

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6188781号
(P6188781)

(45) 発行日 平成29年8月30日 (2017. 8. 30)

(24) 登録日 平成29年8月10日 (2017. 8. 10)

(51) Int. Cl.

F I

GO2F 1/1339 (2006.01)
 CO9K 3/10 (2006.01)
 CO9D 4/02 (2006.01)
 CO9D 171/08 (2006.01)
 CO9D 7/12 (2006.01)

GO2F 1/1339 505
 CO9K 3/10 E
 CO9K 3/10 B
 CO9D 4/02
 CO9D 171/08

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-500747 (P2015-500747)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月21日 (2012. 12. 21)
 (65) 公表番号 特表2015-516590 (P2015-516590A)
 (43) 公表日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2012/087102
 (87) 国際公開番号 WO2013/139157
 (87) 国際公開日 平成25年9月26日 (2013. 9. 26)
 審査請求日 平成27年12月10日 (2015. 12. 10)
 (31) 優先権主張番号 201210076620.4
 (32) 優先日 平成24年3月21日 (2012. 3. 21)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 507134301
 北京京東方光電科技有限公司
 中華人民共和国北京経済技術開発区西環中
 路8號
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 郭 仁▲ウェイ▼
 中華人民共和国100176北京市▲経▼
 ▲済▼技▲術▼▲開▼▲発▼区地▲澤▼路
 9号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シール剤組成物、液晶汚染を防止する方法、液晶パネル及び表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紫外線重合性二重結合含有モノマー 20 ~ 30 重量部、
 熱重合性モノマー 15 ~ 20 重量部、
 重合性オリゴマー 5 ~ 20 重量部、
 光開始剤 0.1 ~ 5 重量部、
 熱硬化剤 10 ~ 20 重量部、
 顆粒添加剤 0 ~ 20 重量部、
 以上の成分を含有し、または以上の成分からなり、

前記重合性オリゴマーは、ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体であり、 10

前記紫外線重合性二重結合含有モノマーは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートまたはブチルアクリレートであり、

前記熱重合性モノマーはエチレングリコールジグリシジルエーテルであることを特徴とするシール剤組成物。

【請求項 2】

前記ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体の重量平均分子量は 200 ~ 3000 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のシール剤組成物。

【請求項 3】

前記ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体の重量平均分子量は 200 20 10

～ 1 0 0 0であることを特徴とする、請求項 2 に記載のシール剤組成物。

【請求項 4】

前記光開始剤はジベンゾイルパーオキサイド、過酸化ラウロイル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソヘプトニトリル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートまたはジシクロヘキシルペルオキシジカーボネートであり、

前記熱硬化剤はアミノ基含有硬化剤であり、

前記顆粒添加剤は二酸化珪素顆粒であることを特徴とする、請求項 1 に記載のシール剤組成物。

【請求項 5】

前記アミノ基含有硬化剤は 1, 8 - ジアミノ - 3, 6 - ジオキサオクタンであることを特徴とする、請求項 4 に記載のシール剤組成物。

10

【請求項 6】

a) 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のシール剤組成物を混合し、遮光にて脱泡処理を行うステップと、

b) ステップ a) により得られた混合物をカラーフィルター基板及び／またはアレイ基板上に塗布してから、カラーフィルター基板とアレイ基板に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得るステップと、

c) 液晶表示パネルに紫外線を照射し、シール剤組成物中の重合性オリゴマーと紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体とを、紫外線重合反応させるステップと、

d) ステップ c) で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合体モノマーに熱重合反応させるステップとを含むことを特徴とする、シール剤組成物を用いて液晶汚染を防止する方法。

20

【請求項 7】

前記ステップ a) において、1 ～ 5 時間をかけて遮光にて脱泡処理を行うことを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ステップ c) における紫外線の波長は 350 ～ 380 nm であり、紫外線照射時間は 1 ～ 60 min であり、紫外線照射強度は 0.1 ～ 100 mW / cm² であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

30

前記ステップ d) における熱重合反応の温度は 50 ～ 150 であり、反応時間は 0.5 ～ 5 時間であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のシール剤組成物で封止されることを特徴とする液晶パネル。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の液晶パネルを含むことを特徴とする表示装置。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のシール剤組成物の、液晶汚染防止における使用。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は液晶ディスプレイにおけるシール剤の設計、液晶表示装置及びシール剤を利用した液晶汚染防止方法に係り、該シール剤の用途にも係る。

【背景技術】

【0002】

液晶表示パネルの製作プロセスにおいて、カラーフィルター (CF) 基板及びアレイ (Array) 基板を貼り合わせてから、カラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填し、周辺を接着剤で封止する。この接着剤が即ちシール剤である。よく使用されるシール剤は主に、紫外線重合性二重結合含有モノマー、熱重合性モノマー、光開始剤、熱

50

硬化剤及び顆粒添加剤などを含む。

【0003】

よく使用されるシール剤は、逐次重合 (Stepwise polymerization) 法によって架橋するものである。まずは紫外線重合を行う。該プロセスにおいて、紫外線照射により光開始剤にラジカルを生成させ、ラジカルは紫外線重合性二重結合含有モノマーの連鎖重合 (chain polymerization) を開始させ、高分子重合体を生成する。このプロセスにおいて、熱重合性モノマーの重合反応速度は比較的遅く、紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合速度は比較的速い。このため、紫外線重合性二重結合含有モノマーを重合により生成した高分子重合体は、シール剤中の熱重合性モノマーをアンカー (引留) し、熱重合性モノマーの液晶への拡散を阻害し、液晶がシール剤に汚染されることを防止し、これにより液晶パネル周辺に黄変及び不均一などの現象が出現することを回避する。紫外線重合反応が終了してから、さらに熱重合反応を行い、該プロセスにおいて熱重合体モノマーが重合し、力学性能の優れた高分子重合体を生成し、これにより効果的にカラーフィルター基板とアレイ基板とを粘着させる。

