

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880005557.7

[51] Int. Cl.

G02F 1/1339 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 133/14 (2006.01)

C09J 163/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年12月30日

[11] 公开号 CN 101617267A

[51] Int. Cl. (续)

C09K 3/10 (2006.01)

[22] 申请日 2008.2.19

[21] 申请号 200880005557.7

[30] 优先权

[32] 2007.2.20 [33] JP [31] 039938/2007

[32] 2007.6.27 [33] JP [31] 169749/2007

[32] 2007.11.14 [33] JP [31] 295925/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/000273 2008.2.19

[87] 国际公布 WO2008/102550 日 2008.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.20

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 水田康司 中村健一 五味俊一

大塚裕明 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

代理人 钟 晶

权利要求书4页 说明书67页

[54] 发明名称

液晶密封用固化性树脂组合物及使用该组合物的液晶显示面板的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及能够成为液晶密封剂的液晶密封用固化性树脂组合物。该液晶密封用固化性树脂组合物的特征在于，包括丙烯酸树脂和/或在1个分子内分别具有1个以上环氧基和(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸改性环氧树脂、热自由基聚合引发剂以及填料，由E型粘度计测定的在25℃、1.0rpm的粘度为50~500Pa·s，在80℃、1.0rpm的粘度大于500Pa·s。这样的液晶密封用固化性树脂组合物由于固化速度快，能够抑制液晶漏出和液晶污染。因而，使用由该液晶密封用固化性树脂组合物构成的液晶密封剂的话，可以保持高生产率地制造高品质的液晶显示面板。

1. 液晶密封用固化性树脂组合物，
包括丙烯酸树脂和/或在 1 个分子内分别具有 1 个以上环氧基和（甲基）丙烯酰基的（甲基）丙烯酸改性环氧树脂、热自由基聚合引发剂以及填料，
由 E 型粘度计测定的在 25℃、1.0rpm 的粘度为 50~500Pa·s，在 80℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s。
2. 根据权利要求 1 所述的液晶密封用固化性树脂组合物，
所述填料的平均一次粒径为 1.5 μm 以下，比表面积为 1~500 m^2/g ，含量相对所述丙烯酸树脂和（甲基）丙烯酸改性环氧树脂的合计 100 质量份为 1~50 质量份，
用[由 E 型粘度计测定的在 25℃、0.5rpm 的粘度]/[由 E 型粘度计测定的在 25℃、5.0rpm 的粘度]定义的触变指数为 1.1~5.0。
3. 根据权利要求 1 所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述热自由基聚合引发剂的、用在一定温度进行 10 小时热分解反应时热自由基聚合引发剂浓度变成一半的温度定义的 10 小时半衰期温度为 40~80℃。
4. 液晶密封用固化性树脂组合物，包括在 1 个分子内具有可自由基聚合的碳-碳双键的自由基固化性树脂、热自由基聚合引发剂、自由基链转移剂以及填料。
5. 根据权利要求 4 所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述自由基链转移剂为硫醇类。
6. 根据权利要求 4 所述的液晶密封用固化性树脂组合物，作为所述自由基链转移剂的硫醇类为数均分子量 400~2000 的仲硫醇类。
7. 根据权利要求 4 所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述液晶密封用固化性树脂组合物由 E 型粘度计测定的在 25℃、1.0rpm 的粘度为 50~500Pa·s，在 80℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s。
8. 液晶密封用固化性树脂组合物，
包括含有可自由基聚合的碳-碳双键、氢结合性官能团和环氧基的树脂组合物；热自由基聚合引发剂；以及填料，

所述树脂组合物包括从由(1A)在1个分子内具有氢结合性官能团和可自由基聚合的2个碳-碳双键,并且所述氢结合性官能团量为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的自由基反应性树脂;(1B)在1个分子内具有氢结合性官能团、环氧基和可自由基聚合的碳-碳双键,并且所述氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的自由基反应性树脂;以及(1C)在1个分子内具有环氧基但不具有可自由基聚合的碳-碳双键的,利用环球法测得的软化点为 40°C 以上,并且重均分子量为 $500 \sim 5000$ 的环氧树脂构成的组中选择的2种以上的树脂,

