

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5345393号
(P5345393)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013.8.23)

(51) Int.Cl.	F I
GO2F 1/1339 (2006.01)	GO2F 1/1339 505
CO8G 59/40 (2006.01)	CO8G 59/40

請求項の数 9 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2008-527794 (P2008-527794)	(73) 特許権者	000005887
(86) (22) 出願日	平成19年8月2日 (2007.8.2)		三井化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/065201		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02008/016122	(74) 代理人	100105050
(87) 国際公開日	平成20年2月7日 (2008.2.7)		弁理士 鷲田 公一
審査請求日	平成21年6月23日 (2009.6.23)	(72) 発明者	種市 大樹
(31) 優先権主張番号	特願2006-213939 (P2006-213939)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成18年8月4日 (2006.8.4)	(72) 発明者	宮脇 孝久
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		審査官	磯野 光司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶シール剤、それを用いた液晶表示パネルの製造方法、および液晶表示パネル

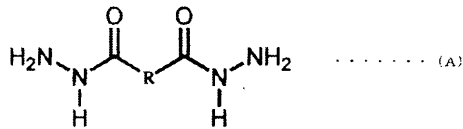
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) エポキシ樹脂と、
 (2) 融点が150 以下である第1の熱潜在性硬化剤と、
 (3) 融点が180 以上である第2の熱潜在性硬化剤と、
 (6) (メタ)アクリル酸エステルモノマーまたは(メタ)アクリル酸エステルオリゴマー、および(7) (メタ)アクリル変性エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物と、
 (8) 光ラジカル重合開始剤と、を含み、
 前記(2)成分が、ジヒドラジド系熱潜在性硬化剤、イミダゾール系熱潜在性硬化剤、アミンダクト系熱潜在性硬化剤、およびポリアミン系熱潜在性硬化剤からなる群より選ばれる1種以上の熱潜在性硬化剤であり、
 前記(3)成分が、下記一般式(A)で表されるジヒドラジド系熱潜在性硬化剤、イミダゾール系熱潜在性硬化剤、およびジアミド系熱潜在性硬化剤からなる群より選ばれる1種以上の熱潜在性硬化剤であり、
 前記(2)成分の配合質量をW1とし、前記(3)成分の配合質量をW2とするととき、

$$0.2 \leq W2 / (W1 + W2) \leq 0.6$$
 である液晶シール剤。

【化 1】



上記の一般式（A）中の R は、炭素数 8 以上のアルキレン基を表す。

【請求項 2】

前記（2）成分および（3）成分が、ジヒドラジド系の熱潜在性硬化剤である請求項 1 に記載の液晶シール剤。

【請求項 3】

前記（3）成分の 25 の水 100 ml に対する溶解度が 20 g 以下である請求項 1 または 2 に記載の液晶シール剤。

【請求項 4】

前記液晶シール剤は、前記（1）～（3）成分が均一に混合された一液タイプである請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 5】

前記（2）成分および（3）成分の総配合量が、前記液晶シール剤 100 質量部に対して 1 ～ 25 質量部である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 6】

前記（2）成分および（3）成分の活性水素当量の合計が、前記（1）成分のエポキシ当量に対して 0.3 ～ 3.0 である請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の液晶シール剤。

【請求項 7】

対向する 2 枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせることにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成され、液晶の注入口が設けられた枠状の表示領域を有する基板を準備する工程と、

前記液晶シール剤を介して 2 枚の基板を重ね合わせた後に、加熱圧縮して基板同士を貼り合わせることにより、前記 2 枚の基板の間に液晶セルを形成する工程と、

前記注入口から前記液晶セル内に液晶を注入する工程と、
封止用シール剤によって前記液晶が注入された液晶セルの注入口を封止する工程と、
を含む液晶表示パネルの製造方法。

【請求項 8】

対向する 2 枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせることにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成された枠状の表示領域を有する基板を準備する工程と、

未硬化状態の前記表示領域内、またはもう一方の基板の上に液晶を滴下する工程と、
前記液晶が滴下された基板と、もう一方の基板とを減圧下にて重ね合わせる工程と、
前記重ね合わせた 2 枚の基板の間にある前記液晶シール剤を加熱によって硬化させる工程と、
を含む液晶表示パネルの製造方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の液晶表示パネルの製造方法により得られた液晶表示パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶シール剤、それを用いた液晶表示パネルの製造方法、および液晶表示パネルに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話をはじめ各種電子機器の表示パネルとして、薄型・軽量・低消費電力であるなどの利点から液晶表示パネルが広く用いられている。液晶表示パネルとは、液晶シール剤によって貼り合わされた2枚の基板の間に液晶が封入された構造を有し、液晶に電圧を印加することによって液晶の配向を制御し、透過する光の変調を調節することによって画像を表示する装置をいう。

【0003】

液晶表示パネルは、主に液晶注入方式、もしくは液晶滴下方式によって製造されている。液晶注入方式とは、まず、2枚の基板のうちいずれか一方に、ディスペンサまたはスクリーン印刷によって液晶シール剤を塗布してから、プレキユア処理（予備乾燥）によって液晶シール剤を乾燥させる。このとき、枠の一部には液晶注入口となる部位を設けておく。次に、2枚の基板を対向するように重ね合わせてから、加熱圧縮することによって基板同士を貼り合わせる。そして、真空中において、空のセル内に液晶注入口から液晶を注入した後に、液晶シール剤などによって液晶注入口を封止することにより、基板の間に液晶が封入された液晶表示パネルが製造される。

【0004】

一方の液晶滴下方式とは、以下の工程からなる。まず、液晶表示パネルを構成する2枚の基板のうちいずれか一方に、液晶シール剤を塗布し、液晶を充填する枠状の表示領域を形成する。ここで、液晶シール剤を塗布する方法は特に限定されず、一般的には、先ほどの液晶注入方式と同じ方法が用いられる。次に、形成した枠内に、またはもう一方の基板の上に適量の液晶を滴下して、液晶シール剤が未硬化の状態で2枚の基板を高真空中で重ね合わせる。そして、重ね合わせた2枚の基板を大気圧に戻すなどして基板同士を貼り合わせてから、液晶シール剤を硬化させることにより、基板の間に液晶が封入された液晶表示パネルが製造される。このような液晶滴下方式では、重ね合わせた基板同士に紫外線などを照射して液晶シール剤を仮硬化させた後に、加熱による後硬化が一般的に行われている。

【0005】

前述の液晶注入方式では、液晶をセル内へ注入するために長時間を要すること、また、液晶シール剤を硬化させるために、120～150の温度範囲で数時間の加熱処理が必要であることなどの理由から生産性の低さが問題視される。その点、液晶滴下方式によれば、液晶注入方式と比べて短時間で液晶を封入することができるために、生産性が向上する。よって、最近では、液晶滴下方式が液晶表示パネルの製造方法として主流となりつつある。

【0006】

ところで、液晶表示パネルに用いられる液晶シール剤としては、エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化性の液晶シール剤（以下、単に熱硬化性シール剤と称する）が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、このような熱硬化性シール剤は、液晶表示パネルの製造に用いた場合に、熱によって粘度が低くなることなどの理由からシールの配置がずれ易く、かつ硬化速度の遅さが問題視される。

【0007】

硬化速度が遅い液晶シール剤を液晶滴下方式に用いた場合には、未硬化状態の液晶シール剤中からモノマなどの成分が徐々に液晶内に溶け出し、または染み出すことがある。このようにモノマなどの成分が液晶に溶け出すなどした液晶表示パネルは、電圧を印加しても液晶の配向を制御することが難しいために、液晶の表示性が低く、さらには色ムラなどが問題となる。したがって、液晶表示パネルの生産性の向上や高品質化の観点から、硬化速度が速い液晶シール剤の提案が望まれている。

【0008】

そこで、硬化速度が速い液晶シール剤として、紫外線照射によって硬化する光硬化性成分と、加熱によって硬化する熱硬化性成分とを併用した液晶シール剤が提案されている（

10

20

30

40

50

例えば、特許文献 2、3 参照)。また、特許文献 1～3 に提案されている液晶シール剤には、熱潜在性硬化剤として融点が 120 である 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(融点 120)が用いられている。このような熱潜在性硬化剤は、一般的な硬化温度である 120～150 で速やかに融解し、高反応性であるために、硬化速度の向上が見込まれる。

【特許文献 1】特開 2004-123909 号公報

【特許文献 2】特開 2001-133794 号公報

【特許文献 3】特開 2002-214626 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

ただし、低融点の熱潜在性硬化剤は、比較的水溶性が高いので、かかる熱潜在性硬化剤が用いられた液晶シール剤では、耐湿性が問題視される。このように耐湿性が懸念される液晶シール剤を液晶表示パネルに用いると、硬化した後の液晶シール剤の接着強度が低くなり、液晶表示パネルの表示性が悪くなる場合がある。

【0010】

また、液晶表示パネルの製造分野では、液晶シール剤の可使時間の長さが重要視される。可使時間とは、液晶シール剤を好ましく使用できる時間をいう。液晶シール剤を好ましく使用できるとは、液晶シール剤を基板上へ塗布し易いこと、塗布可能であることなどを意味する。液晶シール剤の可使時間は、液晶シール剤の粘度が上昇するほど短くなる。その理由として、液晶シール剤の粘度が高くなると、基板上に塗布しづらくなり、またディスペンサなどの装置に用いた液晶シール剤を取り替える必要があるためである。したがって、液晶シール剤の可使時間を長くするためには、長時間、粘度が変化せずに安定している、すなわち粘度安定性が高くすることが好ましい。

20

【0011】

しかしながら、前述したような高反応性の熱潜在性硬化剤を含む液晶シール剤は、室温付近のような低温領域でも硬化反応が容易に進行するために、粘度が上昇してしまう。よって、液晶シール剤の粘度安定性が低くなり、可使時間が短くなる場合がある。

【0012】

そこで、本発明は、上記課題に鑑みて、硬化速度が速く、かつ耐湿性が良好であって、さらには、長時間、粘度安定性が高く保持される液晶シール剤を提供することを第 1 の目的とする。また、このように優れた特性を有し、可使時間が長い液晶シール剤を用いることにより、耐湿信頼性が高い液晶表示パネルを生産性の高さを保持しながら製造できる液晶表示パネルの製造方法を提供することを第 2 の目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、融点が 150 以下の熱潜在性硬化剤と、融点が 180 以上の熱潜在性硬化剤とを併用することにより、上記問題が解決されることを見出して本発明を完成するに至った。