10

【0004】

以下の非特許文献 1 ~ 3 は、重合体ネットワークにより周辺の小分子をアンカーすることについて研究している。

【0005】

現状では、従来のシール剤は、紫外線重合プロセスにおいて、紫外線重合性二重結合含有モノマーが光開始剤により重合し、生成した高分子重合体は鎖状であることが多く、効果的に熱重合性モノマーをアンカーすることはできず、依然一部の熱重合性モノマーは液晶中に拡散し、液晶を汚染している。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】Guo JB, Sun J, Zhang LP, Li KX, Cao H, Yang H, Zhu SQ, Polym Advan Technol, 2008: 19: 1504 - 1512.

【非特許文献 2】Guo JB, Sun J, Li KX, Cao H, Yang H. Liq Cryst, 2008: 35: 87 - 97.

30

【非特許文献 3】Guo RW, Cao H, Yang CY, Wu XJ, Meng QY, Liu T, He WL, Cheng ZH, Yang H. Liq Cryst, 2010: 37: 311 - 316.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記事情に鑑みて、本発明の主な目的は、シール剤組成物、該シール剤を利用して液晶汚染を防止する方法、及びその使用、液晶パネル及び表示装置を提供することである。シール剤中の重合性オリゴマー及び紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体が、紫外線重合反応中にネットワーク状高分子重合体を生成することにより、重合体の周囲の未反応の熱重合性モノマーに対するアンカー作用を増強させ、これによりシール剤の液晶に対する汚染を減少させる。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するために、本発明は一つの局面でシール剤組成物を提供し、該シール剤組成物は紫外線重合性二重結合含有モノマー及び重合性オリゴマーを含む。前記重合性オリゴマーは、好ましくはポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体である。より好ましくは、前記紫外線重合性二重結合含有モノマーはアクリル酸エステルであり、好ましくは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートまたはブチルアクリレートである。

50

【 0 0 0 9 】

本発明はもう一つの局面において、紫外線重合性二重結合含有モノマー 20 ~ 30 重量部、熱重合性モノマー 15 ~ 20 重量部、重合性オリゴマー 5 ~ 20 重量部、光開始剤 0 . 1 ~ 5 重量部、熱硬化剤 10 ~ 20 重量部、顆粒添加剤 0 ~ 20 重量部、以上の成分を含有し、または以上の成分からなり、前記重合性オリゴマーは、ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体であるシール剤組成物を提供する。

【 0 0 1 0 】

さらに、前記ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体の重量平均分子量は 200 ~ 3000 である。

【 0 0 1 1 】

さらに、前記ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体の重量平均分子量は 200 ~ 1000 である。

【 0 0 1 2 】

さらに、前記紫外線重合性二重結合含有モノマーは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートまたはブチルアクリレートであり、

【 0 0 1 3 】

前記熱重合性モノマーはエポキシ基含有熱重合性モノマーであり、

前記光開始剤はジベンゾイルパーオキサイド、過酸化ラウロイル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソヘプトニトリル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートまたはジシクロヘキシルペルオキシジカーボネートであり、

前記熱硬化剤はアミノ基含有硬化剤であり、

前記顆粒添加剤は二酸化珪素顆粒である。

【 0 0 1 4 】

さらに、前記エポキシ基含有熱重合性モノマーはエチレングリコールジグリシジルエーテルであり、

前記アミノ基含有硬化剤は 1 , 8 - ジアミノ - 3 , 6 - ジオキサオクタンである。

【 0 0 1 5 】

本発明はさらに、シール剤組成物を用いて液晶汚染を防止する方法を提供し、該方法は、

a) 上記のいずれかに記載のシール剤組成物を混合し、遮光にて脱泡処理を行うステップと、

b) ステップ a) により得られた混合物をカラーフィルター基板及び / またはアレイ基板上に塗布してから、カラーフィルター基板とアレイ基板に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得るステップと、

c) 液晶表示パネルに紫外線を照射し、シール剤組成物中の重合性オリゴマーと紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体とを、紫外線重合反応させるステップと、

d) ステップ c) で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合体モノマーを熱重合反応させるステップと、

を含む。

【 0 0 1 6 】

さらに、前記ステップ a) において、1 ~ 5 時間をかけて遮光にて脱泡処理を行う。

【 0 0 1 7 】

さらに、前記ステップ c) における紫外線の波長は 350 ~ 380 nm であり、紫外線照射時間は 1 ~ 60 min であり、紫外線照射強度は 0 . 1 ~ 100 mW / cm² である。

