使用的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单体，或者它们的低聚物的例子包括以下物质，但不限于这些物质。

[0108] 聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇等的二丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯；三 (2- 羟基

乙基)异氰脲酸酯的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;4摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷加成于1摩尔新戊二醇得到的二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;2摩尔的环氧乙烷或环氧丙烷加成于1摩尔双酚A得到的二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;3摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷加成于1摩尔三羟甲基丙烷得到的三醇的二或三丙烯酸酯和/或二或三甲基丙烯酸酯;4摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷加成于1摩尔双酚A得到的二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、或其低聚物;季戊四醇三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、或其低聚物;二季戊四醇的聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯;三(丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯;己内酯改性三(丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯;己内酯改性三(甲基丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯;烷基改性二季戊四醇的聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯;己内酯改性二季戊四醇的聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯;羟基三甲基乙酸新戊二醇二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;己内酯改性羟基三甲基乙酸新戊二醇二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;环氧乙烷改性磷酸丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;环氧乙烷改性烷基化磷酸丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇的低聚丙烯酸酯和/或低聚甲基丙烯酸酯。

[0109] 另外,丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体或它们的低聚物的例子,也包括使甲酚线型酚醛型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、三酚乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂等的全部环氧基与(甲基)丙烯酸酯反应得到的将环氧树脂完全(甲基)丙烯酸化的树脂。

[0110] 这些丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体,或它们的低聚物,可以单独使用,或者也可以多种组合来使用。

[0111] 使(6)成分包含在液晶密封剂中时,(1)环氧树脂的配合量,相对于(6)成分100质量份,优选为20~200质量份。如果通过光或热使这样的液晶密封剂固化,则能够得到玻璃化温度(T_g)高的固化物。液晶密封剂的固化物的T_g可以用动态粘弹性测定装置(DMA)来测定。另外,为了得到高纯度的液晶密封剂等目的,(6)成分优选使用通过水洗法等高纯度化的物质。

[0112] (7)(甲基)丙烯酸改性环氧树脂

[0113] 本发明的(甲基)丙烯酸改性环氧树脂,是指使环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯反应得到的化合物。该化合物的例子,包括(a)1分子内兼有(甲基)丙烯酰基和环氧基的化合物、(b)(甲基)丙烯酸酯的聚合物分散于环氧树脂这样的母材中得到的化合物。

[0114] 前述(a)1分子内兼有(甲基)丙烯酰基和环氧基的化合物的例子,包括使双酚型环氧树脂或线型酚醛型环氧树脂等环氧树脂与(甲基)丙烯酸或甲基丙烯酸苯酯,在例如碱性催化剂存在下反应得到的树脂。这样的改性环氧树脂,由于在树脂骨架内兼有环氧基和(甲基)丙烯酰基,因此与液晶密封剂的(1)成分的相溶性优异。因此,可以提供玻璃化温度(T_g)高且粘接性高的固化物。

[0115] 作为改性环氧树脂的原料的环氧树脂的例子,包括甲酚线型酚醛型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、三酚乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂。另外,改性环

氧树脂优选通过分子蒸馏法、洗涤法等进行高纯度化。

[0116] 所述 (b) (甲基) 丙烯酸酯的聚合物分散于环氧树脂这样的母材中得到的化合物的例子, 包括将环氧树脂进行丙烯酸改性的丙烯酸橡胶改性环氧树脂。这样的丙烯酸橡胶改性环氧树脂, 可以使用公知的市售的树脂, 也可以使用任意合成的树脂。

[0117] (8) 光自由基聚合引发剂

[0118] 本发明的光自由基聚合引发剂, 是指通过光产生自由基的化合物。光自由基聚合引发剂的例子, 包括苯偶姻系化合物、苯乙酮类、二苯甲酮类、噻吨酮类、 α -酰基肟酯类、苯偶姻类、苯偶姻醚类、苯酰甲酸酯 (phenylglyoxylate) 类、苯偶酰类、偶氮系化合物、蒽醌类、二苯基硫醚系化合物、酰基磷氧化物系化合物、有机色素系化合物、铁-酞菁系化合物, 但没有特别限定, 可以使用作为光聚合引发剂公知的物质。这些可以单独使用, 或者也可以多种组合来使用。

[0119] 含有这样的光自由基聚合引发剂的液晶密封剂, 因为能够进行光固化引起的预固化, 所以制造液晶显示面板时的作业工序变得容易。另外, (8) 成分的配合量, 相对于液晶密封剂 100 质量份, 优选为 0.01 ~ 5 质量份。如果光自由基聚合引发剂的配合量为 0.01 质量份以上, 则通过照射光, 可以在短时间内使其固化。如果该配合量为 5 质量份以下, 则液晶密封剂的涂布性良好, 并且能够得到通过光照射而均匀固化的固化物。

[0120] 液晶密封剂的制备方法

[0121] 制备本发明的液晶密封剂的方法没有特别限定, 可以使用公知的技术。另外, 混合液晶密封剂的各成分的设备的例子, 包括双臂式搅拌机、辊混炼机、双轴挤出机、球磨混炼机、行星式搅拌机, 但没有特别限定, 只要使用公知的混炼设备即可。通过任意方法适当混合的液晶密封剂, 用过滤器过滤, 除去杂质。然后, 进行真空脱泡处理后, 密封填充在玻璃瓶或塑料容器 (ポリ容器) 中, 根据需要储藏、运输。