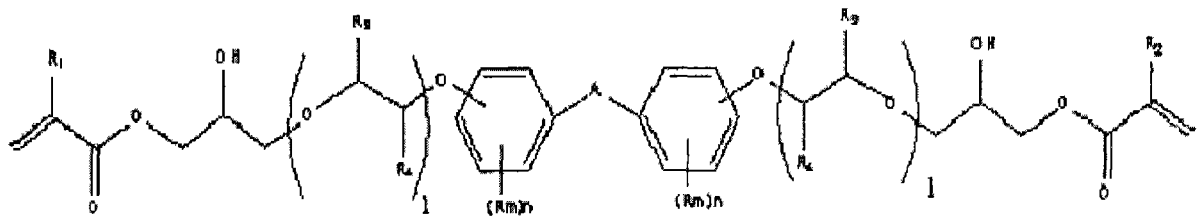
所述树脂组合物中的氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$,

所述树脂组合物中的环氧基量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

9. 根据权利要求8所述的液晶密封用固化性树脂组合物,所述树脂组合物中的氢结合性官能团为羟基。

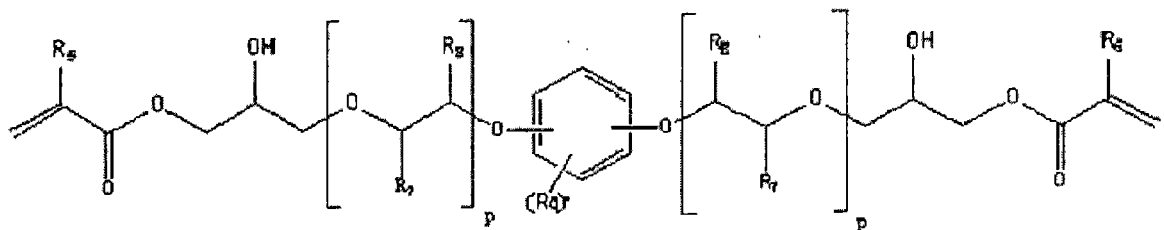
10. 根据权利要求8所述的液晶密封用固化性树脂组合物,所述(1A)的自由基反应性树脂为由下述通式(a1)或通式(a2)表示的树脂;

通式(a1):



所述通式(a1)中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基, R_m 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、烯丙基、碳原子数1~4的羟基烷基或者碳原子数1~4的烷氧基, n 表示1~4的整数, l 表示1~4的整数, A 表示由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{O}-$ 表示的有机基团;

通式(a2):

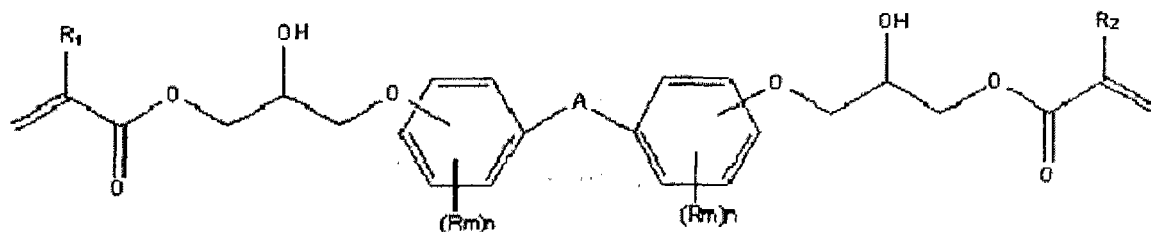


所述通式(a2)中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地表示氢原子或甲基, R_q 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、烯丙基、碳原子数1~4的羟基烷基