【 0 0 1 8 】

さらに、前記ステップ d) における熱重合反応の温度は 50 ~ 150 であり、反応時間は 0 . 5 ~ 5 時間である。

【 0 0 1 9 】

本発明は液晶パネルを提供し、前記液晶パネルは前記のシール剤組成物で封止される。

【0020】

本発明はさらに、前記液晶パネルを含む表示装置を提供する。

【0021】

本発明はさらに、前記シール剤組成物の、液晶汚染防止における使用を提供する。

【発明の効果】

【0022】

従来技術と比較して、本発明のシール剤は主に以下のメリットを有する。一、本発明のシール剤中には重合性オリゴマーが含まれ、この重合性オリゴマー自身は鎖状であり、紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体と、まず紫外線重合プロセスにおいて、ネットワーク状高分子重合体を生成する。従来技術のシール剤が重合プロセスにおいて生成される鎖状高分子重合体と比較した場合、本発明のネットワーク状高分子重合体は、より重合体の周囲の未反応熱重合性モノマーに対するアンカー作用の増強に有利であり、効果的にシール剤の液晶に対する汚染を低減させる。二、本発明シール剤中の重合性オリゴマー自身は重合体であり、分子量は比較的大きく、分子構造は線形であり、且つ粘度は比較的大きく、重合反応前においてもある程度シール剤中の熱重合性モノマー、紫外線重合性二重結合含有モノマー及びその他の小分子をアンカーすることができ、シール剤中の熱重合性モノマー、紫外線重合性二重結合含有モノマー及びその他の小分子の液晶への拡散をさらに低減させ、これによりシール剤の液晶に対する汚染をさらに低減させ、液晶パネル周辺に黄変及び不均一等の現象を回避させる。

【0023】

本発明の実施例の技術案をさらに明確に説明するために、以下において実施例の図面を参照しながら簡単に紹介する。明らかなように、以下に記載の図面は本発明の一部の実施例に係るものであり、本発明を制限するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1は本発明のシール剤中の各成分間の反応のメカニズムを示した模式図である。

【図2】図2は本発明のシール剤中の重合性オリゴマーと紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体が、反応により生成したネットワーク状高分子重合体のSEM写真である。

【図3】図3は本発明のシール剤中に重合性オリゴマー添加前後における、未反応モノマーの液晶への拡散のイメージ図である。

【図4】図4は本発明のシール剤を用いて液晶汚染を防止する方法のフローチャートである。

【図5】図5は本発明実施例中の重合性オリゴマーを添加したシール剤と、重合性オリゴマーを添加していないシール剤を、それぞれ液晶表示装置に用いた場合の、シール剤の液晶に対する汚染の比較FT-IRスペクトルである。

【図6】図6は本発明実施例中の、重合性オリゴマーを添加したシール剤で液晶表示装置を封止させた後の、シール剤の液晶に対する汚染のFT-IRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明の実施例の目的、技術案及びメリットをさらに明確にするために、以下に本発明実施例の図面を参照しながら、本発明実施例の技術案についてさらに明確で完全に記載する。明らかなように、これら実施例は本発明の一部の実施例に過ぎず、全部の実施例ではない。記載された本発明の実施例に基づいて、創作的な労働を必要としない前提において当業者が得られるその他の実施例も、本発明が保護を求める範囲に属するものである。

【0026】

本発明の主旨は以下である。従来の液晶表示装置のシール剤成分中にさらに重合性オリゴマーを添加し、重合性オリゴマーと紫外線重合性二重結合含有モノマーをまず紫外線重合プロセスにおいてネットワーク状高分子重合体を生成し、ネットワーク状高分子重合体

のネットワーク状構造により、効果的に周囲の熱重合性モノマーをアンカーし、これによりシール剤の液晶に対する汚染を低減する。同時に、重合性オリゴマー自身がオリゴマーであるため、重合反応前においてもある程度周囲の未反応モノマーをアンカーする作用があり、これによりシール剤の液晶に対する汚染をさらに低減する。

【0027】

一つの実施形態において、本発明のシール剤組成物は紫外線重合性二重結合含有モノマー及び重合性オリゴマーを含む。このうち、前記重合性オリゴマーは、ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体である。さらに好ましくは、前記紫外線重合性二重結合含有モノマーはアクリル酸エステルであってもよい。このうち、より好ましくは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートまたはブチルアクリレートである。

10

【0028】

前記紫外線重合性二重結合含有モノマーとは、一般的に、二重結合を含有し、光開始剤が誘発する条件下において、重合可能な化合物である。

【0029】

一つの実施案において、本発明のシール剤組成物は、
紫外線重合性二重結合含有モノマー 20 ~ 30 重量部、

熱重合性モノマー 15 ~ 20 重量部、

重合性オリゴマー 5 ~ 20 重量部、

光開始剤 0.1 ~ 5 重量部、

熱硬化剤 10 ~ 20 重量部、

顆粒添加剤 0 ~ 20 重量部、

以上の成分を含有し、または以上の成分からなる。

20

【0030】

このうち、前記重合性オリゴマーは、好ましくは、ポリエチレングリコールジアクリレート又はその誘導体である。前記ポリエチレングリコールジアクリレート (PEGDA) 又はその誘導体は、2 ~ 4 個の $C=C$ 二重結合を有してもよい。なお、本発明における $C=C$ 二重結合とは、ポリエチレングリコールジアクリレート主鎖上の $C=C$ 二重結合を言う。好ましくは 2 つの $C=C$ 二重結合を有し、重量平均分子量は 200 ~ 3000 であり、好ましくは 200 ~ 1000 であり、例えば分子量が 200 (PEGDA 200)、400 (PEGDA 400)、600 (PEGDA 600) または 1000 (PEGDA 1000) である。

30

【0031】

本明細書において、特に限定がない限り、分子量は一般的に重量平均分子量である。

【0032】

本発明のシール剤組成物における、前記紫外線重合性二重結合含有モノマーはアクリル酸エステルであり、好ましくは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートまたはブチルアクリレートであり、前記熱重合性モノマーはエポキシ基含有熱重合性モノマーであり、特に好ましくはポリエチレングリコールジアクリレートであり、前記光開始剤は好ましくは、ジベンゾイルパーオキサイド、過酸化ラウロイル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソヘプトニトリル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートまたはジシクロヘキシルペルオキシジカーボネートなどであり、前記熱硬化剤は好ましくは、アミノ基含有硬化剤であり、特に好ましくは、1, 8 - ジアミノ - 3, 6 - ジオキサオクタンなどであり、前記顆粒添加剤は二酸化珪素顆粒などである。