[0122] 接着, 对本发明的液晶显示面板的制造方法进行说明。前述的本发明的液晶密封剂, 能够适用于液晶注入方式和液晶滴下方式中的任一种。以下, 顺次对涉及液晶注入方式和液晶滴下方式的本发明的液晶显示面板的制造方法进行说明。

[0123] [利用液晶注入方式的液晶显示面板的制造方法]

[0124] 本发明的利用液晶注入方式的液晶显示面板的制造方法, 其通过液晶密封剂贴合对向的 2 片基板来制造, 其包括下述工序: (1) 准备基板的工序, 所述基板具有通过本发明涉及的液晶密封剂按照包围像素排列区域的方式形成的, 设计有液晶注入口的框状的显示区域; (2) 通过前述液晶密封剂将 2 片基板重合后, 进行加热压固将基板彼此之间贴合, 从而在所述基板之间形成液晶槽的工序; (3) 将液晶从所述注入口注入前述液晶槽内的工序; (4) 通过封闭用密封剂将注入有前述液晶的液晶槽的注入口封闭的工序。

[0125] 在 (1) 工序中, 准备在 2 片基板中的任一片上涂布有液晶密封剂、配置有框状的显示区域的基板。这里, 在框状的显示区域, 形成注入液晶的注入口。

[0126] 本发明的液晶显示面板使用的 2 片基板的例子, 包括 TFT 形成矩阵状的玻璃基板, 形成有彩色滤光器、黑色矩阵的基板。基板的材料的例子, 包括玻璃、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、PMMA 等塑料。在这样的基板的表面, 也可以施加以氧化铟为代表的透明电极、聚酰亚胺等为代表的取向膜、及无机离子阻挡膜等。

[0127] 液晶密封剂优选使用本发明的液晶密封剂。液晶密封剂, 不仅形成显示区域等框,

还起到用于给 2 片基板一定的间隔来进行贴合 2 片基板的粘接剂的作用。通过液晶注入方式制造液晶显示面板时,在本发明的液晶密封剂中,也特别优选热固化性密封剂。

[0128] 在基板上涂布液晶密封剂的方法没有特别限定。涂布方法的例子包括丝网印刷、用分散器涂布。而且,液晶密封剂也可以涂布在彼此的基板的表面。

[0129] 涂布液晶密封剂后的基板,根据需要进行预固化处理。所谓预固化处理,是指用于使液晶密封剂预固化的预干燥。预固化处理的加热温度、处理时间等没有特别限定。

[0130] 液晶密封剂含有溶剂时,优选将液晶密封剂中的溶剂的总量的至少 95 质量%除去,并且将加热温度设定在液晶密封剂所含的热潜在性固化剂的热活性温度以下。所谓脱溶剂化,是指通过从液晶密封剂中蒸发溶剂等将溶剂除去。从这样的观点考虑,优选的预固化处理的加热条件为,加热温度为 60 ~ 110℃,加热时间为 5 ~ 60 分钟的范围内。

[0131] 另外,预固化处理中,只要没有由热引起液晶密封剂的特性损坏,则优选增高加热温度,从而加热时间缩短。此时,加热温度为 110℃以上,也可以进行液晶密封剂的脱溶剂化,但会出现固化过度进行,从而槽间隙的宽度改变的情况。因此,预固化处理时的加热条件,根据构成液晶密封剂的各成分的种类等来适当决定。

[0132] (2) 工序中,将预干燥了液晶密封剂的基板与另一基板重合,并且进行位置对齐,然后进行加热压固。通过加热压固液晶密封剂固化,通过液晶密封剂将 2 片基板彼此贴合。此时,优选通过适当调节加热压固时的加压条件等,使基板彼此贴合后的液晶密封剂的厚度在 1.5 ~ 7.0 μm 的范围内且均匀。

[0133] 加热压固基板彼此时的加热条件没有特别限定。通常,如果使加热条件为 100 ~ 160℃的温度范围、0.5 ~ 24 小时,则可以使液晶密封剂适宜地固化。

[0134] 另外,加热压固 2 片基板时,也可以使用单张热压机。所谓单张热压机,是指一组地粘接 2 片基板的热压机。这样的单张式热压机的例子,包括能够在真空中加热的真空单张热压机、在大气压下通过加热板强制性加热压固的刚性单张热压机。

[0135] 用单张热压机使 2 片基板贴合时,首先,将重合的 2 片基板在 100 ~ 160℃加热压固 2 ~ 10 分钟左右,进行预粘接。接着,解除压力机的压力,从压力机取出贴合的 2 片基板。接着,在温度保持略恒定的加热炉中,使液晶密封剂完全固化。这里,加热液晶密封剂的工序,可以是 2 段或 2 段以上的多段中的任一种。另外,也可以代替单张热压机,用多张一批加热压固粘接方式来制造液晶显示槽。

[0136] (3) 工序中,从注入口向液晶槽内注入液晶。液晶,只要是根据槽的容积来适当确定即可,没有特别限定。

[0137] (4) 工序中,通过封闭用密封剂将注入前述液晶的液晶槽的注入口封闭。封闭用密封剂的例子,包括 2 液固化型密封剂、紫外线固化型密封剂,没有特别限定。

[0138] [利用液晶滴下方式的液晶显示面板的制造方法]

[0139] 本发明的利用液晶滴下方式的液晶显示面板的制造方法,其通过液晶密封剂贴合对向的 2 片基板来制造,其包括下述工序:(10) 准备基板的工序,所述基板具有通过本发明涉及的液晶密封剂按照包围像素排列区域的方式形成的框状的显示区域;(11) 在未固化状态的前述显示区域内或另一基板上滴下液晶的工序;(12) 在减压下使滴下有前述液晶的基板和另一基板重合的工序;(13) 通过加热使位于前述重合的 2 片基板间的前述液晶密封剂固化的工序。