【0014】

40

すなわち、上記課題は、本発明の液晶シール剤によって解決される。

[1] (1)エポキシ樹脂と、(2)融点が 150 以下である第 1 の熱潜在性硬化剤と、(3)融点が 180 以上である第 2 の熱潜在性硬化剤と、を含み、前記(2)成分が、ジヒドラジド系、イミダゾール系、アミンアダクト系、ポリアミン系、およびポリアミノウレア系熱潜在性硬化剤からなる群より選ばれる 1 種以上の熱潜在性硬化剤であり、前記(3)成分が、ジヒドラジド系、イミダゾール系、およびジアミド系熱潜在性硬化剤からなる群より選ばれる 1 種以上の熱潜在性硬化剤である液晶シール剤。

[2] 前記(2)成分および(3)成分が、ジヒドラジド系の熱潜在性硬化剤である[1]に記載の液晶シール剤。

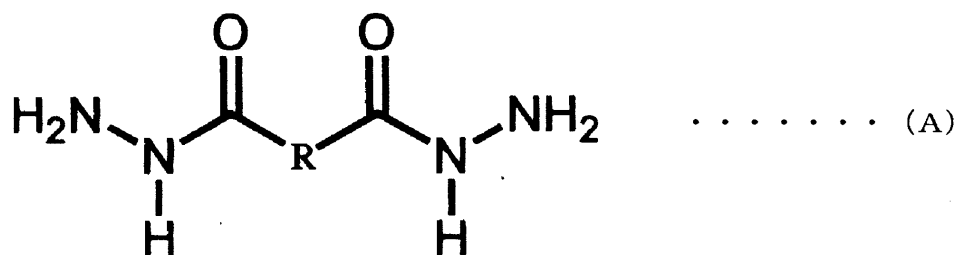
[3] 前記(3)成分の 25 の水 100 ml に対する溶解度が 20 g 以下である[

50

1] または [2] に記載の液晶シール剤。

[4] 前記(3)成分が、下記の一般式(A)で示される化合物である[1]～[3]いずれかに記載の液晶シール剤。

【化1】



10

ただし、一般式(A)中のRは、炭素数8以上のアルキレン基を表す。

[5] 前記液晶シール剤は、前記(1)～(3)成分が均一に混合された一液タイプである[1]～[4]いずれかに記載の液晶シール剤。

[6] 前記(2)成分および(3)成分の総配合量が、前記液晶シール剤100質量部中に1～25質量部である[1]～[5]いずれかに記載の液晶シール剤。

[7] 前記(2)成分の配合質量をW1とし、前記(3)成分の配合質量をW2とするとき、 $0.2 \leq W2 / (W1 + W2) \leq 0.8$ である[1]～[6]いずれかに記載の液晶シール剤。

20

[8] 前記(2)成分および(3)成分の活性水素当量の合計が、前記(1)成分のエポキシ当量に対して0.3～3.0である[1]～[7]いずれかに記載の液晶シール剤。

【0015】

また、上記課題は、本発明の液晶表示パネルの製造方法、およびこれにより得られる液晶表示パネルによって解決される。

[9] 対向する2枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせるることにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、上記の[1]～[8]に記載の液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成され、液晶の注入口が設けられた枠状の表示領域を有する基板を準備する工程と、前記液晶シール剤を介して2枚の基板を重ね合わせた後に、加熱圧縮して基板同士を貼り合わせるることにより、前記基板の間に液晶セルを形成する工程と、前記注入口から前記液晶セル内に液晶を注入する工程と、封止用シール剤によって前記液晶が注入された液晶セルの注入口を封止する工程と、を含む液晶表示パネルの製造方法。

30

[10] 対向する2枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせるることにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、上記の[1]～[8]に記載の液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成された枠状の表示領域を有する基板を準備する工程と、未硬化状態の前記表示領域内、またはもう一方の基板の上に液晶を滴下する工程と、前記液晶が滴下された基板と、もう一方の基板とを減圧下にて重ね合わせる工程と、前記重ね合わせた2枚の基板の間にある前記液晶シール剤を加熱によって硬化させる工程と、を含む液晶表示パネルの製造方法。

40

[11] 上記の[9]または[10]に記載の液晶表示パネルの製造方法により得られた液晶表示パネル。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、硬化速度が速く、かつ耐湿性が良好であって、さらには、長時間、粘度安定性が高く保持される液晶シール剤を提供することができる。また、このように優れた特性を有し、可使用時間が長い液晶シール剤を用いることにより、耐湿信頼性が高い液晶表示パネルを生産性の高さを保持しながら製造できる液晶表示パネルの製造方法を提供することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

次に、本発明を詳細に説明する。以下の説明では、「～」を用いて数値範囲を規定するが、本発明の「～」は境界値を含む。例えば、「10～100」とは、10以上100以下を意味する。

【0018】

本発明の液晶シール剤は、(1)エポキシ樹脂、(2)融点が150以下である熱潜在性硬化剤、(3)融点が180以上である熱潜在性硬化剤、を含む。

【0019】

(1)エポキシ樹脂

本発明のエポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基を1つ以上有する化合物をいう。本発明の液晶シール剤に用いられる好ましいエポキシ樹脂の例には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールADなどで代表される芳香族ジオール類、およびそれらをエチレングリコール、プロピレングリコール、アルキレングリコール変性したジオール類と、エピクロロヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物；フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとから誘導されたノボラック樹脂、ポリアルケニルフェノールやそのコポリマーなどで代表されるポリフェノール類と、エピクロロヒドリンとの反応で得られたノボラック型多価グリシジルエーテル化合物；キシリレンフェノール樹脂のグリシジルエーテル化合物類が含まれる。

【0020】

中でも好ましいエポキシ樹脂の例には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂が含まれる。また、特に好ましいエポキシ樹脂の例には、これらのアクリルゴム変性エポキシ樹脂が含まれる。

【0021】

本発明の液晶シール剤には、これらのエポキシ樹脂を単独で、または複数種を組み合わせ用いることができる。

【0022】

また、本発明に用いられるエポキシ樹脂は、環球法によって測定される軟化点温度が40以上であることが好ましく、かつその質量平均分子量が1000～10000の範囲内にあることがより好ましい。このようなエポキシ樹脂は、液晶に対する溶解性や拡散性が低い。そのため、かかるエポキシ樹脂が用いられた液晶シール剤によって製造される液晶表示パネルは、表示性が良好である。エポキシ樹脂の重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によりポリスチレンを標準として測定することができる。さらに、エポキシ樹脂としては、分子蒸留法などによって高純度化され、不純物が取り除かれたものが好ましく用いられる。

【0023】

エポキシ樹脂の配合量は、液晶シール剤100質量部に対して5～50質量部であることが好ましく、より好ましくは10～30質量部である。このような液晶シール剤は、耐熱性が良好である。ただし、かかる配合量が5質量部未満であると、液晶シール剤を硬化させた後の硬化物の機械強度が低くなる。一方で、かかる配合量が50質量部を超えると液晶シール剤の耐熱性が低下する場合がある。

【0024】

〔熱潜在性硬化剤〕

熱潜在性硬化剤とは、通常、液晶シール剤の硬化温度での反応速度を維持したまま、エポキシ樹脂に混合されていても室温付近における低温領域での反応速度を極めて低くできる一方で、熱や光によってエポキシ基との反応活性を呈する硬化剤をいう。このような熱潜在性硬化剤を含ませた液晶シール剤は、塗布時・保存時における反応性が低いために、

10

20

30

40

50

粘度安定性が高くなる。

【0025】

本発明にかかる液晶シール剤には、融点が異なる２種類の熱潜在性硬化剤、すなわち（２）融点が１５０以下である第１の熱潜在性硬化剤、および（３）融点が１８０以上である第２の熱潜在性硬化剤が併用される。一般的に、液晶シール剤中に熱潜在性硬化剤を含ませると、塗布時・保存時における液晶シール剤の粘度安定性が高くなることが知られている。ところで、本発明のように低融点の第１の熱潜在性硬化剤と、室温付近での反応性が低い高融点の第２の熱潜在性硬化剤とを併用すると、室温付近での反応性がより低く抑えられるので、粘度安定性が極めて高くなる。

【0026】

熱潜在性硬化剤は、エポキシ基と反応し、あるいはエポキシ基同士の重合を促進させることによりエポキシ樹脂を硬化させる。ただし、全ての熱潜在性硬化剤がエポキシ基と反応するわけではなく、その一部は硬化物中に分散して残る。ここで、硬化物中に残った熱潜在性硬化剤を含む領域において、この領域を構成する熱潜在性硬化剤が吸水し易い物質であると、硬化物自体も吸水し易くなり耐湿性が低下することがある。

【0027】

それに対して、本発明の液晶シール剤は、かかる液晶シール剤を通常の液晶滴下方式で用いられている硬化温度（１２０～１５０付近）で加熱されると、低融点の熱潜在性硬化剤が反応に供される一方で、高融点の熱潜在性硬化剤が硬化物中に残存し、母材中に分散する。このような高融点の熱潜在性硬化剤は、剛直な分子骨格を有しており、結晶性が高い。そのために、本発明の液晶シール剤を硬化させた硬化物中には、高融点の熱潜在性硬化剤から構成された疎水性の高い領域が分散し、残存しているために、硬化物の耐湿性が極めて高くなる。

【0028】

また、本発明の液晶シール剤は、一液タイプとして有用であり、また保存安定性が高い。一液タイプの液晶シール剤とは、エポキシ樹脂などの主成分と熱潜在性硬化剤のような硬化促進成分とが使用する前の段階であらかじめ均一に混合されている液晶シール剤をいう。保存安定性が高いとは、液晶シール剤を室温付近で保存しても硬化反応がほとんど進行しないことを意味する。具体的には、液晶シール剤を２５で５日間保存したときの粘度の上昇率が、保存前の液晶シール剤の粘度の２倍以下であることが好ましい。

【0029】

（２）融点が１５０以下である熱潜在性硬化剤

本発明において第１の熱潜在性硬化剤として用いられる「融点が１５０以下である熱潜在性硬化剤」とは、融点が１５０以下であり、熱潜在硬化性を有する化合物をいう。

【0030】

このような（２）成分の好ましい例には、ジヒドラジド系、イミダゾール系、アミンアダクト系、ポリアミン系、およびポリアミノウレア系の熱潜在性硬化剤が含まれる。これらは単独で、または複数種を組み合わせ用いてもよい。また、かかる熱潜在性硬化剤の融点は、公知の融点測定装置によって測定することができる。