40

【0033】

図 1 は本発明のシール剤中の各成分間の反応のメカニズムを示した模式図である。本発明のシール剤中の重合性オリゴマー (ポリエチレングリコールジアクリレート) 5 は二つの $C=C$ 二重結合を有し、紫外線重合反応プロセスにおいて紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体と反応して高分子ネットワーク状重合体を生成する。図 1 における、紫外

50

線重合性二重結合含有モノマーの重合体はポリメチルアクリレートである。説明しやすいよう、図面においてはポリメチルアクリレートの一つのユニットのみを示している。図中におけるY、Zは炭素鎖誘導体であり、X、Y₁、M、N及びnはいずれも繰り返し単位の数を示している。図1に示すように、具体的な反応経路は以下である。光開始剤12は紫外線によって励起され、ラジカル121及び122を生成する。紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体13は、ラジカル誘発により、重合性オリゴマー、及び開始されていない紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体と反応し、ネットワーク状高分子重合体14を生成する。また、重合性オリゴマーはラジカル誘発により、紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体と反応することもでき、または重合性オリゴマーもラジカル誘発により、紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体、及び開始されていない重合性オリゴマーと反応し、ネットワーク状高分子重合体14を生成する。

10

【0034】

図2は本発明のシール剤中の重合性オリゴマーと紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体が、反応により生成したネットワーク状高分子重合体の走査電子顕微鏡（SEM，Leicas 440）写真である（WD = 27 mm，5000倍拡大）。図2からわかるように、該ネットワーク状高分子重合体はネットワーク状構造であり、小分子に対し比較的良いアンカー作用を有する。これにより効果的に未反応熱重合性モノマーの液晶への拡散を阻止し、これによりシール剤の液晶に対する汚染を低減させる。

【0035】

また、本発明のシール剤中の重合性オリゴマーは重合体であり、分子量は比較的大きく、例えばPEGDA 1000の分子量は1000であり、分子構造は線形であり、粘度が比較的大きく、重合反応前のシール剤中の小分子をアンカーすることができ、これにより重合プロセスにおいて、シール剤中の未反応紫外線重合性モノマー、熱重合性モノマーまたはその他の小分子が液晶中に拡散することをさらに低減する。図3に示すように、重合性オリゴマー5を添加する前、シール剤3中の未重合モノマー2（未反応の紫外線重合性モノマー、熱重合性モノマーまたはその他の小分子を含み、主に熱重合性モノマーである）は小分子であるため、液晶1中へ拡散しやすく、ガラス基板辺縁4付近の液晶に対して汚染をもたらす。シール剤に重合性オリゴマーを添加した後、重合性オリゴマーは重合体であるため、分子量は比較的大きく（例えばPEGDA 1000の分子量は1000である）、分子構造は線形であり、粘度が比較的大きく、重合前のシール剤中の小分子をアンカーすることができ、さらに重合プロセスにおける、小分子物質が液晶中に拡散することを低減させ、よってシール剤の液晶に対する汚染を低減させる。

20

30

【0036】

本発明のシール剤中の重合性オリゴマーの含有量は液晶汚染制御の効果に影響を及ぼし、重合性オリゴマーの含有量が比較的低い場合、紫外線重合後に生成された高分子ネットワークは網目が比較的大きく、シール剤中の小分子に対するアンカー作用は比較的弱い。一方、重合性オリゴマーの含有量が比較的高い場合、紫外線重合後に生成された高分子ネットワークは網目が比較的小さく、シール剤中の小分子に対するアンカー作用は比較的強く、小分子物質が液晶に拡散することはより難しくなり、これによりシール剤の液晶に対する汚染の低減に有利である。しかし、重合性オリゴマーの含有量が増加する場合、シール剤中のその他の物質（例えば熱重合性モノマー、熱硬化剤）の含有量が低くなり、シール剤の上下基板（アレイ基板とカラーフィルター基板）間に対する接着力は弱くなり、これにより液晶表示パネルの性能に対して影響を及ぼす。よって、シール剤中の重合性オリゴマーが適当な含有量である場合のみ、シール剤の液晶に対する汚染の減少に有利であり、同時に液晶表示パネルの性能に影響しない。本発明のシール剤中の重合性オリゴマーの含有量は、各要素を総合的に考慮した上で決めた最適な含有量範囲である。

40

【0037】

また、重合性オリゴマーの分子量は液晶汚染の制御効果にも影響を及ぼし、重合性オリゴマーの含有量と二重結合数が同じである場合、重合性オリゴマーの分子量が比較的小さい場合、モル数は多く、含まれる二重結合の官能基モル数は対応するように多くなり、重

50

合プロセスにおいて重合反応が起こして高分子ネットワークを形成しやすく、これにより効果的に周囲の小分子物質をアンカーすることに有利である。しかし、分子量の比較的小さい重合性オリゴマーは、混合する過程において他の小分子化合物と攪拌により均一になりやすく、これにより重合性オリゴマー自身の周囲の小分子物質に対するアンカー作用は弱くなる。一方、重合性オリゴマーの分子量が比較的大きい場合、モル数は少なく、含まれる二重結合の官能基モル数は対応するように少なく、重合プロセスにおいて重合反応が起こして高分子ネットワークを形成しにくく、これにより効果的に周囲の小分子物質をアンカーすることに不利である。しかし、高分子量の重合性オリゴマーにおいては、分子鎖が比較的長く、それ自身の周囲の小分子物質に対するアンカー作用は強くなるため、周囲の小分子物質が液晶中に拡散することを阻止することに有利である。よって、実際に使用する際には、比較的好ましい液晶汚染制御の効果を達成するように、適切な分子量の重合性オリゴマーを選択する必要がある。本発明の好ましい重合性オリゴマーの重量平均分子量は200～3000であり、さらに好ましくは200～1000である。