[0140] (10) 工序中,准备基板,所述基板包含通过本发明涉及的液晶密封剂按照包围像素排列区域的方式形成的框状显示区域。这里,使用的基板和将液晶密封剂涂布于基板的方法等与液晶注入方式相同即可,没有特别限定。另外,通过液晶滴下方式制造液晶显示面板时,优选使用光 and 热固化性密封剂。

[0141] (11) 工序中,在作为显示区域的未固化状态的框内或另一基板上滴下适量的液晶。该液晶的滴下,通常在大气压下进行。此时,优选根据液晶被收纳于框内的框的尺寸来调节液晶的滴下量。如果这样将液晶滴下到框内,则液晶的容量不会超过贴合后的框与基板围成的空槽的容量。从而,因为没有给框施加过度的压力,所以形成框的密封不会破坏。

[0142] 另外,(11) 工序中,液晶滴下的另一基板,意思是与具有显示区域的基板不同的基板。将液晶滴下到没有配置所述密封剂的基板上的情况下,基板彼此重合时,只要将液晶滴下到能成为显示区域的另一基板上的任意位置即可。

[0143] (12) 工序中,在减压下,将滴下有液晶的基板与另一基板重合。这里,基板彼此的重合,只要使用真空贴合装置等进行即可,没有特别限定。通常,在液晶滴下方式中,基板的重合是在减压下进行的。这样在减压下进行重合的理由是,为了利用气压差使基板彼此贴合。

[0144] (13) 工序中,使位于重合的 2 片基板之间的液晶密封剂固化。该液晶密封剂的固化处理只要根据固化剂的种类适当决定即可,没有特别限定。使用光固化性的液晶密封剂时,进行紫外线等光照射,进而,使用热固化性的液晶密封剂时,适当地进行加热处理。

[0145] 固化处理中,用于使液晶密封剂固化而照射的光的种类和照射时间、或加热时的温度和时间等固化处理条件,根据所使用的液晶密封剂的组成来适当选择即可。例如,通过光使液晶密封剂固化时,可以将固化条件设定为,加压下在 1000 ~ 18000mJ 的范围内照射紫外线。另外,加热固化液晶密封剂时,在无加压的状态下,使加热温度为 110 ~ 140℃ 的范围内,进行 1 小时的加热,可以使液晶密封剂充分固化。

[0146] 无论液晶注入方式和液晶滴下方式,通过组合本发明的液晶密封剂和制造方法而制造的液晶显示面板,具有良好的耐湿可靠性。本发明中,也包括这些液晶显示面板。

[0147] 以下,举出本发明相关的实施例、比较例,进一步详细说明本发明。但本发明不限于这里所示的实施方式。

[0148] 首先,对于本实施例和比较例中用于制备液晶密封剂的各成分进行说明。以下的实施例和比较例中,适当选用后述的 2 种液晶密封剂(液晶密封剂 a、液晶密封剂 b)。这里,液晶密封剂 a 作为热固化性密封剂发挥作用,液晶密封剂 b 作为光 and 热固化性密封剂发挥作用。

[0149] (1) 环氧树脂

[0150] 作为环氧树脂,使用的是邻甲酚线型酚醛型固态环氧树脂(EOCN-1020-75 日本化药株式会社制造,环球法测得的软化点为 75℃,环氧当量为 215g/eq)。

[0151] (2) 熔点为 150℃ 以下的第 1 热潜在性固化剂

[0152] 作为第 1 热潜在性固化剂,适当使用了如下 4 种热潜在性固化剂:(a) 2- 苯基咪唑(ADEKAHARDNER EH4346S, ADEKA 公司制造,熔点 125℃)、(b) 聚氨基脲系(FUJICURE FXE-1000,富士化成工业公司制造,熔点 120℃)、(c) 胺加合物系(ADEKAHARDNER EH4357S, ADEKA 公司制造,熔点 78℃)、(d) 1,3- 双(肼基羰基乙基)-5- 异丙基乙内酰脲(AMICURE

VDH,味之素精细化学公司制造,120℃;对 25℃的水 100ml 的溶解度超过 100g)。

[0153] (3) 熔点为 180℃以上的第 2 热潜在性固化剂

[0154] 作为第 2 热潜在性固化剂,适当使用了如下 5 种物质:(a) 肼系(AH-154,味之素精细化学公司制造,熔点 200℃)、(b) 咪唑系(CUREZOL 2E4MZ-A 四国化成工业公司制造、熔点 220℃)、(c) 十二烷二羧酸二酐肼(N-12 日本精细化工公司制造、熔点 189℃、相对于 25℃的水 100ml 为不溶)、(d) 癸二酸二酐肼(SDH 大冢化学公司制造、熔点 190℃)、(e) 己二酸二酐肼(ADH 日本精细化工公司制造、熔点 181℃、相对于 25℃的水 100ml 的溶解度为 10g)。

[0155] (4) 填料

[0156] 作为填料,适当使用了如下 3 种物质:(a) 无定形氧化硅(MU-120 信越化学工业公司制造)、(b) 无定形氧化铝(UA-5105 昭和电工公司制造)、(c) 无机球状氧化硅(西弗斯特(シーフオスター)S-30,日本催化剂公司制造,平均一次粒径 0.3 μm,比表面积 11m²/g)。