【0031】

前記ジヒドラジド系熱潜在性硬化剤とは、１分子内に２つのヒドラジド基を有し、熱潜在性硬化性を有する化合物をいう。このような熱潜在性硬化剤の好ましい例には、有機酸ジヒドラジドが含まれる。

【0032】

前記有機酸ジヒドラジドとは、１分子内に２個のヒドラジド基を有する有機酸を意味する。本発明の（２）成分として好ましく用いられる有機酸ジヒドラジドの例には、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（融点１２０）、パリンジヒドラジド（融点１２３～１２５）が含まれる。

【0033】

市販される融点１５０以下の有機酸ジヒドラジドの例には、パリンジヒドラジドであ

10

20

30

40

50

るアミキュアVDH（味の素ファインテクノ（株）製 融点120）、7,11-オクタジエン-1,18ジカルボヒドラジドであるアミキュアUDH（味の素ファインテクノ（株）製 融点150）が含まれる。

【0034】

前記イミダゾール系熱潜在性硬化剤とは、(i)イミダゾールに置換基などが導入されたイミダゾール誘導体、あるいは(ii)イミダゾールと、このイミダゾールと塩を形成し得る化合物とを反応させて得られるイミダゾール変性物をいう。

【0035】

前記(i)成分の例には、2-フェニルイミダゾールであるキュアゾール2PZ（四国化成（株）製 融点137～147）、2-メチルイミダゾールであるキュアゾール2MZ-P（四国化成工業（株）製 融点137～147）、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（四国化成工業（株）製 融点105～111）が含まれる。これらは市販品として容易に入手可能である。

10

【0036】

また、前記(ii)成分である化合物の例には、イミダゾールが導入された樹脂が含まれる。かかるイミダゾール変性物の例には、C11Z-CNS（四国化成工業（株）製 融点143～149）、2PZ-OK（四国化成工業（株）製 融点135）、アデカハードナーEH4346S（融点125）、アデカハードナーEH4347S（融点105）、アデカハードナーEH4356S（融点110）（以上、ADEKA（株）製）が含まれる。これらは市販品として容易に入手可能である。

20

【0037】

前記アミンアダクト系熱潜在性硬化剤とは、熱潜在硬化性を有し、触媒活性を有するアミン系化合物と任意の化合物とを反応させて得られる付加化合物のことをいう。このようなアミンアダクト系熱潜在性硬化剤は、熱によりアミンが解離して活性化する。上記のアミン系化合物の例には、1,2,3級アミノ基を有する化合物が含まれる。

【0038】

本発明の(2)成分として好ましく用いられるアミンアダクト系熱潜在性硬化剤の例には、アミキュアPN-40（融点110）やアミキュアPN-23（融点100）、アミキュアPN-31（融点115）、アミキュアPN-H（融点115）、アミキュアMY-24（融点120）、アミキュアMY-H（融点130）（以上、味の素ファインテクノ（株）製）が含まれる。

30

【0039】

前記ポリアミン系熱潜在性硬化剤とは、アミンとエポキシの反応物であるポリマー構造を有しており、触媒活性を有するアミンが任意の化合物と安定化構造を成している熱潜在硬化性を示す化合物をいう。本発明の(2)成分として好ましく用いられるポリアミン系熱潜在性硬化剤の例には、アデカハードナーEH4357S（ADEKA（株）製 融点73～83）が含まれる。

【0040】

前記ポリアミノウレア系熱潜在性硬化剤とは、アミン、尿素とイソシアネート化合物とを反応させて得られるウレア結合を有する化合物をいう。本発明の(2)成分として好ましく用いられるポリアミノウレア系熱潜在性硬化剤の例には、フジキュアFXE-1000（富士化成工業（株）製 融点120）やフジキュアFXE-1030（富士化成工業（株）製 融点140）、オミキュア94（ICIジャパン（株）製 融点127～129）が含まれる。

40

【0041】

また、本発明で用いられる(2)成分は、特に、融点が100以上であることが好ましい。このような熱潜在性硬化剤は、熱硬化性が非常に良好であるために、液晶シール剤の硬化速度を向上させる。かかる融点温度が100未満であると、低温領域での反応性が必要以上に高くなり、粘度安定性が極めて高くなることが懸念される。

【0042】

50

(3) 融点が180 以上である熱潜在性硬化剤

本発明において第2の熱潜在性硬化剤として用いられる「融点が180 以上である熱潜在性硬化剤」とは、融点が180 以上であり、熱潜在硬化性を有する化合物をいう。このような第2の熱潜在性硬化剤の好ましい例には、ジヒドラジド系、イミダゾール系、およびジアミド系の熱潜在性硬化剤が含まれる。このような熱潜在性硬化剤が用いられた液晶シール剤は、室温での粘度安定性が非常に良好となるために、可使時間の長さを保持しながら液晶表示パネルを製造することができる。上記の熱潜在性硬化剤は、単独で、または複数種を組み合わせて用いてもよい。

【0043】

中でも、(3)成分としては、ジヒドラジド系熱潜在性硬化剤が好ましい。このようなジヒドラジド系熱潜在性硬化剤の例には、イソフタル酸ジヒドラジド(IDH 日本ファインケム(株)製、融点220)、1,3,5-トリス(2-ヒドラジノカルボニルエチル)-イソシアヌレート(H C I C 日本ファインケム(株)製、融点197)が含まれる。

【0044】

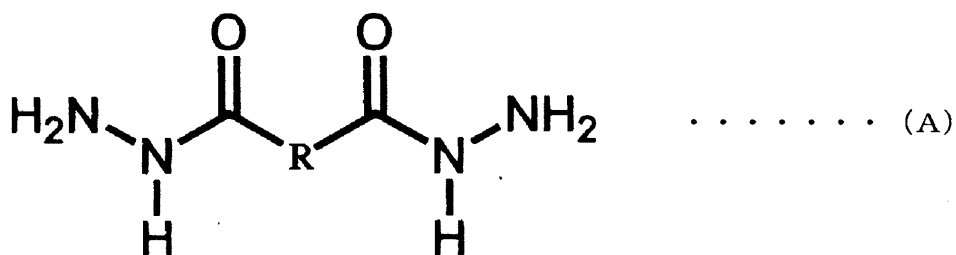
ジヒドラジド系熱潜在性硬化剤の中でも、かかる(3)成分としては、有機酸ジヒドラジドが好ましく、下記の一般式(A)で示される化合物が好ましい。本発明の有機酸ジヒドラジドとは、脂肪族ジカルボン酸をヒドラジド化した炭素数8以上のアルキレン基を有する化合物をいう。

【0045】

ここで、脂肪族ジカルボン酸の例には、アジピン酸ジヒドラジド(ADH 日本ファインケム(株)製、融点181 、25 の水100mlに対する溶解度10g)が含まれる。一般式(A)で示されるような有機酸ジヒドラジドが用いられた液晶シール剤は、耐水性が良好である。そのために、かかる液晶シール剤の硬化物は耐水性が高いから、液晶表示パネルに適用した場合には、高湿下でも硬化させた液晶シール剤と基板との接着強度が高く、優れた耐湿信頼性を示す液晶表示パネルが得られる。

【0046】

【化2】



上記の一般式(A)中のRは、炭素数8以上のアルキレン基を表す。

【0047】

本発明の(3)成分として好ましく用いられる有機酸ジヒドラジドの例には、セバシン酸ジヒドラジド(SDH 日本ファインケム(株)製、融点190 、25 の水100mlに対して不溶)、ドデカン二酸ジヒドラジド(N - 12 日本ファインケム(株)製、融点189 、25 の水100mlに対して不溶)が含まれる。

【0048】

前記イミダゾール系熱潜在性硬化剤とは、前記(2)成分で説明した定義と同様に、(i)イミダゾールに置換基などが導入されたイミダゾール誘導体、あるいは(ii)イミダゾールと、樹脂またはイミダゾールと塩を形成し得る化合物とを反応させて得られるイミダゾール変性物をいう。この中でも、(3)成分としては、分子量の増加や、樹脂骨格を構成する分子の結合を強化させるなどして、融点が180 以上とされたイミダゾール系化合物が該当する。

【0049】

上記のようなイミダゾール系熱潜在性硬化剤の中でも前記(3)成分として好ましくは、(i)成分であるイミダゾール誘導体である。このようなイミダゾール誘導体の例には、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンが含まれる。このような化合物は、キュアゾール2E4MZ-A(四国化成工業(株)製 融点215~225)などの市販品として入手可能である。

【0050】

本発明のジアミド系熱潜在性硬化剤とは、1分子内に2つのアミド基を有し、熱潜在硬化性を有する化合物をいう。本発明の(3)成分として好ましく用いられるジアミド系熱潜在性硬化剤の例には、ジシアンジアミド(融点209)など)が含まれる。その具体的には、AH-154(融点200)、AH-162(融点200)(以上、味の素ファインテクノ(株)製)が含まれ、これらは市販品として容易に入手可能である。

10

【0051】

前記(3)成分として好ましく用いられる化合物は、単独で、または複数種を組み合わせ用いてもよい。また、上記の(3)成分に加えて、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド(PHBH 日本ファインケム(株)製、融点264)のようなヒドラジド類を用いてもよい。さらに、(3)成分として用いられる熱潜在性硬化剤は、水洗法、再結晶法などによって高純度化されていることが好ましい。

【0052】

また、(3)成分は、25の水100mlに対する溶解度が20g以下であることが好ましい。特に好ましくはかかる溶解度が5g以下である。このような(3)成分が用いられた液晶シール剤は、耐湿性が良好となるので、結果として、液晶表示パネルの耐湿信頼性が向上する。ここで、かかる(3)成分の溶解度は0gに近づくほど、調製される液晶シール剤の耐湿性が向上する。ただし、かかる溶解度が20gを超えると液晶シール剤の耐湿性が低く劣るので、液晶表示パネルに適用した場合には耐湿信頼性が低下することがある。

20

【0053】

液晶シール剤の耐湿性や硬化速度を向上させるためには、(2)成分および(3)成分としてジヒドラジド系熱潜在性硬化剤を併用することがより好ましい。これまでに液晶シール剤用の熱潜在性硬化剤としてはモノヒドラジド系のものが知られている。このように官能基として1つのヒドラジド基を有するモノヒドラジド系熱潜在性硬化剤は、ジヒドラジド系のような多官能タイプと比べて、融点が低く、かつ他の樹脂との相溶性が高いために潜在硬化性が良好である。しかし、その一方で、かかる熱潜在性硬化剤が用いられた液晶シール剤の硬化物は、架橋密度や耐湿性の低さが問題となる。ところが、ジヒドラジド系の熱潜在性硬化剤は官能基として2つのヒドラジド基を有するので、潜在硬化性の高さに加えて反応性が良好である。そのために、かかる熱潜在性硬化剤を液晶シール剤に適用させた場合には、架橋密度が高く、さらには機械強度や耐水性が良好な硬化物が得られる。