【0038】

一つの実施案において、本発明はさらに、上記シール剤組成物を用いて液晶汚染を防止する方法を提供し、例えば、主に以下のステップを含み、図4に示すとおりである。

a) 上記記載のシール剤組成物を混合し、遮光にて脱泡処理を1～5時間行うステップ

b) ステップa)により得られた混合物をカラーフィルター基板及び/またはアレイ基板上に均一に塗布してから、カラーフィルター基板とアレイ基板に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得るステップ。

c) 液晶表示パネルに紫外線を照射し、紫外線重合性二重結合含有モノマーを紫外線照射により重合して重合体を生成させてから、シール剤組成物中の重合性オリゴマーと紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体とを、紫外線重合反応させるステップ。ここで、紫外線の波長は350～380nmであり、紫外線照射時間は1～60minであり、紫外線照射強度は0.1～100mW/cm²である。

d) ステップc)で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合体モノマーに熱重合反応させるステップ。ここで、熱重合反応の温度は50～150であり、反応時間は0.5～5時間である。

【0039】

該方法中で用いられるシール剤組成物は前記本発明のシール剤組成物中の各成分と同じであるため、重複する説明は省略する。

【0040】

本発明はさらに液晶パネルを提供し、前記液晶パネルは本発明のシール剤組成物で封止される。

【0041】

本発明はさらに、本発明のシール剤組成物で封止された液晶パネルを含む表示装置を提供する。

【0042】

本発明はさらに、前記シール剤組成物の、液晶パネルの汚染防止における使用を提供する。

【0043】

以下は本発明のシール剤、及び該シール剤を用いて液晶汚染を防止する具体的な実施例である。本発明実施例中に用いる化学品はいずれも市販によって入手できるものであり、例えばAldrich社から購入できるものである。

【実施例】

【0044】

< シール剤の製造及び液晶汚染を防止する方法

【0045】

< 実施例1> シール剤1の製造及びシール剤1を利用した液晶汚染防止

10

20

30

40

50

a) 20重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー（エチルアクリレート）、15重量部の熱重合性モノマー（エチレングリコールジグリシジルエーテル）、7重量部の重合性オリゴマー（2つのC=C二重結合を含有し、重量平均分子量が2500であるポリエチレングリコールジアクリレート）、0.1重量部の光開始剤（ジベンゾイルパーオキシド）及び10重量部の熱硬化剤（1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン（1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane））を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理を1時間行う。

【0046】

b) ステップa)により得られた混合物をカラーフィルター基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得る。

10

【0047】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は350nmであり、紫外線の照射時間は1minであり、紫外線の照射強度は100mW/cm²である。

【0048】

d) ステップc)で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は50℃であり、反応時間は5時間である。

【0049】

20

<実施例2>シール剤2の製造及びシール剤2を利用した液晶汚染防止

【0050】

a) 21重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー（メチルアクリレート）、16.5重量部の熱重合性モノマー（エチレングリコールジグリシジルエーテル）、5重量部の重合性オリゴマー（2つのC=C二重結合を含有し、重量平均分子量が3000であるポリエチレングリコールジアクリレート）、0.5重量部の光開始剤（過酸化ラウロイル）、12重量部の熱硬化剤（1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン（1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane））、及び2重量部の顆粒添加剤（二酸化珪素）を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理を1.5時間行う。

30

【0051】

b) ステップa)により得られた混合物をカラーフィルター基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得る。

【0052】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は370nmであり、紫外線の照射時間は5minであり、紫外線の照射強度は95mW/cm²である。

【0053】

d) ステップc)で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は60℃であり、反応時間は4.5時間である。

40

【0054】

<実施例3>シール剤3の製造及びシール剤3を利用した液晶汚染防止

【0055】

a) 23重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー（メチルメタクリレート）、15重量部の熱重合性モノマー（エチレングリコールジグリシジルエーテル）、10重量部の重合性オリゴマー（2つのC=C二重結合を含有し、重量平均分子量が2000であるポリエチレングリコールジアクリレート）、1重量部の光開始剤（アゾビスイソブチロニトリル）、13重量部の熱硬化剤（1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン（1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane））、及び5重量部の顆粒添加剤

50

(二酸化珪素)を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理を2時間行う。

【0056】

b) ステップa)により得られた混合物をアレイ基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得る。

【0057】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は375nmであり、紫外線の照射時間は10minであり、紫外線の照射強度は80mW/cm²である。

10

【0058】

d) ステップc)で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は75℃であり、反応時間は3時間である。

【0059】

<実施例4>シール剤4の製造及びシール剤4を利用した液晶汚染防止

【0060】

a) 22重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー(プロピルアクリレート)、17重量部の熱重合性モノマー(エチレングリコールジグリシジルエーテル)、12重量部の重合性オリゴマー(2つのC=C二重結合を含有し、重量平均分子量が1500であるポリエチレングリコールジアクリレート)、1.5重量部の光開始剤(アゾビスイソヘプトニトリル)、15重量部の熱硬化剤(1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン(1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane))、及び7重量部の顆粒添加剤(二酸化珪素)を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理を3時間行う。