[0157] (5) 其他添加剂

[0158] 作为其他添加剂,使用的是硅烷偶联剂(γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 KBM-403 信越化学工业公司制造)。

[0159] (6) 丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯单体,或它们的低聚物

[0160] 作为(6)成分,适当选择双酚 A 型环氧基二甲基丙烯酸酯(3000M 共荣社化学公司制造)和双酚 A 型环氧基丙烯酸酯(EB-3700 大赛璐赛特库(ダイセルサイテック)公司制造)来使用。

[0161] (7)(甲基)丙烯酸改性环氧树脂

[0162] 作为(甲基)丙烯酸改性环氧树脂,使用将以下的合成例 1 得到的环氧树脂进行丙烯酸改性得到的丙烯酸橡胶改性环氧树脂。

[0163] 合成例 1

[0164] 在安装有搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,装入液态环氧树脂即双酚 A 型环氧树脂(艾泊秘库(エポミツク)R-140P 三井化学公司制造)600g、丙烯酸 12g、二甲基乙醇胺 1g 和甲苯 50g,在干燥空气流下、于 110℃加热搅拌 5 小时。接着,在该混合物中,加入丙烯酸丁酯 350g、甲基丙烯酸缩水甘油酯 20g、二乙烯基苯 1g、偶氮双二甲基戊腈 1g 和偶氮双异丁腈 2g,一边向反应体系内导入氮一边在 70℃使其反应 3 小时后,进一步在 90℃反应 1 小时。最后,将制备的混合物在 110℃的减压下进行脱甲苯化,得到丙烯酸橡胶改性环氧树脂。

[0165] (8) 光自由基聚合引发剂

[0166] 作为光自由基聚合引发剂,使用 1-羟基-环己基-苯基酮(IRGACURE 184 汽巴精化公司制造)。

[0167] 进而,根据需要,使用丙二醇二乙酸酯(DOWANOL PGDA 陶氏化学公司制造)作为溶剂。另外,除上述以外,作为热潜在性固化剂 A,适当使用单酐肼系热潜在性固化剂(SMH 大冢化学公司制造,熔点 148℃,对 25℃的水 100ml 的溶解度小于 10g)。

[0168] 另外,各实施例和比较例中,分别测定、评价了(i)液晶密封剂的粘度稳定性、(ii)热固化性密封剂的粘接强度、(iii)光和热固化性密封剂的粘接强度、(iv)使用热固

化性密封剂的液晶显示面板的显示性、(v) 使用光和热固化性密封剂的液晶显示面板的显示性,进行了液晶密封剂的特性的评价。各测定详细情况如下所示。这里,(i) 的液晶密封剂的粘度稳定性的评价方法使用与热固化性密封剂、光和热固化性密封剂均相同的方法。

[0169] (i) 液晶密封剂的粘度稳定性

[0170] 使用 E 型粘度计测定了液晶密封剂的 25℃ 时的粘度值。用于粘度测定的液晶密封剂,密封于聚乙烯制容器中后,在 25℃ 保存了 5 天。经过规定期间后,用 E 型粘度计测定 25℃ 的粘度值,以测定值为基准,以密封前的粘度值为 100 时,算出 25℃ 下经过 5 天后的粘度值的变化率。此时,评价为 3 个等级,该变化率小于 10% 时为粘度稳定性极高 (◎),大于等于 10% 小于 15% 时为粘度稳定性高 (○),变化超过 15% 时为粘度稳定性差 (×)。

[0171] (ii) 热固化性密封剂的粘接强度

[0172] 首先,在 25mm×45mm× 厚度 5mm 的无碱玻璃上,将添加有 1 质量% 的 5 μm 的玻璃纤维的液晶密封剂丝网印刷为直径 1mm 的圆形,在 90℃ 预固化处理 10 分钟。接着,将与该基板成对的同样的玻璃十字贴合后,用夹具固定,使用加热炉在 120℃ 加热处理 60 分钟。

[0173] 使用拉伸试验机 (型号 210INTESCO 公司制造),以拉伸速度 2mm/ 分钟,将完成的试验片沿着对玻璃底面平行的方向剥离,来测定平面拉伸强度。这里,粘接强度是根据平面拉伸强度的大小以 2 个等级评价的。即,拉伸强度为 15MPa 以上时为粘接强度特别高 (◎),拉伸强度大于等于 10MPa 小于 15MPa 时为粘接强度高 (○),以拉伸强度小于 10MPa 时为粘接强度低 (×)。

[0174] 另外,在 121℃、2 大气压、湿度 100%、40 小时的条件下,将用与上述相同的方法制作的试验片进行高压锅试验后,用与上述相同的方法测定平面拉伸强度,从而比较高压锅试验前后的平面拉伸强度。高压锅试验后的拉伸强度为 10MPa 以上时为耐湿粘接可靠性特别高 (◎),拉伸强度大于等于 7MPa 小于 10MPa 时为耐湿粘接可靠性高 (○),拉伸强度小于 7MPa 时为耐湿粘接可靠性低 (×)。

[0175] (iii) 光和热固化性密封剂的粘接强度

[0176] 首先,在 25mm×45mm× 厚度 5mm 的无碱玻璃上,将添加有 1 质量% 的 5 μm 的玻璃纤维的液晶密封剂丝网印刷为直径 1mm 的圆形,将成对的同样的玻璃十字贴合。接着,在将该贴合的 2 片基板用夹钳夹住来施加荷重时,用紫外线照射装置 (USHIO 电机公司制造) 照射 100mW/cm² 的紫外线,制作仅通过光固化了液晶密封剂的试验片。此时,紫外线的照射能量为 2000mJ。