30

【0054】

(2)成分および(3)成分の総配合量は、液晶シール剤100質量部中に1~25質量部であることが好ましく、より好ましくは3~20質量部である。このような液晶シール剤は、耐湿性や粘度安定性が良好であるから可使時間が長い。また、耐湿性が良好であるから、液晶表示パネルに適用した場合には、硬化させた液晶シール剤と基板との接着強度が高く、優れた表示性である液晶表示パネルが得られる。一方で、かかる総配合量が25質量部を超えると粘度安定性が悪く、1質量部未満であると硬化が不十分となる場合がある。

40

【0055】

また、(2)成分の配合質量をW1とし、(3)成分の配合質量をW2とすると、 $0.2 \leq W2 / (W1 + W2) \leq 0.8$ であることが好ましい。より好ましくは、 $0.4 \leq W2 / (W1 + W2) \leq 0.6$ である。このとき、(2)成分および(3)成分として複数種の化合物を液晶シール剤の調製に用いる場合には、各成分において用いられる化合物

50

の総量をW1、W2とみなす。このような液晶シール剤は粘度安定性が良好であるから可使時間が長くなり、かかる液晶シール剤を液晶表示パネルに適用した場合には、硬化させた液晶シール剤と基板との接着強度が高く、表示性や耐湿信頼性に優れた液晶表示パネルが得られる。

【0056】

また、本発明の液晶シール剤は、前述の(2)成分および(3)成分の活性水素当量の合計が、(1)成分のエポキシ当量に対して0.3～3.0であることが好ましい。活性水素当量は、(2)成分および(3)成分のエポキシ基と反応し得る水素の当量である。かかる活性水素当量は、NMRなどによって測定可能であるが、当該水酸基を有する材料の仕込み量から算出することもできる。

10

【0057】

前記活性水素当量が好適に調節された液晶シール剤は、エポキシ樹脂と硬化剤との反応性が高い。そのために、液晶シール剤を硬化させると、短時間で硬化が進み、かつ十分に硬化が進むので未硬化部分が残りにくい。ここで、かかる活性水素当量が3.0を超えると、硬化させた液晶シール剤中に(2)成分が多量に残るために、かかる硬化物の耐水性が低下することがある。一方で、活性水素当量が0.3未満であると、硬化がうまく進まずに未硬化部分が残る十分な機械強度を得ることができないことがある。

【0058】

上記のように融点の違いに係らず本発明で用いられる熱潜在性硬化剤は、いずれもアミノ基を有するアミン系の熱潜在性硬化剤である。このようなアミン系熱潜在性硬化剤が用いられた液晶シール剤は、室温での粘度安定性が極めて良好であるから、可使時間が長く、また、1液タイプの液晶シール剤として好ましく用いることができる。ここで、1液タイプの液晶シール剤とは、あらかじめ熱潜在性硬化剤のような硬化剤とエポキシ樹脂のような被硬化成分である主剤とが均一に混合されており、かつ保存時における安定性(保存安定性)が良好な液晶シール剤をいう。

20

【0059】

また、アミン系熱潜在性硬化剤は、加熱時において、アミン系熱潜在性硬化剤が有する活性水素が、後述する(6)成分および(7)成分中の(メタ)アクリル基に対して高い求核付加性を示す。これにより、アミン系熱潜在性硬化剤が用いられた液晶シール剤は、熱硬化性が高くなるために加熱時の硬化速度が極めて速い。このような液晶シール剤を液晶表示パネルの製造に用いれば、遮光エリアが存在するような場合にも過不足なく硬化が進むために、結果として表示性が良好な液晶表示パネルが得られるとともに、硬化時間が短縮されるために生産性が良好である。

30

【0060】

また、本発明の液晶シール剤は、(4)フィラ、(5)その他の添加剤、をさらに含んでいてもよい。このように(1)～(5)の成分を含む液晶シール剤は、熱硬化性液晶シール剤として好ましく用いられる。

【0061】

(4)フィラ

本発明のフィラとは、液晶シール剤の粘度制御や液晶シール剤を硬化させた硬化物の強度向上、または線膨張性を抑えることによって液晶シール剤の接着信頼性を向上させるなどの目的で用いられる充填剤をいう。

40

【0062】

本発明で好ましく用いることができるフィラは、公知のものを用いればよく、特に限定されない。フィラの例には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維、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、窒化ケイ素などの無機フィラが含まれる。

【0063】

50

本発明のフィラとしては、上記の無機フィラ以外にも液晶シール剤の特性を損なわない範囲であれば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、これらを構成するモノマと他のモノマとを共重合させて得た共重合体、ポリエステル微粒子、ポリウレタン微粒子、ゴム微粒子などの公知の有機フィラを用いてもよい。

【0064】

中でも、線膨張率、シールパターンの形状保持性を向上させるという観点からは無機フィラが好ましい。このような無機フィラの中では、UV透過性が高いことなどの理由から、二酸化ケイ素、タルクがより好ましい。また、無機または有機に係らず、本発明の液晶シール剤に用いられるフィラは、エポキシ樹脂やシランカップリング剤などでグラフト変性されたものでもよい。

10

【0065】

フィラの形状は、特に限定されず、球状、板状、針状などの定形物、または非定形物のいずれでもよい。また、フィラの最大粒径は、好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下である。フィラの粒径は、レーザ回折法によって測定され得る。このような粒径のフィラを含む液晶シール剤を液晶表示パネルの製造方法に用いれば、セルギャップの寸法安定性が非常に良好な液晶セルが形成され得る。

【0066】

フィラの配合量は、フィラを除く液晶シール剤100質量部中に1~40質量部であることが好ましく、より好ましくは10~30質量部の範囲内である。このようにフィラの配合量が調整された液晶シール剤は、基板に対する塗布性が良好である。また、フィラは光硬化性樹脂と併用してもよい。このようにフィラと光硬化性樹脂とが併用された液晶シール剤は、光硬化性が良好であり、短時間で硬化する。さらに、セルギャップの幅が略一定に保持されるために、寸法安定性が良好となる。

20

【0067】

(5) その他の添加剤

本発明の液晶シール剤には必要に応じて添加剤を含ませてもよい。本発明において好ましく用いられる添加剤の例には、熱ラジカル重合開始剤、シランカップリング剤などのカップリング剤、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑性、消泡剤が含まれる。これらの添加剤は、用途に応じて単独で、または複数種を組み合わせ用いてもよい。また、液晶セルのギャップを確保するために、スペーサーなどを含ませてもよい。スペーサーは、液晶シール剤に含ませてもよいし、予め液晶表示パネルを構成する基板に塗布して用いてもよい。

30

【0068】

熱硬化性シール剤を調製する場合には、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性を向上させるために溶剤を含ませてもよい。かかる溶剤は、(1)成分であるエポキシ樹脂に対して相溶性が良好であり、かつ沸点が $140\sim 220$ の範囲内であって、さらにはエポキシ基に対して不活性であることが好ましい。このような溶剤の例には、ケトン系、エーテル系、アセレート系の溶剤が含まれる。これらは単独で、または複数種を組み合わせ用いてもよい。

【0069】

また、本発明の液晶シール剤は、さらに上記成分(1)~(5)に加えて、(6)アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルモノマー、またはこれらのオリゴマー、(7)1分子内にエポキシ基および(メタ)アクリル基を少なくともそれぞれ1個以上有する(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂、(8)光ラジカル重合開始剤、を含んでもよい。このような液晶シール剤は、光および熱によって硬化する液晶シール剤として好ましく用いることができる。

40

【0070】

(6)アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルモノマー、またはこれらのオリゴマー

本発明に用いられるアクリル酸エステルモノマーおよび/またはメタクリル酸エステル

50

モノマー、またはこれらのオリゴマーの例には以下のものが含まれるが、特に限定されない。

【 0 0 7 1 】

ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；ネオペンチルグリコール１モルに４モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；ビスフェノールＡ１モルに２モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；トリメチロールプロパン１モルに３モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールジメタまたはトリアクリレートおよび／またはジメタまたはトリメタクリレート；ビスフェノールＡ１モルに４モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレートおよび／またはトリメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレートおよび／またはトリメタクリレート、またはそのオリゴマー；ペンタエリスリトールトリアクリレートおよび／またはトリメタクリレート、またはそのオリゴマー；ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび／またはポリメタクリレート；トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート；カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート；カプロラクトン変性トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート；アルキル変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび／またはポリメタクリレート；カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリアクリレートおよび／またはポリメタクリレート；ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートおよび／またはジメタクリレート；エチレンオキサイド変性リン酸アクリレートおよび／またはジメタクリレート；エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸アクリレートおよび／またはジメタクリレート；ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのオリゴアクリレートおよび／またはオリゴメタクリレートが含まれる。

【 0 0 7 2 】

また、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルモノマー、またはこれらのオリゴマーの例には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などの全てのエポキシ基を、（メタ）アクリレート酸と反応させて得られる、エポキシ樹脂を完全に（メタ）アクリル化した樹脂も含まれる。

【 0 0 7 3 】

これらのアクリル酸エステルモノマーおよび／またはメタクリル酸エステルモノマー、またはこれらのオリゴマーは、単独でも、または複数種を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 7 4 】

（６）成分を液晶シール剤に含ませる場合には、（１）エポキシ樹脂の配合量が、（６）成分１００質量部に対し２０～２００質量部であることが好ましい。このような液晶シール剤を光や熱によって硬化させれば、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高い硬化物が得られる。液晶シール剤の硬化物のＴｇは、動的粘弾性測定装置（ＤＭＡ）で測定することができる。また、高純度の液晶シール剤を得るなどの目的から、（６）成分は、水洗法などによって高純度化させたものを使用することが好ましい。

【 0 0 7 5 】

（７）（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂

本発明の（メタ）アクリル変性エポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂と（メタ）アクリレー

トとを反応させて得られる化合物をいう。かかる化合物の例には、(a) 1分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを併せ持つ化合物、(b) (メタ)アクリレートの重合体がエポキシ樹脂のような母材中に分散した化合物が含まれる。