基或者碳原子数 1~4 的烷氧基, r 表示 1~4 的整数, p 表示 1~4 的整数。

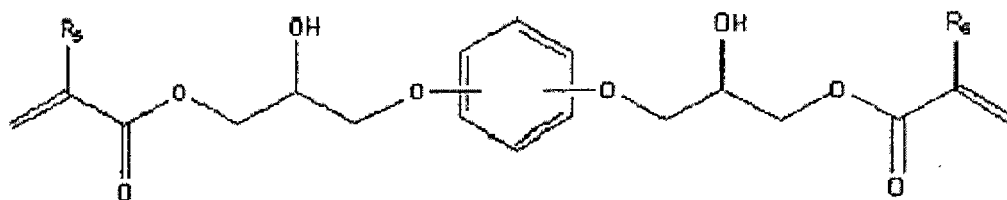
11. 根据权利要求 8 所述的液晶密封用固化性树脂组合物, 所述 (1A) 的自由基反应性树脂为由下述通式 (a3) 或通式 (a4) 表示的树脂;

通式 (a3):



所述通式 (a3) 中 R_1 、 R_2 各自独立地表示氢原子或甲基, R_m 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、烯丙基、碳原子数 1~4 的羟基烷基或者碳原子数 1~4 的烷氧基, n 表示 1~4 的整数, A 表示由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{O}-$ 表示的有机基团;

通式 (a4):



所述通式 (a4) 中 R_5 、 R_6 各自独立地表示氢原子或甲基。

12. 根据权利要求 8 所述的液晶密封用固化性树脂组合物, 所述液晶密封用固化性树脂组合物由 E 型粘度计测定的在 25℃、1.0rpm 的粘度为 50~500Pa·s, 在 80℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s。

13. 根据权利要求 8 所述的液晶密封用固化性树脂组合物, 所述液晶密封用固化性树脂组合物进一步包括自由基链转移剂。

14. 根据权利要求 13 所述的液晶密封用固化性树脂组合物, 所述液晶密封用固化性树脂组合物由 E 型粘度计测定的在 25℃、1.0rpm 的粘度为 50~500Pa·s, 在 80℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s。

15. 液晶显示面板的制造方法, 是通过液晶密封用固化性树脂组合物粘贴了对置的 2 片基板的液晶显示面板的制造方法, 包括:

准备第 1 基板的工序, 所述第 1 基板包括像素排列区域被权利要求 1、4

或 8 所述的液晶密封用固化性树脂组合物包围而形成的框状的显示区域；
向未固化状态的所述显示区域内或另一基板滴加液晶的工序；
将所述第 1 基板和与其对置的第 2 基板重叠的工序；
通过加热使所述液晶密封用树脂组合物固化的工序。

液晶密封用固化性树脂组合物 及使用该组合物的液晶显示面板的制造方法

技术领域

本发明涉及液晶密封用固化性树脂组合物及使用该组合物的液晶显示面板的制造方法。

背景技术

近年来从薄型、轻量、高精细等特征考虑，广泛使用液晶显示面板作为以手机为代表的各种电子设备的显示面板。液晶显示面板是指具有由液晶密封剂封住被2片基板夹持的液晶的外周的结构、对液晶施加电压而控制液晶的取向、并且通过调节所透过光的调制来显示图像的装置。

液晶显示面板例如通过如下所示的液晶注入方法来制造。液晶注入方法中，首先对2片基板中任意一个涂布液晶密封剂形成框后，通过预固化处理来干燥该框状的液晶密封剂。在此，对框的一部分事先设置将成为液晶注入入口的切口部。接着，使2片基板对置并重叠后，通过对其加热压合使基板彼此粘接。由此，在2片基板间形成用于封入液晶的单元。随后，在真空中从液晶注入入口向空的单元内注入液晶后，通过液晶密封剂等密封液晶注入入口，由此制造液晶显示面板。

作为液晶注入方法用的液晶密封剂例如提出了以环氧树脂为主成分的热固性的液晶密封剂（以下简称为热固性密封剂）（例如参照专利文献1）。

然而，近年来伴随着电子设备的小型、薄型、高画质化等，液晶显示面板的需要显著地增加。因此，在液晶显示面板的制造领域强烈期望制品的高品质化、包括制造时间的缩短等的生产率的提高。但是，上述液晶注入方法中，由于液晶的注入时间长、为了使热固性密封剂固化需要在120~150℃的温度加热处理数小时等理由，生产率低成为问题。