[0177] 使用加热炉将完成的试验片在氮气氛围气中,在 120℃ 下加热处理 60 分钟。使用拉伸试验机 (型号 210INTESCO 公司制造) 测定完成的试验片的平面拉伸强度。这时,平面拉伸强度的测定、测定结果的评价以及高压锅试验前后的平面拉伸强度的比较,通过与前述的热固化性密封剂相同的方法进行。

[0178] (iv) 使用热固化性密封剂的液晶显示面板的显示性

[0179] 在带有透明电极和取向膜的 40mm×45mm 玻璃基板 (RT-DM88PIN EHC 公司制造) 上,使用添加有 1 质量% 的 5 μm 的玻璃纤维的热固化性密封剂,以 0.5mm 的线宽、50 μm 的厚度描画出 35mm×40mm 的框型。这时,框设计有液晶的注入口。另外,描画时使用分散器 (SHOTMASTER 武藏工程公司制造)。

[0180] 对描画的热固化性密封剂进行预固化处理即加热干燥 10 分钟后,重合成对的另

一玻璃基板,然后用夹具将其固定,用加热炉在 120℃ 加热处理 60 分钟。

[0181] 接着,将与贴合后的槽容量相当的液晶材料(MLC-11900-000 默克公司制造)从注入口注入在 2 片基板之间形成的液晶槽中,然后用密封剂(斯特拉库特邦道(ストラクトボンド)ES-302 三井化学公司制造)封闭该注入口,从而制成液晶显示面板。

[0182] 在制作的液晶显示面板的表面,分别在前侧粘贴偏转板,进而在后侧粘贴带有反射板的偏转板。然后,对于该液晶显示面板,用直流电源装置施加 5V 的电压,驱动液晶显示面板。这时,目测观察通过液晶密封剂形成的密封附近的液晶显示功能是否从驱动初期就正常发挥功能,用以下所示的基准以 2 个等级来评价液晶显示面板的显示性。

[0183] 该液晶显示面板的显示性为,到密封的边为止发挥液晶显示功能的情形为显示性良好(○),从密封的边附近到距框内侧 0.3mm 处不发挥显示功能的情形为显示性很差(×)。

[0184] 另外,在 121℃、2 大气压、湿度 100%、40 小时的条件下,将上述液晶显示面板进行高压锅试验后,进而用相同的方法评价液晶显示面板的显示性,从而比较高压锅试验前后的液晶显示面板的显示性。

[0185] (v) 使用光和热固化性密封剂的液晶显示面板的显示性

[0186] 在带有透明电极和取向膜的 40mm×45mm 玻璃基板(RT-DM88PIN EHC 公司制造)上,使用添加有 1 质量%的 5 μm 的玻璃纤维的光和热固化性密封剂,以 0.5mm 的线宽、50 μm 的厚度描画出 35mm×40mm 的框型。描画使用分散器(SHOTMASTER 武藏工程公司制造)。

[0187] 接着,用分散器精密地滴下与贴合后的面板内容容量相当的液晶材料(MLC-11900-000 默克公司制造)。接着,在 90Pa 的减压下使 2 片玻璃基板对向重合,然后施加荷重进行固定,进而,用紫外线照射装置(USHIO 电机公司制造)照射 100mW/cm² 的紫外线,使液晶密封剂固化。这时,紫外线的照射能量为 2000mJ。光源使用金属卤化物灯,累积光量的测定使用具有 300 ~ 390nm 的测定波长范围、峰灵敏度波长为 365nm 的紫外线累积光量计(UVR-T35 拓普康(Topcon)公司制造)。另外,利用光使液晶密封剂固化后,进一步在 120℃ 加热 60 分钟,使液晶密封剂固化。

[0188] 在贴合的 2 片基板的两面分别粘贴偏振膜,制成液晶显示面板。对于该液晶显示面板,用直流电源装置加 5V 的电压,使液晶显示面板驱动。这时,目测观察通过液晶密封剂形成的密封附近的液晶显示功能是否从驱动初期就正常发挥功能,用规定的基准以 2 个等级来评价液晶显示面板的显示性。这里,评价液晶显示面板的显示性的基准与上述热固化性密封剂相同,因此省略详细说明。

[0189] 另外,在 121℃、2 大气压、湿度 100%、40 小时的条件下,将上述液晶显示面板进行高压锅试验,进而用相同的方法评价液晶显示面板的显示性,从而比较研究高压锅试验前后的液晶显示面板的显示性。

[0190] 进而,汇总对各液晶密封剂进行评价的结果,通过以下基准以 3 个等级综合性评价液晶密封剂的特性。这里,各评价结果中,粘度稳定性、粘接性、液晶显示面板的显示性的全部或任一性质为特别良好(◎)时,液晶密封剂的特性为特别良好(◎);各评价结果中,粘度稳定性、粘接性、液晶显示面板的显示性的全部为良好(○)时,液晶密封剂的特性为良好(○);各评价结果中,粘度稳定性、粘接性、液晶显示面板的显示性的任一性质为

不良,即即使有一个是×时,液晶密封剂的特性也为差(×)。

[0191] [实施例 1]