【0076】

前記(a) 1分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを併せ持つ化合物の例には、ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸やフェニルメタクリレートとを、例えば、塩基性触媒下で反応することにより得られる樹脂が含まれる。このような変性エポキシ樹脂は、樹脂骨格内にエポキシ基と(メタ)アクリル基とを併せ持つために、液晶シール剤の(1)成分との相溶性に優れる。そのため、ガラス転移温度(T_g)が高く、かつ接着性が高い硬化物を与える。

10

【0077】

変性エポキシ樹脂の原料となるエポキシ樹脂の例には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂が含まれる。また、変性エポキシ樹脂は、分子蒸留法、洗浄法などによって高純度化されていることが好ましい。

【0078】

前記(b) (メタ)アクリレートの重合体がエポキシ樹脂のような母材中に分散した化合物の例には、エポキシ樹脂をアクリル変性させたアクリルゴム変性エポキシ樹脂が含まれる。このようなアクリルゴム変性エポキシ樹脂は、公知であって市販されているものを用いてもよいし、任意に合成させた樹脂を用いてもよい。

20

【0079】

(8) 光ラジカル重合開始剤

本発明の光ラジカル重合開始剤とは、光によってラジカルを発生する化合物をいう。光ラジカル重合開始剤の例には、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサトン類、α-アシロキシムエステル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、フェニルグリオキシレート類、ベンジル類、アゾ系化合物、アントラキノン類、ジフェニルスルフィド系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、有機色素系化合物、鉄-フタロシアニン系化合物が含まれるが、特に限定されず、光重合開始剤として公知のものを用いることができる。これらは単独で、または複数種を組み合わせ用いてもよい。

30

【0080】

このような光ラジカル重合開始剤を含む液晶シール剤は、光硬化による仮硬化が可能となるので、液晶表示パネルを製造する場合の作業工程が容易になる。また、(8)成分の配合量は、液晶シール剤100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤の配合量が0.01質量部以上であると光を照射することによって短時間で硬化させることができる。かかる配合量が5質量部以下であると、液晶シール剤の塗布性が良好であり、かつ光照射によって均一に硬化した硬化物が得られる。

【0081】

[液晶シール剤の調製方法]

40

本発明の液晶シール剤を調製する方法は、特に限定されず、公知の技術を用いることができる。また、液晶シール剤の各成分を混合する手段の例には、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、ボールミル混練機、遊星式攪拌機が含まれるが、特に限定されず、公知の混練機械を用いればよい。いずれかの方法により好適に混合された液晶シール剤は、フィルタでろ過され、不純物を取り除かれる。そして、真空脱泡処理が施されてからガラス瓶やポリ容器に密封充填され、必要に応じて貯蔵、輸送される。

【0082】

次に、本発明の液晶表示パネルの製造方法について説明する。前述した本発明の液晶シール剤は、液晶注入方式および液晶滴下方式のいずれにも適用可能である。以下に、液晶注入方式および液晶滴下方式に関する本発明の液晶表示パネルの製造方法について順次説

50

明する。

【 0 0 8 3 】

[液晶注入方式による液晶表示パネルの製造方法]

本発明の液晶注入方式による液晶表示パネルの製造方法は、対向する 2 枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせるることにより製造される液晶表示パネルの製造方法において、(1) 本発明にかかる液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成され、液晶の注入口が設けられた枠状の表示領域を有する基板を準備する工程と、(2) 前記液晶シール剤を介して 2 枚の基板を重ね合わせた後に、加熱圧縮して基板同士を貼り合わせるることにより、前記基板の間に液晶セルを形成する工程と、(3) 前記注入口から前記液晶セル内に液晶を注入する工程と、(4) 封止用シール剤によって前記液晶が注入された液晶セルの注入口を封止する工程と、を含む。

10

【 0 0 8 4 】

(1) の工程では、2 枚の基板のうちいずれか一方に液晶シール剤が塗布され、枠状の表示領域を配置した基板が準備される。ここで、枠状の表示領域には、液晶が注入される注入口が形成される。

【 0 0 8 5 】

本発明の液晶表示パネルに用いられる 2 枚の基板の例には、T F T がマトリックス状に形成されたガラス基板や、カラーフィルタ、ブラックマトリクスが形成された基板が含まれる。基板の材質の例には、ガラスやポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、P M M A などのプラスチックが含まれる。このような基板の表面には、酸化インジウムに代表される透明電極、ポリイミドなどに代表される配向膜、その他無機質イオン遮蔽膜などが施工されていてもよい。

20

【 0 0 8 6 】

液晶シール剤は、本発明にかかるものが好ましく用いられる。液晶シール剤は、表示領域などの枠を形成するだけでなく、2 枚の基板を一定の間隔をあけて貼り合わせるための接着剤としても作用する。液晶注入方式によって液晶表示パネルを製造する場合には、本発明にかかる液晶シール剤の中でも熱硬化性シール剤が特に好ましい。

【 0 0 8 7 】

基板上に液晶シール剤を塗布する方法は、特に限定されない。かかる塗布方法の例には、スクリーン印刷やディスペンサによる塗布が含まれる。なお、液晶シール剤は、互いの基板の表面に塗布されていてもよい。

30

【 0 0 8 8 】

液晶シール剤が塗布された後の基板には、必要に応じてプレキュア処理が行われる。プレキュア処理とは、液晶シール剤を仮硬化させるための予備乾燥をいう。プレキュア処理にかかる加熱温度や処理時間などは特に限定されない。

【 0 0 8 9 】

ただし、液晶シール剤に溶剤が含まれている場合には、液晶シール剤中の溶剤の総量のうち少なくとも 9 5 質量% を除去し、かつ液晶シール剤に含まれる熱潜在性硬化剤の熱活性温度以下となるように加熱温度を設定することが好ましい。脱溶剤化とは、液晶シール剤の中から溶剤を蒸発させるなどして取り除くことをいう。このような観点から、好ましいプレキュア処理の加熱条件としては、加熱温度が 6 0 ~ 1 1 0 、加熱時間が 5 ~ 6 0 分の範囲内である。

40

【 0 0 9 0 】

また、プレキュア処理では、熱によって液晶シール剤の特性が損なわれないように、加熱温度を高くするほどに、加熱時間を短くすることが好ましい。このとき、加熱温度を 1 1 0 以上とした場合にも液晶シール剤の脱溶剤化は可能であるが、必要以上に硬化が進み、セルギャップの幅が変わる場合がある。そのため、プレキュア処理時の加熱条件は、液晶シール剤を構成する各成分の種類などに応じて適宜決定する。

【 0 0 9 1 】

(2) の工程では、液晶シール剤が予備乾燥された基板ともう一方の基板とが重ね合さ

50

れ、かつ位置合わせが行われた後に、加熱圧縮される。加熱圧縮により液晶シール剤が硬化するために、液晶シール剤を介して2枚の基板同士が貼り合わされる。このとき、加熱圧縮する際の加圧条件などを適宜調節することにより、基板同士を貼り合わせた後の液晶シール剤の厚みが、 $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ の範囲内で均一とすることが好ましい。

【0092】

基板同士を加熱圧縮する際の加熱条件は、特に限定されない。一般的には、加熱条件を $100 \sim 160$ の温度範囲で $0.5 \sim 24$ 時間とすれば、液晶シール剤を好適に硬化させることができる。

【0093】

また、2枚の基板を加熱圧縮する際には、枚葉熱プレス機を用いてもよい。枚葉熱プレス機とは、一組ずつ2枚の基板を接着させる熱プレス機をいう。このような枚葉式熱プレス機の例には、真空下での加熱が可能な真空枚葉熱プレス機や、大気圧下において熱板を介して強制的に加熱圧縮する剛体枚葉熱プレス機が含まれる。

【0094】

枚葉熱プレス機によって2枚の基板を貼り合わせる場合には、まず、重ね合わせた2枚の基板を、 $100 \sim 160$ で2～10分程度、加熱圧縮して仮接着する。次に、プレス機の圧を開放して、プレス機から貼り合わされた2枚の基板を取り出す。続いて、温度が略一定に保持された加熱オープン中で完全に液晶シール剤を硬化させる。ここで、液晶シール剤を加熱する工程は、2段またはそれ以上の複数段のどちらであってもよい。また、枚葉プレス機に替わって、多数枚一括加熱圧縮接着方式で液晶表示セルを製造してもよい。

【0095】

(3)の工程では、注入口から液晶セル内に液晶が注入される。液晶は、セルの容積に応じて適宜決定されればよく、特に限定されない。

【0096】

(4)の工程では、封止用シール剤によって前記液晶が注入された液晶セルの注入口が封止される。封止用シール剤の例には、2液硬化型シール剤や紫外線硬化型シール剤が含まれるが、特に限定されない。

【0097】

[液晶滴下方式による液晶表示パネルの製造方法]

本発明の液晶滴下方式による液晶表示パネルの製造方法は、対向する2枚の基板を、液晶シール剤を介して貼り合わせることににより製造される液晶表示パネルの製造方法において、(10)本発明にかかる液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成された枠状の表示領域を有する基板を準備する工程と、(11)未硬化状態の前記表示領域内、またはもう一方の基板の上に液晶を滴下する工程と、(12)前記液晶が滴下された基板と、もう一方の基板とを減圧下にて重ね合わせる工程と、(13)前記重ね合わせた2枚の基板の間にある前記液晶シール剤を加熱によって硬化させる工程と、を含む。

【0098】

(10)の工程では、本発明にかかる液晶シール剤によって画素配列領域が包囲されるように形成された枠上の表示領域を含む基板が準備される。ここで用いられる基板や液晶シール剤を基板に塗布する方法などは液晶注入方式と同じとすればよく、特に限定されない。また、液晶滴下方式によって液晶表示液晶表示パネルを製造する場合には、光および熱硬化性シール剤が好ましく用いられる。

【0099】

(11)の工程では、表示領域となる未硬化状態の枠内、またはもう一方の基板の上に適量の液晶が滴下される。この液晶滴下は、通常、大気圧下で行われる。このとき、液晶が枠内に収まるように枠のサイズに応じて液晶の滴下量を調節することが好ましい。このようにして枠内に液晶を滴下すれば、液晶の容量が貼り合わせ後の枠と基板とで囲まれる空のセルの容量を超えることがない。そのため、枠に過剰の圧力がかからないので、枠を形成するシールが破れるおそれが少ない。

【0100】

また、(11)の工程で、液晶が滴下されるもう一方の基板とは、表示領域を有する基板とは異なる基板を意味する。かかるシールが配置されていない基板の上に液晶を滴下する場合には、基板同士を重ね合わせたときに、表示領域となり得るもう一方の基板上の任意の位置に液晶を滴下すればよい。