针对于此，最近液晶滴加方法作为能够实现生产率提高的液晶显示面板的制造方法而备受瞩目。液晶滴加方法通常由下述工序构成。首先，向构成液晶

显示面板的2片基板中任意一个通过分送器或丝网印刷等涂布液晶密封剂,形成填充液晶的框。接着,向该框内滴加适量的液晶后,在高真空中通过未固化状态的液晶密封剂将2片基板重叠。随后,将重叠的2片基板返回到大气压等而使基板彼此粘贴,然后使液晶密封剂固化来制造在2片基板间封入液晶的液晶显示面板。另外,本发明中由液晶密封剂制作的框称为密封部或密封图案。

另外,液晶滴加方法中,出于缩短液晶密封剂的固化时间等目的,采用了如下的方法:使用光和热固性的液晶密封剂,通过对液晶密封剂照射紫外线等使液晶密封剂暂时固化后利用加热进行后固化(例如参照专利文献2、3)。根据该液晶滴加方法,与以往的液晶注入方法相比,可以在短时间将液晶封入基板间,并且由于液晶密封剂的固化时间缩短,生产率得到提高,从而最近正在成为主流的液晶显示面板的制造方法。

然而,伴随着日益提高的、搭载于手机这样的小型面板的配线的复杂化,密封图案与配线等互相重叠,密封图案上容易产生不直接接触光的遮光部分。但是,在遮光部分由于液晶密封剂的固化不充分,在利用加热的后固化时经常发生液晶侵入密封图案而密封图案发生变形,或者液晶刺破密封图案而泄漏这样的液晶的漏出。液晶漏出的话,液晶显示面板的显示特性会显著降低,从而成为大问题。

进而,液晶如果接触到未固化状态的液晶密封剂,则未固化的液晶密封剂会溶出到液晶中,容易污染液晶,而液晶的污染也会显著地降低液晶显示面板的显示特性。从而,期待提出能够抑制液晶的漏出和液晶的污染的液晶密封剂。

迄今作为能够改善液晶的漏出的液晶密封剂例如提出了利用E型粘度计在25℃、1.0rpm的测定条件下测得的粘度为200~400Pa·s,在80℃、1.0rpm的测定条件下测得的粘度为20~500Pa·s的液晶显示元件用固化性树脂组合物(例如参照专利文献4、5)。另外,作为即使在遮光部分也能够充分固化的液晶密封剂例如提出了包括光固化性树脂、光自由基聚合引发剂及具有二硫键的自由基链转移剂的液晶密封剂(例如参照专利文献6)。

另外,在专利文献7中作为能够将液晶的污染抑制得低的液晶密封剂提出了1个分子内的氢结合性官能团量为 3.5×10^{-3} 以上的液晶密封用热固性树脂。该文献中1个分子内的氢结合性官能团量由氢结合性官能团数/分子量来定义,

该文献中记载了该值为 3.5×10^{-3} 以上的树脂由于对液晶的亲水性低,可以降低制成液晶密封剂时的液晶污染性。

专利文献 1: 国际公开第 2004/039885 号小册子

专利文献 2: 日本特开 2001-133794 号公报

专利文献 3: 日本特开 2002-214626 号公报

专利文献 4: 日本特开 2005-308811 号公报

专利文献 5: 日本特开 2006-023580 号公报

专利文献 6: 日本特开 2006-030481 号公报

专利文献 7: 日本特开 2005-308813 号公报

发明内容

然而,近年来随着信息量的增加液晶显示面板的高精细化进一步发展,液晶显示面板上的遮光部分的比例增加。如上述各文献中公开的现有技术中并不能充分地抑制加热固化时的密封部的变形、液晶向密封部的漏出。并且,对于专利文献 6 这样的利用光自由基的高活化能的液晶密封剂而言,在现在的高精细化中难以不残留未固化部分地使液晶密封剂固化。