[0192] 使作为(1)成分的邻甲酚线型酚醛环氧树脂(EOCN-1020-75日本化药公司制造)25质量份加热溶解在作为溶剂的丙二醇二乙酸酯(DOWANOLPGDA陶氏化学公司制造)15质量份中。进而,加入后述的合成例1的丙烯酸橡胶改性环氧树脂20质量份,作为(2)成分的1,3-双(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(AMICURE VDH-J,味之素精细化学公司制造)9质量份,作为(3)成分的十二烷二羧酸二酰肼(N-12日本精细化工公司制造)4质量份、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪(CUREZOL2E4MZ-A,四国化成工业公司制造)2质量份,作为(4)成分的无定形氧化硅(MU--120信越化学工业公司制造)2质量份、无定形氧化铝(UA-5105昭和电工公司制造)13质量份,作为(5)成分的γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KBM-403信越化学工业公司制造)5质量份,用混合机进行预混合。接着,使用三辊机进行混炼直到固体原料达到5μm以下为止,通过真空脱泡处理混炼物来制成热固化性密封剂。

[0193] [实施例 2]

[0194] 除了使(3)成分为癸二酸二酰肼(SDH)4质量份以外,与实施例1完全相同,制成液晶密封剂。

[0195] [实施例 3]

[0196] 除了使(2)成分的配合量为2质量份,(3)成分未使用2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪(CUREZOL 2E4MZ-A),使用十二烷二羧酸二酰肼(N-12)13质量份以外,与实施例1完全相同,制成液晶密封剂。

[0197] [实施例 4]

[0198] 除了使(2)成分的配合量为13质量份,(3)成分未使用2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪(CUREZOL 2E4MZ-A),使用十二烷二羧酸二酰肼(N-12)2质量份以外,与实施例1完全相同,制成液晶密封剂。

[0199] [实施例 5]

[0200] 除了使(2)成分为2-苯基咪唑(ADEKAHARDNER EH4346S)9质量份,(3)成分未使用2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪(CUREZOL 2E4MZ-A),使用十二烷二羧酸二酰肼(N-12)6质量份以外,与实施例1完全相同,制成液晶密封剂。

[0201] [实施例 6]

[0202] 除了使(2)成分为聚氨基脲系(FUJICURE FXE-1000)9质量份,(3)成分未使用2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪(CUREZOL 2E4MZ-A),使用十二烷二羧酸二酰肼(N-12)6质量份以外,与实施例1完全相同,制成液晶密封剂。

[0203] [实施例 7]

[0204] 除了使(2)成分为胺加合物系(ADEKAHARDNER EH4357S)9质量份,(3)成分未使用2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪(CUREZOL 2E4MZ-A),使用十二烷二羧酸二酰肼(N-12)6质量份以外,与实施例1完全相同,制成液晶密封剂。

[0205] [实施例 8]

[0206] 除了使(2)成分的配合量为6质量份,使(3)成分为脂肪族二羧酸(ADH)9质量份以外,与实施例1完全相同,制成液晶密封剂。

[0207] [实施例 9]

[0208] 使作为 (1) 成分的邻甲酚线型酚醛环氧树脂 (EOCN-1020-75 日本化药公司制造) 15 质量份加热溶解在双酚 A 型环氧基二甲基丙烯酸酯 (环氧基酯 3000M 共荣社化学公司制造) 30 质量份中形成均匀溶液。接着, 将该混合溶液冷却后, 加入双酚 A 型环氧基丙烯酸酯 (EB-3700 大赛璐赛特库公司制造) 20 质量份、作为 (8) 光自由基聚合引发剂的 1-羟基-环己基-苯基酮 (IRGACURE184 汽巴精化公司制造) 2 质量份、作为 (2) 成分的 1,3-双(肟基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲 (AMICURE VDH-J, 味之素精细化学公司制造) 6 质量份、作为 (3) 成分的咪唑系 (CUREZOL 2E4MZ-A, 四国化成工业公司制造) 2 质量份和十二烷二羧酸二酰肼 (N-12, 日本精细化工公司制造) 4 质量份、作为 (4) 成分的球状氧化硅 (西弗斯特 S-30, 日本催化剂公司制造) 20 质量份、作为 (5) 成分的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (KBM-403 信越化学工业公司制造) 1 质量份, 用混合机进行预混合。接着, 使用三辊机进行混炼直到 固体原料达到 $5\mu\text{m}$ 以下为止, 用滤网孔 $10\mu\text{m}$ 的过滤器 (MSP-10-E10SADVANTEC 公司制造) 过滤后, 通过真空脱泡处理混炼物制成光和热固化性液晶密封剂。

[0209] [实施例 10]

[0210] 除了使用癸二酸二酰肼 (SDH) 4 质量份代替十二烷二羧酸二酰肼 (N-12) 作为 (3) 成分以外, 与实施例 9 完全相同, 制成液晶密封剂。

[0211] [实施例 11]

[0212] 除了使 (2) 成分的配合量为 2 质量份, 使 (3) 成分为十二烷二羧酸二酰肼 (N-12, 日本精细化工公司制造) 10 质量份以外, 与实施例 9 完全相同, 制成液晶密封剂。

[0213] [实施例 12]

[0214] 除了使 (2) 成分的配合量为 10 质量份, 使 (3) 成分为十二烷二羧酸二酰肼 (N-12) 2 质量份以外, 与实施例 9 完全相同, 制成液晶密封剂。

[0215] [实施例 13]

[0216] 除了使 (2) 成分为 2-苯基咪唑 (ADEKAHARDNER EH4346S) 6 质量份, 使 (3) 成分为十二烷二羧酸二酰肼 (N-12) 6 质量份以外, 与实施例 9 完全相同, 制成液晶密封剂。

[0217] [实施例 14]