【0101】

(12)の工程では、減圧下にて、液晶が滴下された基板が、もう一方の基板と重ね合わされる。ここで、基板同士の重ね合わせは、真空貼り合せ装置などを用いて行なえばよいが、特に限定されない。通常、液晶滴下方式では、基板の重ね合わせが減圧下で行われる。このように減圧下で重ね合わせる理由としては、気圧差を利用して基板同士を貼り合

10

【0102】

(13)の工程では、重ね合わせた2枚の基板の間にある液晶シール剤を硬化させる。かかる液晶シール剤の硬化処理は、硬化剤の種類に応じて適宜決定されればよく、特に限定されない。光硬化性の液晶シール剤が用いられている場合には、紫外線などの光照射が行われ、さらに熱硬化性の液晶シール剤が用いられている場合には、加熱処理が適宜行われる。

【0103】

硬化処理において液晶シール剤を硬化させるために照射される光の種類や照射時間、あるいは加熱時の温度や時間などの硬化処理条件は、用いられる液晶シール剤の組成に応じて適宜選択すればよい。例えば、液晶シール剤を光によって硬化させる場合には、硬化条件を、加圧下で紫外線を1000～18000mJの範囲内で照射すればよい。また、液晶シール剤を加熱硬化させる場合には、無加圧のまま加熱温度を110～140の範囲内とし、1時間の加熱を行えば、十分に液晶シール剤を硬化させることができる。

20

【0104】

液晶注入方式および液晶滴下方式に係らず、本発明の液晶シール剤と製造方法とを組み合わせることによって製造された液晶表示パネルは、耐湿信頼性が良好である。本発明には、これらの液晶表示パネルも含まれる。

【0105】

以下に、本発明にかかる実施例、比較例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。ただし、本発明はここに示す形態に限定されない。

30

【0106】

先ず、本実施例および比較例において液晶シール剤の調製に用いた各成分について説明する。以下の実施例および比較例では、後述する2種類の液晶シール剤(液晶シール剤a, b)を適宜選択して用いた。ここで、液晶シール剤aは熱硬化性シール剤として作用し、液晶シール剤bは光および熱硬化性シール剤として作用する。

【0107】

(1) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、o-クレゾールノボラック型固形エポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製、環球法による軟化点75、エポキシ当量215g/eq)を用いた。

40

【0108】

(2) 融点が150以下である第1の熱潜在性硬化剤

第1の熱潜在性硬化剤としては、(a)2-フェニルイミダゾール(アデカハードナーEH4346S ADEKA(株)製、融点125)、(b)ポリアミノウレア系(フジキュアFXE-1000 富士化成工業(株)製、融点120)、(c)アミンアダクト系(アデカハードナーEH4357S ADEKA(株)製、融点78)、(d)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(アミキュアVDH 味の素ファインテクノ(株)製、120;25の水100mlに対する溶解度100g超)の4種類の熱潜在性硬化剤を適宜用いた。

50

【0109】

(3) 融点が180 以上である第2の熱潜在性硬化剤

第2の熱潜在性硬化剤としては、(a)ジアミド系(AH-154 味の素ファインテクノ(株)製、融点200)、(b)イミダゾール系(キュアゾール2E4MZ-A 四国化成工業(株)製、融点220)、(c)ドデカンジオヒドラジド(N-12 日本ファインケム(株)製、融点189 ; 25 の水100mlに対して不溶)、(d)セバシン酸ジヒドラジド(SDH 大塚化学(株)製、融点190)、(e)脂肪酸ジカルボン酸(ADH 日本ファインケム(株)製、融点181 ; 25 の水100mlに対する溶解度10g)の5種類を適宜用いた。

【0110】

(4) フィラ

フィラとしては、(a)無定型シリカ(MU-120 信越化学工業(株)製)、(b)無定型アルミナ(UA-5105 昭和電工(株)製)、(c)無機球状シリカ(シーフォスターS-30 日本触媒(株)製、平均一次粒子径0.3 μm、比表面積11m²/g)の3種類を適宜用いた。

【0111】

(5) その他の添加剤

その他の添加剤としては、シランカップリング剤(γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン KBM-403 信越化学工業(株)製)を用いた。

【0112】

(6) アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルモノマー、またはこれらのオリゴマー

(6)成分としては、ビスフェノールA型エポキシジメタクリレート(3000M 共栄社化学(株)製)、およびビスフェノールA型エポキシアクリレート(EB-3700 ダイセルサイテック(株)製)を適宜選択して用いた。

【0113】

(7) (メタ)アクリル変性エポキシ樹脂

(メタ)アクリル変性エポキシ樹脂としては、以下の合成例1で得られたエポキシ樹脂をアクリル変性させたアクリルゴム変性エポキシ樹脂を用いた。

【0114】

[合成例1]

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコ中に、液状エポキシ樹脂であるビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポミックR-140P 三井化学(株)製)600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、およびトルエン50gを仕込み、乾燥エア気流下で110、5時間加熱攪拌した。次に、この混合物の中に、ブチルアクリレート350g、グリシジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g、およびアゾビスイソブチロニトリル2gを加えて、反応系内に窒素を導入しながら70、3時間反応させた後に、さらに90、1時間反応させた。最後に、調製された混合物を110の減圧下で脱トルエン化し、アクリルゴム変性エポキシ樹脂を得た。

【0115】

(8) 光ラジカル重合開始剤

光ラジカル重合開始剤としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア184 チバスペシャティケミカル(株)製)を用いた。

【0116】

さらに、必要に応じ溶剤として、プロピレングリコールジアセテート(ダウノールPGDA ダウケミカル(株)製)を用いた。また、上記の他にも、熱潜在性硬化剤Aとして、モノヒドラジド系熱潜在性硬化剤(SMH 大塚化学(株)製、融点148 ; 25の水100mlに対する溶解度10g未満)を適宜用いた。

【0117】

また、各実施例および比較例では、(i) 液晶シール剤の粘度安定性、(i i) 熱硬化性シール剤の接着強度、(i i i) 光および熱硬化性シール剤の接着強度、(i v) 熱硬化性シール剤が用いられた液晶表示パネルの表示性、(v) 光および熱硬化性シール剤が用いられた液晶表示パネルの表示性、をそれぞれ測定、評価し、液晶シール剤の特性を評価した。各測定の詳細を以下に示す。ここで、(i) の液晶シール剤の粘度安定性の評価方法は、熱硬化性シール剤、光および熱硬化性シールのいずれも同じ方法を用いた。

【 0 1 1 8 】

(i) 液晶シール剤の粘度安定性

E 型粘度計を用いて液晶シール剤の 2 5 における粘度値を測定した。粘度測定に供する液晶シール剤は、ポリエチレン製容器に密封した後に、2 5 にて5日間保管した。そして、所定期間経過後に、E 型粘度計にて2 5 の粘度値を測定し、測定された値を基に、密封前の粘度値を1 0 0 とした場合の2 5 / 5 日経過後の粘度値の変化率を算出した。このとき、かかる変化率が1 0 % 未満の場合には粘度安定性が極めて高い() とし、1 0 % 以上1 5 % 未満の場合には粘度安定性が高い(o) とし、1 5 % を超える変化があった場合には粘度安定性が悪い(x) とし、3 段階で評価した。

10

【 0 1 1 9 】

(i i) 熱硬化性シール剤の接着強度

まず、5 μ m のガラスファイバを1 質量% 添加した液晶シール剤を、2 5 m m $\times$ 4 5 m m $\times$ 厚さ5 m m の無アルカリガラス上に直径1 m m の円状にスクリーン印刷し、9 0 、1 0 分プレキュア処理した。次に、この基板と対となる同様のガラスを十字に貼り合わせ

20

【 0 1 2 0 】

完成した試験片を、引張試験機(モデル2 1 0 インテスコ(株) 製) を用いて、引張速度を2 m m / 分とし、ガラス底面に対して平行な方向に引き剥がすことにより平面引張強度を測定した。ここで、接着強度は、平面引張強度の大きさに応じて2 段階で評価した。すなわち、引張強度が1 5 M P a 以上となる場合を接着強度が特に高い() とし、引張強度が1 0 M P a 以上1 5 M P a 未満となる場合を接着強度が高い(o) とし、引張強度が1 0 M P a 未満となる場合を接着強度が低い(x) とした。

【 0 1 2 1 】

また、上記と同じ方法で作製した試験片を、1 2 1 、2 気圧、湿度1 0 0 % 、4 0 時間の条件下でプレッシャークッカー試験した後に、上記と同じ方法で平面引張強度を測定することにより、プレッシャークッカー試験前後での平面引張強度を比較した。プレッシャークッカー試験後の引張強度が1 0 M P a 以上となる場合を、耐湿接着信頼性が特に高い() とし、引張強度が7 M P a 以上1 0 M P a 未満となる場合を、耐湿接着信頼性が高い(o) とし、引張強度が7 M P a 未満となる場合を、耐湿接着信頼性が低い(x) とした。

30

【 0 1 2 2 】

(i i i) 光および熱硬化性シール剤の接着強度

まず、5 μ m のガラスファイバを1 質量% 添加した液晶シール剤を、2 5 m m $\times$ 4 5 m m $\times$ 厚さ5 m m の無アルカリガラス上に直径1 m m の円状にスクリーン印刷し、対となる同様のガラスを十字に貼り合わせた。次に、この貼り合わせた2 枚の基板をクリップで挟み込むことにより荷重をかけたところに、紫外線照射装置(ウシオ電機(株) 製) を用いて、1 0 0 m W / c m ² の紫外線を照射し、光のみで液晶シール剤を硬化させた試験片を作製した。このとき、紫外線の照射エネルギーを2 0 0 0 m J とした。

40

【 0 1 2 3 】

完成した試験片を、オープンを用いて窒素雰囲気中で1 2 0 、6 0 分加熱処理した。完成した試験片の平面引張強度を、引張試験機(モデル2 1 0 インテスコ(株) 製) を用いて測定した。このとき、平面引張強度の測定、測定結果の評価、ならびにプレッシャークッカー試験前後での平面引張強度の比較を、前述の熱硬化性シール剤と同じ方法で行った。