作为降低液晶密封剂在遮光部分的未固化的有效方法可以想到: 1) 考虑光的照射情况来设计密封图案, 2) 在液晶滴加方法中将固化液晶密封剂时的紫外线照射变更为加热等方法。但是, 1) 的方法由于在面板设计上存在制约, 并非优选。并且, 光固化性的液晶密封剂从以往就有紫外线照射用设备成本、能量成本方面的花费, 从而在制造成本方面成为问题。另一方面, 2) 的方法是, 通常热固化反应比光固化反应慢, 并且加热时树脂的粘度容易降低。因此, 从以往就使用热固性树脂的液晶密封剂存在难以解决液晶漏出问题这样的问题。

鉴于此, 本发明人对耐漏出性优异的液晶密封剂进行了预先研究。其结果发现 1) 热固化时的液晶密封剂的粘度、2) 自由基链转移剂和包含在液晶密封剂中的固化性树脂等所相应的液晶密封剂的组成会影响固化性和耐漏出性。

另外, 本发明人在该预先研究中对专利文献 7 中公开的液晶密封剂的耐漏出性进行了研究, 结果发现耐漏出性不充分。该研究中进一步针对该文献的比较例中记载的包含氢结合性官能团量为 2.1×10^{-3} 、环氧基量为 2.9×10^{-3} 的树脂

的液晶密封剂也研究了耐漏出性，确认该密封剂的耐漏出性也不充分。

因此，本发明鉴于上述课题，目的是提供能够抑制液晶漏出及液晶污染的液晶密封用固化性树脂组合物、以及使用该液晶密封用固化性树脂组合物保持高生产率地制造高品质液晶显示面板的方法。

本发明人进行深入研究的结果，着眼于树脂组合物的组成、热固化时的树脂组合物的粘度，完成了本发明。即，通过本发明的液晶密封用固化性树脂组合物可以解决上述课题。

[1] 液晶密封用固化性树脂组合物，包括丙烯酸树脂和/或在1个分子内分别具有1个以上环氧基和(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸改性环氧树脂、热自由基聚合引发剂以及填料，

由E型粘度计测定的在25℃、1.0rpm的粘度为50~500Pa·s，在80℃、1.0rpm的粘度大于500Pa·s。

[2] 上述[1]所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述填料的平均一次粒径为1.5μm以下，比表面积为1~500m²/g，含量相对所述丙烯酸树脂和(甲基)丙烯酸改性环氧树脂的合计100质量份为1~50质量份，

用[由E型粘度计测定的在25℃、0.5rpm的粘度]/[由E型粘度计测定的在25℃、5.0rpm的粘度]定义的触变指数为1.1~5.0。

[3] 上述[1]或[2]所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述热自由基聚合引发剂的、用在一定温度进行10小时热分解反应时热自由基聚合引发剂浓度变成一半的温度定义的10小时半衰期温度为40~80℃。

[4] 液晶密封用固化性树脂组合物，包括在1个分子内具有可自由基聚合的碳-碳双键的自由基固化性树脂、热自由基聚合引发剂、自由基链转移剂以及填料。

[5] 上述[4]所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述自由基链转移剂为硫醇类。

[6] 上述[4]或[5]所述的液晶密封用固化性树脂组合物，作为所述自由基链转移剂的硫醇类为数均分子量400~2000的仲硫醇类。

[7] 上述[4]~[6]中任意一项所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述液晶密封用固化性树脂组合物由E型粘度计测定的在25℃、1.0rpm的粘度为