[0218] 除了使 (2) 成分为聚氨基脲系 (FUJICURE FXE-1000) 6 质量份, 使 (3) 成分为十二烷二羧酸二酰肼 (N-12) 6 质量份以外, 与实施例 9 完全相同, 制成液晶密封剂。

[0219] [实施例 15]

[0220] 除了使 (2) 成分为胺加合物系 (ADEKAHARDNER EH4357S) 6 质量份, 和十二烷二羧酸二酰肼 (N-12, 日本精细化工公司制造) 6 质量份以外, 与实施例 9 完全相同, 制成液晶密封剂。

[0221] [实施例 16]

[0222] 除了使 (2) 成分为 1,3-双(肟基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲 (AMICUREVDH) 6 质量份, 使 (3) 成分为肟系 (AH-154) 5 质量份、脂肪族二羧酸 (ADH) 6 质量份以外, 与实施例 9 完全相同, 制成液晶密封剂。

[0223] [比较例 1]

[0224] 不使用 (3) 成分, 并且使 (2) 成分为 1,3-双(肟基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰

脲 (AMICURE VDH) 15 质量份,除此以外与实施例 1 完全相同,制成液晶密封剂。

[0225] [比较例 2]

[0226] 不使用 (2) 成分,并且使 (3) 成分为 (d) 癸二酸二酞肼 (SDH) 15 质量份,除此以外与实施例 1 完全相同,制成液晶密封剂。

[0227] [比较例 3]

[0228] 使 (2) 成分为单酞肼系热潜在性固化剂 (SMH) 9 质量份,使 (3) 成分为咪唑系 (CUREZOL 2E4MZ-A) 2 质量份和十二烷二羧酸二酞肼 (N-12) 4 质量份,除此以外与实施例 1 完全相同,制成液晶密封剂。

[0229] [比较例 4]

[0230] 不使用 (3) 成分,并且使 (2) 成分为 12 质量份,除此以外与实施例 9 完全相同,制成液晶密封剂。

[0231] [比较例 5]

[0232] 不使用 (2) 成分,并且使 (3) 成分为癸二酸二酞肼 (SDH) 12 质量份,进而使 (4) 成分的填料为 2 质量份,使 (5) 成分为 5 质量份,使 (6) 成分中环氧基二甲基丙烯酸酯为 20 质量份、环氧基丙烯酸酯为 15 质量份,除此以外与实施例 9 完全相同,制成液晶密封剂。

[0233] [比较例 6]

[0234] 使 (2) 成分为单酞肼系热潜在性固化剂 (SMH) 6 质量份,使 (3) 成分为咪唑系 (CUREZOL 2E4MZ-A) 2 质量份和十二烷二羧酸二酞肼 (N-12) 4 质量份,进而使 (4) 成分为 2 质量份,使 (5) 成分为 5 质量份,使 (6) 成分中环氧基二甲基丙烯酸酯为 20 质量份、环氧基丙烯酸酯为 15 质量份除此以外与实施例 9 完全相同,制成液晶密封剂。

[0235] 各实施例和比较例中使用的液晶密封剂的成分、配合量和各评价结果汇总示于表 1 ~ 表 3 中。

[0236] 表 1

[0237]

组成成分			溶解度	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	实 施 例 8
(1)	环氧树脂		-	25	25	25	25	25	25	25	25
(2)	第 1 热潜在性 固化剂	(a)	不溶	-	-	-	-	9	-	-	-
		(b)	不溶	-	-	-	-	-	9	-	-
		(c)	不溶	-	-	-	-	-	-	9	-
		(d)	>100	9	9	2	13	-	-	-	6
(3)	第 2 热潜在性 固化剂	(a)	不溶	-	-	-	-	-	-	-	-
		(b)	不溶	2	2	-	-	-	-	-	-
		(c)	不溶	4	-	13	2	6	6	6	-
		(d)	不溶	-	4	-	-	-	-	-	-
		(e)	10	-	-	-	-	-	-	-	9
(4)	填料	(a)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		(b)	13	13	13	13	13	13	13	13	13
(5)	其他添加剂			5	5	5	5	5	5	5	5
(7)	丙烯酸橡胶改性环氧树脂			20	20	20	20	20	20	20	20
溶剂				15	15	15	15	15	15	15	15
(2) 成分和 (3) 成分的配合比				0.6	0.6	0.9	0.1	0.4	0.4	0.4	0.6
评价	(i) 粘度稳定性			○	○	◎	○	◎	○	○	◎
	(ii) 粘接强度	初期	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	
		吸湿 后	◎	◎	○	×	○	○	◎	×	
	(iv) 显示性	初期	○	○	○	○	○	○	○	○	
		吸湿 后	○	○	△	○	○	○	○	△	
	综合评价			◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○

[0238] 表 2

[0239]