50

【 0 1 2 4 】

(i v) 熱硬化性シール剤が用いられた液晶表示パネルの表示性

透明電極および配向膜を付した 4 0 m m × 4 5 m m ガラス基板 (R T - D M 8 8 P I N E H C (株) 製) 上に、 5 μ m のガラスファイバを 1 質量 % 添加した熱硬化性シール剤を用いて、 0 . 5 m m の線幅、 5 0 μ m の厚みで 3 5 m m × 4 0 m m の枠型を描画した。このとき、枠には、液晶の注入口を設けた。また、描画には、ディスペンサ (ショットマスター 武蔵エンジニアリング社製) を用いた。

【 0 1 2 5 】

描画された熱硬化性シール剤をプレキュア処理として、 1 0 分間、加熱乾燥した後に、対となるもう一方のガラス基板を重ね合わせてから、これを治具で固定し、オープンにて 1 2 0 、 6 0 分の加熱処理を施した。

10

【 0 1 2 6 】

次に、貼り合わせた後のセル内容量に相当する液晶材料 (M L C - 1 1 9 0 0 - 0 0 0 メルク (株) 製) を、 2 枚の基板の間に形成された液晶セルの中に注入口から注入してから、かかる注入口をシール剤 (ストラクトボンド E S - 3 0 2 三井化学 (株) 製) で封止することにより液晶表示パネルとした。

【 0 1 2 7 】

作製された液晶表示パネルの表面のうち、フロント側に偏向板を、さらにリヤ側に反射板付きの偏向板をそれぞれ貼り付けた。そして、この液晶表示パネルに対して、直流電源装置にて 5 V の電圧をかけることにより、液晶表示パネルを駆動させた。このとき、液晶シール剤によって形成されたシール近傍の液晶表示機能が、駆動初期から正常に機能するか否かを目視によって観察し、以下に示す基準により液晶表示パネルの表示性を 2 段階で評価した。

20

【 0 1 2 8 】

かかる液晶表示パネルの表示性は、シールの際まで液晶表示機能が発揮されている場合を表示性が良好 (○) とし、シールの際付近から枠の内側に向かって 0 . 3 m m 離れたところまで表示機能が発揮されていない場合を、表示性が著しく悪い (×) とした。

【 0 1 2 9 】

また、上記の液晶表示パネルを、 1 2 1 、 2 気圧、湿度 1 0 0 % 、 4 0 時間の条件でプレッシャークッカー試験してから、さらに同様の方法で液晶表示パネルの表示性を評価することにより、プレッシャークッカー試験前後での液晶表示パネルの表示性を比較検討した。

30

【 0 1 3 0 】

(v) 光および熱硬化性シール剤が用いられた液晶表示パネルの表示性

透明電極および配向膜を付した 4 0 m m × 4 5 m m ガラス基板 (R T - D M 8 8 P I N E H C (株) 製) 上に、 5 μ m のガラスファイバを 1 質量 % 添加した光および熱硬化性シール剤を用いて、 0 . 5 m m の線幅、 5 0 μ m の厚みで 3 5 m m × 4 0 m m の枠型を描画した。描画には、ディスペンサ (ショットマスター 武蔵エンジニアリング (株) 製) を用いた。

【 0 1 3 1 】

次に、貼り合わせた後のパネル内容量に相当する液晶材料 (M L C - 1 1 9 0 0 - 0 0 0 メルク (株) 製) を、ディスペンサにて精密に滴下した。続いて、 9 0 P a の減圧下で 2 枚のガラス基板を対向するように重ね合わせてから、荷重をかけて固定し、さらに、紫外線照射装置 (ウシオ電機 (株) 製) を用いて、 1 0 0 m W / c m ² の紫外線を照射し、液晶シール剤を硬化させた。このとき、紫外線の照射エネルギーを 2 0 0 0 m J とした。光源には、メタルハライドランプを使用し、積算光量の測定には 3 0 0 ~ 3 9 0 n m の測定波長範囲を有し、ピーク感度波長が 3 6 5 n m の紫外線積算光量計 (U V R - T 3 5 トプコン (株) 製) を用いた。また、光によって液晶シール剤を硬化させた後には、さらに 1 2 0 で 6 0 分、加熱することにより液晶シール剤を硬化させた。

40

【 0 1 3 2 】

50

貼り合わされた2枚の基板の両面に、それぞれ偏向フィルムを貼り付けて液晶表示パネルとした。この液晶表示パネルに対して、直流電源装置にて5Vの電圧をかけることにより、液晶表示パネルを駆動させた。このとき、液晶シール剤によって形成されたシール近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するかどうかを目視によって観察し、所定の基準によって液晶表示パネルの表示性を2段階で評価した。ここで、液晶表示パネルの表示性を評価する基準は、前述の熱硬化性シール剤と同じであるために詳細な説明は省略する。

【0133】

また、上記の液晶表示パネルを、121、2気圧、湿度100%、40時間の条件でプレッシャークッカー試験し、さらに同様の方法で液晶表示パネルの表示性を評価することにより、プレッシャークッカー試験前後での液晶表示パネルの表示性を比較検討した。

10

【0134】

さらに、各液晶シール剤について行った評価結果を集計し、以下の基準によって液晶シール剤の特性を総合的に3段階で評価した。ここで、各評価結果において、粘度安定性、接着性、液晶表示パネルの表示性の全て、またはいずれかが特に良好()であった場合には、液晶シール剤の特性が特に良好()とし、各評価結果において、粘度安定性、接着性、液晶表示パネルの表示性の全てが良好(○)であった場合には、液晶シール剤の特性が良好(○)とし、各評価結果において、粘度安定性、接着性、液晶表示パネルの表示性のいずれかが好ましくないもの、すなわち、1つでも×がある場合には、液晶シール剤の特性が悪い(×)とした。

20

【0135】

[実施例1]

(1)成分として、O-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(EOCN-1020-75 日本化薬(株)製)25質量部を、溶剤であるプロピレングリコールジアセテート(ダウノールPGDA ダウケミカル(株)製)15質量部に加熱溶解させた。さらに、後述する合成例1のアクリルゴム変性エポキシ樹脂20質量部、(2)成分として、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(アミキュアVDH-J 味の素ファインテクノ(株)製)9質量部、(3)成分として、ドデカンジオヒドラジド(N-12 日本ファインケム社製)4質量部、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン(キュアゾール2E4MZ-A 四国化成工業(株)製)2質量部、(4)成分として、無定型シリカ(MU120 信越化学工業(株)製)2質量部、無定型アルミナ(UA-5105 昭和電工製)13質量部、(5)成分として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403 信越化学工業(株)製)5質量部を加え、ミキサーで予備混合した。続けて、3本ロールを用いて固体原料が5μm以下になるまで混練した後に、混練物を真空脱泡処理することによって熱硬化性シール剤を調製した。

30

【0136】

[実施例2]

(3)成分をセバシン酸ジヒドラジド(SDH)を4質量部とした以外は、すべて実施例1と同じように液晶シール剤を調製した。

40

【0137】

[実施例3]

(2)成分の配合量を2質量部とし、(3)成分を2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン(キュアゾール2E4MZ-A)を未使用とし、かつドデカンジオヒドラジド(N-12)を13質量部とした以外は、すべて実施例1と同じように液晶シール剤を調製した。

【0138】

[実施例4]

(2)成分の配合量を13質量部とし、(3)成分を2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン(キュアゾール

50

2 E 4 M Z - A) を未使用とし、かつドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) を 2 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 3 9 】

[実施例 5]

(2) 成分を 2 - フェニルイミダゾール (アデカハードナー E H - 4 3 4 6 S) を 9 質量部とし、(3) 成分を 2 , 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - エチル - 4 ' - メチルイミダゾリル - (1 ')] - エチル - s - トリアジン (キュアゾール 2 E 4 M Z - A) を未使用、かつドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) を 6 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 4 0 】

10

[実施例 6]

(2) 成分をポリアミノウレア系 (フジキュア F X E - 1 0 0 0) 9 質量部とし、(3) 成分を 2 , 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - エチル - 4 ' - メチルイミダゾリル - (1 ')] - エチル - s - トリアジン (キュアゾール 2 E 4 M Z - A) を未使用、かつドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) を 6 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 4 1 】

[実施例 7]

(2) 成分をアミンアダクト系 (アデカハードナー E H - 4 3 5 7 S) 9 質量部とし、(3) 成分を 2 , 4 - ジアミノ - 6 - [2 ' - エチル - 4 ' - メチルイミダゾリル - (1 ')] - エチル - s - トリアジン (キュアゾール 2 E 4 M Z - A) を未使用、かつドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) を 6 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

20

【 0 1 4 2 】

[実施例 8]

(2) 成分の配合量を 6 質量部とし、(3) 成分を脂肪酸ジカルボン酸 (A D H) を 9 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 4 3 】

[実施例 9]

(1) 成分として、O - クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (E O C N - 1 0 2 0 - 7 5 日本化薬 (株) 製) 1 5 質量部を、ビスフェノール A 型エポキシジメタクリレート (エポキシエステル 3 0 0 0 M 共栄社化学 (株) 製) 3 0 質量部に加熱溶解させて均一溶液とした。次に、この混合溶液を冷却した後に、ビスフェノール A 型エポキシアクリレート (E B 3 7 0 0 ダイセルサイテック (株) 製) 2 0 質量部、(8) 光ラジカル重合開始剤として、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (イルガキュア 1 8 4 チバスペシャティケミカル (株) 製) 2 質量部、(2) 成分として、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 (アミキュア V D H - J 味の素ファインテクノ (株) 製) 6 質量部、(3) 成分として、イミダゾール系 (キュアゾール 2 E 4 M Z - A 四国化成工業 (株) 製) 2 質量部、およびドデカンジオヒドラジド (N - 1 2 日本ファインケム (株) 製) 4 質量部、(4) 成分として、球状シリカ (シーフォスター S - 3 0 日本触媒 (株) 製) 2 0 質量部、(5) 成分として、γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (K B M 4 0 3 信越化学工業 (株) 製) 1 質量部を加え、ミキサーで予備混合した。さらに、3 本ロールで固体原料が 5 μ m 以下になるまで混練し、目開き 1 0 μ m のフィルタ (M S P - 1 0 - E 1 0 S A D V A N T E C (株) 製) でろ過した後に、真空脱泡処理することによって光および熱硬化性液晶シール剤を調製した。

30

【 0 1 4 4 】

[実施例 1 0]

(3) 成分をドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) に替えてセバシン酸ジヒドラジド (S D H) 4 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

50

【 0 1 4 5 】

[実施例 1 1]

(2) 成分の配合量を 2 質量部とし、(3) 成分をドデカンジオヒドラジド (N - 1 2 日本ファインケム (株) 製) を 1 0 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 4 6 】

[実施例 1 2]