20

【0061】

b) ステップa)により得られた混合物をアレイ基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得る。

【0062】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は365nmであり、紫外線の照射時間は40minであり、紫外線の照射強度は35mW/cm²である。

30

d) ステップc)で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は90℃であり、反応時間は2.7時間である。

【0063】

<実施例5>シール剤5の製造及びシール剤5を利用した液晶汚染防止

【0064】

a) 25重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー(プロピルアクリレート)、17.5重量部の熱重合性モノマー(エチレングリコールジグリシジルエーテル)、15重量部の重合性オリゴマー(2つのC=C二重結合を含有し、重量平均分子量が1000であるポリエチレングリコールジアクリレート)、2重量部の光開始剤(ジイソプロピルペルオキシジカーボネート)及び17重量部の熱硬化剤(1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン(1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane))、及び10重量部の顆粒添加剤(二酸化珪素)を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理を3.5時間行う。

40

【0065】

b) ステップa)により得られた混合物をカラーフィルター基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パ

50

ネルを得る。

【0066】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は360nmであり、紫外線の照射時間は50minであり、紫外線の照射強度は15mW/cm²である。

【0067】

d) ステップc) で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は100℃であり、反応時間は2.5時間である。

【0068】

<実施例6> シール剤6の製造及びシール剤6を利用した液晶汚染防止

【0069】

a) 27重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー（エチルアクリレート）、19重量部の熱重合性モノマー（エチレングリコールジグリシジルエーテル）、17重量部の重合性オリゴマー（2つのC=C二重結合を含有し、重量平均分子量が600であるポリエチレングリコールジアクリレート）、3重量部の光開始剤（ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート）、18重量部の熱硬化剤（1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン（1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane））、及び15重量部の顆粒添加剤（二酸化珪素）を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理を4時間行う。

【0070】

b) ステップa) により得られた混合物をカラーフィルター基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得る。

【0071】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は365nmであり、紫外線の照射時間は20minであり、紫外線の照射強度は65mW/cm²である。

【0072】

d) ステップc) で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は110℃であり、反応時間は2時間である。

【0073】

<実施例7> シール剤7の製造及びシール剤7を利用した液晶汚染防止

【0074】

a) 30重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー（ブチルアクリレート）、18重量部の熱重合性モノマー（エチレングリコールジグリシジルエーテル）、19重量部の重合性オリゴマー（2つのC=C二重結合を含有し、重量平均分子量が400であるポリエチレングリコールジアクリレート）、4重量部の光開始剤（過酸化ラウロイル）及び19重量部の熱硬化剤（1,8-ジアミノ-3,6-ジオキサオクタン（1,8-Diamino-3,6-dioxaoctane））、及び20重量部の顆粒添加剤（二酸化珪素）を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理を4.5時間行う。

【0075】

b) ステップa) により得られた混合物をカラーフィルター基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得る。

【0076】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は355nmであり、紫外線の照射時間は60minであり、紫外線の照射強度は0.1mW/cm²であ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 7 7 】

d) ステップ c) で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は 1 3 0 であり、反応時間は 1 時間である。

【 0 0 7 8 】

< 実施例 8 > シール剤 8 の製造及びシール剤 8 を利用した液晶汚染防止

【 0 0 7 9 】

a) 2 9 重量部の紫外線重合性二重結合含有モノマー（ブチルアクリレート）、2 0 重量部の熱重合性モノマー（エチレングリコールジグリシジルエーテル）、2 0 重量部の重合性オリゴマー（2 つの C = C 二重結合を含有し、重量平均分子量が 2 0 0 であるポリエチレングリコールジアクリレート）、5 重量部の光開始剤（アゾビスイソヘプトニトリル）、2 0 重量部の熱硬化剤（1, 8 - ジアミノ - 3, 6 - ジオキサオクタン（1, 8 - Diamino - 3, 6 - dioxaoctane））、及び 1 7 重量部の顆粒添加剤（二酸化珪素）を混合させ、均一な混合物を得る。さらに前記混合物を脱泡装置に入れ、遮光状態にて脱泡処理 5 時間行う。

【 0 0 8 0 】

b) ステップ a) により得られた混合物をカラーフィルター基板上に均一に塗布し、それからカラーフィルター基板とアレイ基板との間に液晶を充填して貼り合わせ、液晶表示パネルを得る。

【 0 0 8 1 】

c) 液晶表示パネルに対して紫外線を照射する。ここで、紫外線の波長は 3 8 0 nm であり、紫外線の照射時間は 3 0 min であり、紫外線の照射強度は 5 0 mW / cm² である。

d) ステップ c) で得られた液晶表示パネルに対し加熱を行い、シール剤中の熱重合性モノマーに熱重合反応させる。ここで、熱重合反応の温度は 1 5 0 であり、反応時間は 0 . 5 時間である。

【 0 0 8 2 】

表 1 は、実施例 1 ~ 8 のシール剤における各成分の含有量（重量部）を示したものである。

【表 1】

成分含有量 (重量部) シール剤	紫外線重合性二重結合含有モノマー	熱重合性モノマー	重合性オリゴマー	光開始剤	熱硬化剤	顆粒添加剤
シール剤 1	2 0	1 5	7	0 . 1	1 0	0
シール剤 2	2 1	1 6 . 5	5	0 . 5	1 2	2
シール剤 3	2 3	1 5	1 0	1	1 3	5
シール剤 4	2 2	1 7	1 2	1 . 5	1 5	7
シール剤 5	2 5	1 7 . 5	1 5	2	1 7	1 0
シール剤 6	2 7	1 9	1 7	3	1 8	1 5
シール剤 7	3 0	1 8	1 9	4	1 9	2 0
シール剤 8	2 9	2 0	2 0	5	2 0	1 7