组成成分			溶解度	实 施 例 9	实 施 例 10	实 施 例 11	实 施 例 12	实 施 例 13	实 施 例 14	实 施 例 15	实 施 例 16
(1)	环氧树脂		-	15	15	15	15	15	15	15	15
(2)	第 1 热潜在性 固化剂	(a)	不溶	-	-	-	-	6	-	-	-
		(b)	不溶	-	-	-	-	-	6	-	-
		(c)	不溶	-	-	-	-	-	-	6	-
		(d)	>100	6	6	2	10	-	-	-	6
(3)	第 2 热潜在性 固化剂	(a)	不溶	-	-	-	-	-	-	-	-
		(b)	不溶	2	2	-	-	-	-	-	-
		(c)	不溶	4	-	10	2	6	6	6	-
		(d)	不溶	-	4	-	-	-	-	-	-
		(e)	10	-	-	-	-	-	-	-	6
(4)	填料	(c)	20	20	20	20	20	20	20	20	
(5)	其他添加剂			1	1	1	1	1	1	1	1
(6)	环氧基二甲基丙烯酸酯			30	30	30	30	30	30	30	30
	环氧基丙烯酸酯			20	20	20	20	20	20	20	20
(8)	光自由基聚合引发剂			2	2	2	2	2	2	2	2
(2) 成分和 (3) 成分的配合比				0.5	0.5	0.8	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
评价	(i) 粘度稳定性			○	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○
	(iii) 粘接强度	初期	⊙	⊙	○	○	○	○	⊙	○	
		吸湿后	⊙	⊙	○	×	○	×	⊙	×	
	(v) 显示性	初期	○	○	○	○	○	○	○	○	
		吸湿后	○	○	△	○	○	○	○	△	
	综合评价			⊙	⊙	○	○	⊙	⊙	⊙	○

[0240] 表 3

[0241]

组成成分			溶解度	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
(1)	环氧树脂		—	25	25	25	15	25	25
(2)	第 1 热潜在性固化剂	(a)	不溶	—	—	—	—	—	—
		(b)	不溶	—	—	—	—	—	—
		(c)	不溶	—	—	—	—	—	—
		(d)	> 100	15	—	—	12	—	—
(3)	第 2 热潜在性固化剂	(a)	不溶	—	—	—	—	—	—
		(b)	不溶	—	—	2	—	—	2
		(c)	不溶	—	—	4	—	—	4
		(d)	不溶	—	15	—	—	12	—
		(e)	10	—	—	—	—	—	—
热潜在性固化剂 A			10<	—	—	9	—	—	6
(4)	填料	(a)	2	2	2	—	—	—	
		(b)	13	13	13	—	—	—	
		(c)	—	—	—	20	2	2	
(5)	其他添加剂			5	5	5	1	5	5
(6)	环氧基二甲基丙烯酸酯			—	—	—	30	20	20
	环氧基丙烯酸酯			—	—	—	20	15	15
(7)	丙烯酸橡胶改性环氧树脂			20	20	20	—	—	—
(8)	光自由基聚合引发剂			—	—	—	2	2	2
溶剂				15	15	15	—	—	—
(2) 成分和 (3) 成分的配合比				0	0	0	0	0	0
评价	(i) 粘度稳定性			×	◎	×	×	◎	×
	(ii) 粘接强度	初期		○	×	○	○	×	○
		吸湿后		×	×	×	×	×	×
	(iv) 显示性	初期		○	○	○	○	○	○
		吸湿后		×	○	×	×	○	×
	综合评价			×	×	×	×	×	×

[0242] 如表 1、2 所示,可以确认,应用本发明的实施例 1 ~ 16 的液晶密封剂,其上述粘度稳定性、粘接强度以及使用其制造的液晶显示面板的显示性非常优异。

[0243] 另一方面,在以 1 种热潜在性固化剂和环氧树脂为构成成分的液晶密封剂时,如表 3 所示的各比较例的结果示出,与各实施例相比,粘度稳定性、粘接强度以及液晶显示面板的显示性差。另外,可以确认,使用单酰肼系化合物作为热潜在性固化剂时,粘度稳定性等各特性也变差。从以上结果可知,即使是酰肼化合物中,不是单酰肼系而是二酰肼系的热潜在性固化剂适合液晶密封剂。

[0244] 工业上的可应用性

[0245] 本发明的液晶密封剂,由于使用熔点不同的 2 种热潜在性固化剂,因此,固化速度快并且耐湿性高。并且,由于能够长时间保持高的粘度稳定性,因此可使用时间长。如果将

该液晶密封剂应用于液晶显示面板,则因为固化的液晶密封剂与基板的粘接强度高,所以能够得到耐湿可靠性高且显示性优异的液晶显示面板。因此,本发明的液晶密封剂作为包括液晶显示面板的各种光学装置的粘接剂是有用的。

[0246] 本申请主张基于 2006 年 8 月 4 日申请的申请号 JP2006-213939 的优先权。该申请说明书记载的内容全部援用于本申请说明书。

专利名称(译)	液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法及液晶显示面板		
公开(公告)号	CN101501560B	公开(公告)日	2012-01-11
申请号	CN200780029170.0	申请日	2007-08-02
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
[标]发明人	种市大树 宫胁孝久		
发明人	种市大树 宫胁孝久		
IPC分类号	G02F1/1339 C08G59/50		
CPC分类号	C08G59/50 C08G59/4014 G02F1/1339 G02F2202/28		
审查员(译)	李慧		
优先权	2006213939 2006-08-04 JP		
其他公开文献	CN101501560A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种能够应用于液晶显示面板的液晶密封剂。本发明的液晶密封剂包含：(1)环氧树脂；胺系热潜在性固化剂；(2)熔点为150℃以下的从二酰肼系、咪唑改性系、胺加合物系和聚氨基脲系热潜在性固化剂组成的组中选出的1种以上的热潜在性固化剂；和(3)熔点为180℃以上的从二酰肼系、咪唑改性系和肼系热潜在性固化剂组成的组中选出的1种以上的热潜在性固化剂。该液晶密封剂的固化速度快，并且耐湿性高。另外，由于在包括室温的低温区域的反应性低，因此能够保持粘度稳定性高，因而可使用时间长。所以，如果使用这样的液晶密封剂制造液晶显示面板，则可以在保持生产性高的同时制造高品质的液晶显示面板。