(2) 成分の配合量を 1 0 質量部とし、(3) 成分をドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) 2 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 4 7 】

[実施例 1 3]

(2) 成分を 2 - フェニルイミダゾール (アデカハードナー E H 4 3 4 6 S) 6 質量部とし、(3) 成分をドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) 6 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 4 8 】

[実施例 1 4]

(2) 成分をポリアミノウレア系 (フジキュア F X E - 1 0 0 0) 6 質量部とし、(3) 成分をドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) 6 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 4 9 】

[実施例 1 5]

(2) 成分をアミンアダクト系 (アデカハードナー E H 4 3 5 7 S) 6 質量部、およびドデカンジオヒドラジド (N - 1 2 日本ファインケム (株) 製) 6 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 5 0 】

[実施例 1 6]

(2) 成分を 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 (アミキュア V D H) 6 質量部とし、(3) 成分をジアミド系 (A H - 1 5 4) 5 質量部、脂肪酸ジカルボン酸 (A D H) 6 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 5 1 】

[比較例 1]

(3) 成分を使用せず、かつ (2) 成分を 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 (アミキュア V D H) 1 5 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 5 2 】

[比較例 2]

(2) 成分を使用せずに、かつ (3) 成分を (d) セバシン酸ジヒドラジド (S D H) 1 5 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 5 3 】

[比較例 3]

(2) 成分をモノヒドラジド系熱潜在性硬化剤 (S M H) 9 質量部とし、(3) 成分としてイミダゾール系 (キュアゾール 2 E 4 M Z - A) 2 質量部、およびドデカンジオヒドラジド (N - 1 2) 4 質量部とした以外は、すべて実施例 1 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 5 4 】

[比較例 4]

(3) 成分を使用せず、かつ (2) 成分を 1 2 質量部とした以外は、すべて実施例 9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【 0 1 5 5 】

10

20

30

40

50

〔比較例 5〕

(2) 成分を使用せず、かつ(3) 成分としてセバシン酸ジヒドラジド(SDH) 12 質量部とし、さらに(4) 成分のフィラを2 質量部、(5) 成分を5 質量部、(6) 成分のうちエポキシジメタクリレート20 質量部、エポキシアクリレート15 質量部とした以外は、すべて実施例9 と同じように液晶シール剤を調製した。

【0156】

〔比較例 6〕

(2) 成分をモノヒドラジド系熱潜在性硬化剤(SMH) 6 質量部とし、(3) 成分をイミダゾール系(キュアゾール2E4MZ-A) 2 質量部、ドデカンジオヒドラジド(N-12) 4 質量部とし、さらに(4) 成分を2 質量部、(5) 成分を5 質量部、(6) 成分のうちエポキシジメタクリレート20 質量部、エポキシアクリレート15 質量部とした以外は、すべて実施例9 と同じように液晶シール剤を調製した。

10

【0157】

各実施例および比較例で用いた液晶シール剤の成分、配合量および各評価結果を表1～表3に纏めて示す。

【0158】

【表 1】

組成成分			溶解度	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
(1)	エポキシ樹脂		—	25	25	25	25	25	25	25	25
(2)	第 1 の 熱潜在性硬化剤	(a)	不溶	—	—	—	—	9	—	—	—
		(b)	不溶	—	—	—	—	—	9	—	—
		(c)	不溶	—	—	—	—	—	—	9	—
		(d)	> 1 0 0	9	9	2	13	—	—	—	6
(3)	第 2 の 熱潜在性硬化剤	(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)	フィラ	(a)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		(b)	13	13	13	13	13	13	13	13	13
(5)	その他の添加剤			5	5	5	5	5	5	5	5
(7)	アクリルゴム変性エポキシ樹脂			20	20	20	20	20	20	20	20
溶剤				15	15	15	15	15	15	15	15
(2) 成分と (3) 成分との配合比				0.6	0.6	0.9	0.1	0.4	0.4	0.4	0.6
評価	(i) 粘度安定性			○	○	◎	○	◎	○	○	◎
	(ii) 接着強度	初期	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	
		吸湿後	◎	◎	○	×	○	○	◎	×	
	(iv) 表示性	初期	○	○	○	○	○	○	○	○	
		吸湿後	○	○	△	○	○	○	○	△	
	総合評価			◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○

【 0 1 5 9 】

【表 2】

組成成分			溶解度	実施 例 9	実施 例 1 0	実施 例 1 1	実施 例 1 2	実施 例 1 3	実施 例 1 4	実施 例 1 5	実施 例 1 6
(1)	エポキシ樹脂		－	15	15	15	15	15	15	15	15
(2)	第 1 の 熱潜在性硬化剤	(a)	不溶	－	－	－	－	6	－	－	－
		(b)	不溶	－	－	－	－	－	6	－	－
		(c)	不溶	－	－	－	－	－	－	6	－
		(d)	> 1 0 0	6	6	2	10	－	－	－	6
(3)	第 2 の 熱潜在性硬化剤	(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)	フィラ	(c)	20	20	20	20	20	20	20	20	
(5)	その他の添加剤			1	1	1	1	1	1	1	1
(6)	エポキシジメタクリレート			30	30	30	30	30	30	30	30
	エポキシアクリレート			20	20	20	20	20	20	20	20
(8)	光ラジカル重合開始剤			2	2	2	2	2	2	2	2
(2) 成分と (3) 成分との配合比				0.5	0.5	0.8	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
評価	(i) 粘度安定性			○	○	◎	○	◎	○	◎	○
	(iii) 接着強度	初期		◎	◎	○	○	○	○	◎	○
		吸湿後		◎	◎	○	×	○	×	◎	×
	(v) 表示性	初期		○	○	○	○	○	○	○	○
		吸湿後		○	○	△	○	○	○	○	△
	総合評価			◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○

【0160】

【表 3】

組成成分			溶解度	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(1)	エポキシ樹脂		－	25	25	25	15	25	25
(2)	第1の 熱潜在性硬化剤	(a)	不溶	－	－	－	－	－	－
		(b)	不溶	－	－	－	－	－	－
		(c)	不溶	－	－	－	－	－	－
		(d)	> 1 0 0	15	－	－	12	－	－
(3)	第2の 熱潜在性硬化剤	(a)	不溶	－	－	－	－	－	－
		(b)	不溶	－	－	2	－	－	2
		(c)	不溶	－	－	4	－	－	4
		(d)	不溶	－	15	－	－	12	－
		(e)	10	－	－	－	－	－	－
熱潜在性硬化剤A			1 0 <	－	－	9	－	－	6
(4)	フィラ	(a)		2	2	2	－	－	－
		(b)		13	13	13	－	－	－
		(c)		－	－	－	20	2	2
(5)	その他の添加剤			5	5	5	1	5	5
(6)	エポキシジメタクリレート			－	－	－	30	20	20
	エポキシアクリレート			－	－	－	20	15	15
(7)	アクリルゴム変性エポキシ樹脂			20	20	20	－	－	－
(8)	光ラジカル重合開始剤			－	－	－	2	2	2
溶剤				15	15	15	－	－	－
(2) 成分と (3) 成分との配合比				0	0	0	0	0	0
評価	(i) 粘度安定性			×	◎	×	×	◎	×
	(ii) 接着強度	初期		○	×	○	○	×	○
		吸湿後		×	×	×	×	×	×
	(iv) 表示性	初期		○	○	○	○	○	○
		吸湿後		×	○	×	×	○	×
	総合評価				×	×	×	×	×

【0161】

表 1、2 から明らかなように、本願発明を適用した実施例 1 ~ 16 の液晶シール剤は、上記の粘度安定性、接着強度、およびそれを用いて製造された液晶表示パネルの表示性が

10

20

30

40

50

非常に優れることが確認された。

【 0 1 6 2 】

その一方で、1種類の熱潜在性硬化剤とエポキシ樹脂とを構成成分とする液晶シール剤の場合には、表3で示される各比較例の結果から明らかなように、各実施例と比べて粘度安定性、接着強度、ならびに液晶表示パネルの表示性が悪くなる。また、熱潜在性硬化剤としてモノヒドラジド系の化合物を用いた場合にも、粘度安定性などの諸特性が悪くなることが確認された。以上の結果から、ヒドラジド化合物の中でも、モノヒドラジド系ではなく、ジヒドラジド系の熱潜在性硬化剤が、液晶シール剤には適していることが明らかである。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 1 6 3 】

本発明の液晶シール剤は、融点が異なる2種類の熱潜在性硬化剤を用いているために、硬化速度が速く、かつ耐湿性が高くなる。また、長時間、粘度安定性が高く保持されるために、可使時間が長い。かかる液晶シール剤を液晶表示パネルに適用すると、硬化した液晶シール剤と基板との接着強度が高くなるから、耐湿信頼性が高く、かつ表示性に優れた液晶表示パネルが得られる。したがって、本発明の液晶シール剤は、液晶表示パネルを含めた各種光学装置の接着剤としても有用である。

【 0 1 6 4 】

本出願は、2006年8月4日出願の出願番号JP2006-213939に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2006/016507(WO, A1)
特開2004-061925(JP, A)
国際公開第2004/027502(WO, A1)
国際公開第2004/039885(WO, A1)
特開2002-088228(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1339

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以及液晶显示面板		
公开(公告)号	JP5345393B2	公开(公告)日	2013-11-20
申请号	JP2008527794	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	種市大樹 宮脇孝久		
发明人	種市 大樹 宮脇 孝久		
IPC分类号	G02F1/1339 C08G59/40		
CPC分类号	G02F1/1339 C08G59/4014 C08G59/50 G02F2202/28		
FI分类号	G02F1/1339.505 C08G59/40		
优先权	2006213939 2006-08-04 JP		
其他公开文献	JPWO2008016122A5 JPWO2008016122A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

液晶密封剂本发明涉及一种可应用于液晶显示板的液晶密封剂。液晶密封在本发明的材料中，(1)环氧树脂，潜热固化剂的胺，(2)0.99℃以下，基于二酰肼-，咪唑改性型，胺加合物的熔点，并且选自聚脲热潜在性固化剂组成的组中的1个或多个热潜在性固化剂(3)一种或多种熔点为180℃或更高并且选自二酰肼类，咪唑改性类和二酰胺类热潜伏性固化剂的热潜伏性固化剂。这种液晶密封剂具有高固化速率和高耐湿性。另外，由于在包括室温的低温范围内的反应性低，因此保持了高粘度稳定性，因此适用期长。因此，如果使用这种液晶密封剂制造液晶显示板，则可以在保持高生产率的同时制造高质量的液晶显示板。