【 0 0 8 3 】

< ニ > 比較例

比較例において、対照用シール剤は、シール剤において重合性オリゴマーを含まない以外、その他はすべて実施例 5 と同じである。さらに、前記実施例と同じ方法、ステップに

より、重合性オリゴマーを含まない該対照用シール剤を用いて、液晶表示パネルに対し封止を行った。

【0084】

<三> 液晶汚染テスト

フーリエ変換赤外分光光度計FT-IR (Perkin Elmer、室温テスト)により、実施例1、3、4、5、7、8中の液晶表示パネルのシール剤付近の液晶、及び比較例で得られた液晶表示パネルのシール剤付近の液晶に対してそれぞれ測定を行い、 916 cm^{-1} 位置における熱重合性モノマーのエポキシ基の特徴となる吸収ピーク強度を比較する。

【0085】

図5は液晶がシール剤により汚染された状況の比較である。カーブ0'は、本発明実施例5における重合性オリゴマーを添加したシール剤を、カーブ0は、重合性オリゴマーを添加していない対照用シール剤を、それぞれ液晶表示装置に用いた後の、液晶がシール剤により汚染された状況の比較FT-IRスペクトルである。図5からわかるように、重合性オリゴマーを含まない対照用シール剤によって封止された液晶表示パネルに比較して、本発明の重合性オリゴマーを含むシール剤によって封止された液晶表示パネルは、その液晶の 916 cm^{-1} 位置における、熱重合性モノマーのエポキシ基の特徴となる吸収ピークが弱く、即ち液晶中に残留している熱重合性モノマーが少ない。図6は、本発明の実施例1、3、4、7、8における、重合性オリゴマーを添加したシール剤を液晶表示装置に応用したものの、液晶がシール剤により汚染された状況のFT-IRスペクトルである（カーブ1～5はそれぞれ実施例1、3、4、7、8に対応する）。この図からわかるように、本発明実施例1、3、4、7、8のシール剤によって封止された液晶表示パネルは、 916 cm^{-1} 位置における、熱重合性モノマーのエポキシ基の特徴となる吸収ピークは比較的弱い（実施例2及び6のFT-IRスペクトルと実施例1、3、4、7、8のFT-IRスペクトルは類似するものであり、 916 cm^{-1} 位置における熱重合性モノマーのエポキシ基の特徴となる吸収ピークの強度は比較的弱いため、本発明は実施例1、3、4、5、7、8に対応するFT-IRスペクトルを例に説明する）。以上によって、本発明の重合性オリゴマーを含むシール剤で密封した液晶表示パネルは、効果的に、シール剤中の未反応の熱重合性モノマーが液晶中に拡散することを防止し、さらに効果的にシール剤の液晶に対する汚染を減少させ、液晶パネル周辺に黄変及び不均一な現象が出現することを防止できる。

【0086】

以上は本発明の例示的な実施形態であり、本発明の保護範囲を限定するものではない。本発明の保護範囲は付属の請求の範囲によって決まる。

【符号の説明】

【0087】

- 1 液晶
- 2 未重合モノマー
- 3 シール剤
- 4 ガラス基板辺縁
- 5 重合性オリゴマー
- 12 光開始剤
- 121、122 ラジカル
- 13 紫外線重合性二重結合含有モノマーの重合体
- 14 高分子重合体

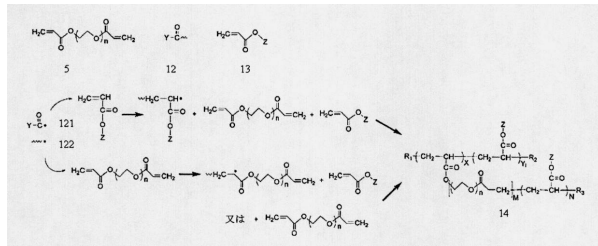
10

20

30

40

【図 1】



【図 2】

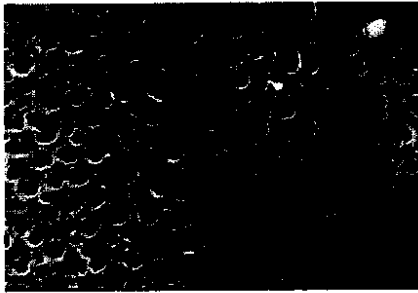


図 2

【図 3】

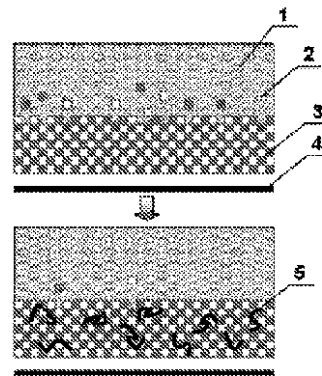
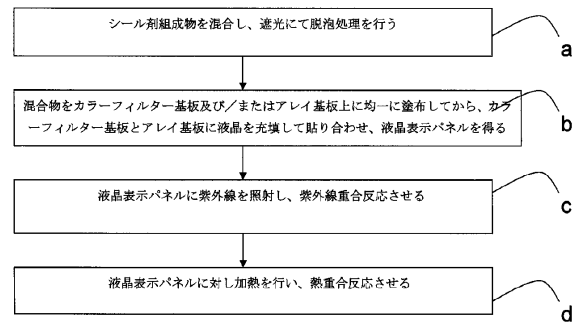
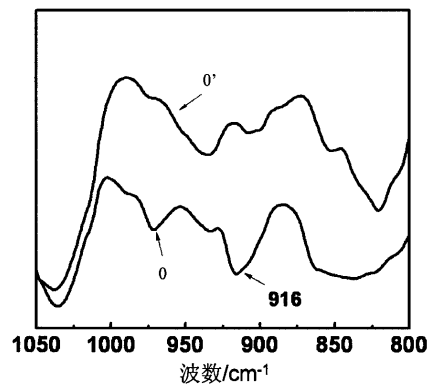


図 3

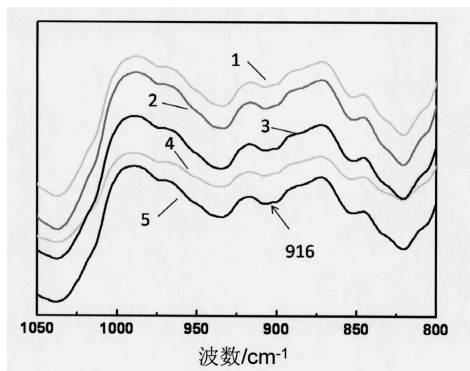
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 163/00 (2006.01) C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 163/00

(72)発明者 ▲陳▼ ▲東▼
中華人民共和国 1 0 0 1 7 6 北京市▲経▼▲済▼技▲術▼▲開▼▲発▼区地▲澤▼路 9 号

審査官 廣田 かおり

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 6 2 5 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 6 5 5 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 3 9 3 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 2 F 1 / 1 3 3 9
C 0 9 D 4 / 0 2
C 0 9 D 7 / 1 2
C 0 9 D 1 6 3 / 0 0
C 0 9 D 1 7 1 / 0 8
C 0 9 K 3 / 1 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	密封剂组合物，防止液晶污染的方法，液晶面板和显示装置		
公开(公告)号	JP6188781B2	公开(公告)日	2017-08-30
申请号	JP2015500747	申请日	2012-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	北京京东方光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京京东方光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京京东方光电科技有限公司		
[标]发明人	郭仁ウェイ 陳東		
发明人	郭 仁▲ウェイ▼ ▲陳▼ ▲東▼		
IPC分类号	G02F1/1339 C09K3/10 C09D4/02 C09D171/08 C09D7/12 C09D163/00		
CPC分类号	C09D133/14 B32B2457/202 C08F220/18 C08F222/1006 C09J4/06 C09J133/062 C09K3/10 C09K2003/1062 C09K2200/0625 G02F1/1339 Y10T428/1059 Y10T428/1082		
FI分类号	G02F1/1339.505 C09K3/10.E C09K3/10.B C09D4/02 C09D171/08 C09D7/12 C09D163/00		
代理人(译)	村山彦 渡边 隆		
优先权	201210076620.4 2012-03-21 CN		
其他公开文献	JP2015516590A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种密封剂组合物，液晶装置和使用该密封剂组合物防止液晶污染的方法。密封剂组合物由20-30重量份的可紫外聚合的双键单体，15-20重量份的热聚合单体，5-20重量份的可聚合低聚物，0.1-5重量份的a组成。光引发剂，10-20重量份的热固化剂和0-20重量份的颗粒添加剂，其中所述可聚合的低聚物是聚（乙二醇）丙烯酸酯或其衍生物。在本发明中，通过可聚合低聚物与可紫外聚合双键单体聚合物之间的反应生成网状高分子聚合物，有效地提高了聚合物对周围未反应热聚合单体的锚固效果，从而减少了污染由密封剂制成的结晶液体。

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)	(11) 特許番号 特許第6188781号 (P6188781)
(45) 発行日 平成29年8月30日 (2017. 8. 30)		(24) 登録日 平成29年8月10日 (2017. 8. 10)	
(51) Int. Cl. G 0 2 F 1/1339 (2006. 01) C 0 9 K 3/10 (2006. 01) C 0 9 D 4/02 (2006. 01) C 0 9 D 171/08 (2006. 01) C 0 9 D 7/12 (2006. 01)		F 1 G 0 2 F 1/1339 5 0 5 C 0 9 K 3/10 E C 0 9 K 3/10 B C 0 9 D 4/02 C 0 9 D 171/08	
		請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く	
(21) 出願番号 特願2015-500747 (P2015-500747)		(73) 特許権者 507134301 北京京東方光電科技有限公司 中華人民共和國北京經濟技術開發區西環中 路8號	
(86) (22) 出願日 平成24年12月21日 (2012.12.21)		(74) 代理人 100108453 弁理士 村山 彦彦	
(65) 公表番号 特表2015-516590 (P2015-516590A)		(74) 代理人 100089037 弁理士 渡邊 隆	
(43) 公表日 平成27年6月11日 (2015. 6. 11)		(74) 代理人 100110364 弁理士 実広 信哉	
(86) 国際出願番号 PCT/CN2012/087102		(72) 発明者 郭 仁▲ウェイ▼ 中華人民共和國100176北京市▲経▼ ▲済▼技▲術▼▲開▼▲発▼区▲地▲▼博▼路 9号	
(87) 国際公開番号 W02013/139157			
(87) 国際公開日 平成25年9月26日 (2013. 9. 26)			
審査請求日 平成27年12月10日 (2015.12.10)			
(31) 優先権主張番号 201210076620.4			
(32) 優先日 平成24年3月21日 (2012. 3. 21)			
(33) 優先権主張国 中国 (CN)			
		最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】 シール剤組成物、液晶汚染を防止する方法、液晶パネル及び表示装置			