50~500Pa·s, 在 80°C、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s。

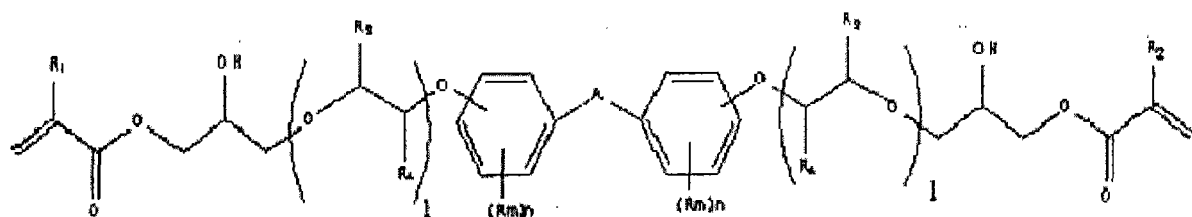
[8] 液晶密封用固化性树脂组合物, 包括含有可自由基聚合的碳-碳双键、氢结合性官能团和环氧基的树脂组合物, 热自由基聚合引发剂以及填料; 所述树脂组合物包括从由 (1A) 在 1 个分子内具有氢结合性官能团和可自由基聚合的 2 个碳-碳双键, 所述氢结合性官能团量为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的自由基反应性树脂, (1B) 在 1 个分子内具有氢结合性官能团、环氧基和可自由基聚合的碳-碳双键, 所述氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的自由基反应性树脂, 以及 (1C) 在 1 个分子内具有环氧基但不具有可自由基聚合的碳-碳双键的、利用环球法测得的软化点为 40°C 以上、重均分子量为 500~5000 的环氧树脂构成的组中选择的 2 种以上的树脂; 所述树脂组合物中的氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$, 所述树脂组合物中的环氧基量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

[9] 上述[8]所述的液晶密封用固化性树脂组合物, 所述树脂组合物中的氢结合性官能团为羟基。

[10] 上述[8]或[9]所述的液晶密封用固化性树脂组合物, 所述 (1A) 的自由基反应性树脂为由下述通式 (a1) 或通式 (a2) 表示的树脂;

[化 1]

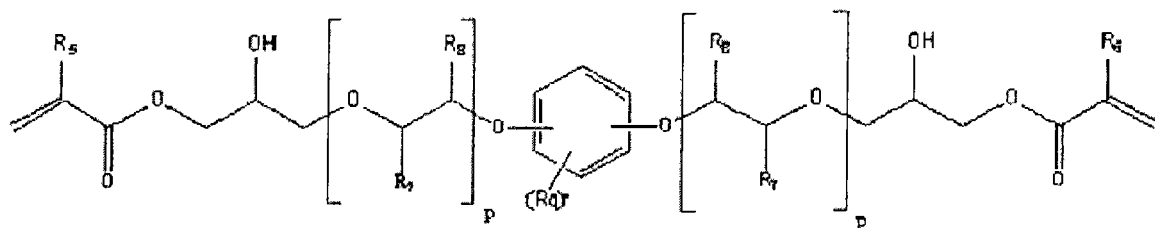
通式 (a1):



上述通式 (a1) 中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基, R_m 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、烯丙基、碳原子数 1~4 的羟基烷基或者碳原子数 1~4 的烷氧基, n 表示 1~4 的整数, l 表示 1~4 的整数, A 表示由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{O}-$ 表示的有机基团;

[化 2]

通式 (a2):

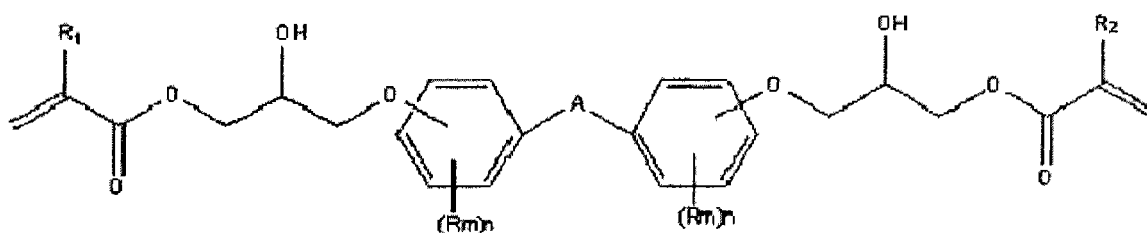


上述通式(a2)中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地表示氢原子或甲基， R_q 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、烯丙基、碳原子数1~4的羟基烷基或者碳原子数1~4的烷氧基， r 表示1~4的整数， p 表示1~4的整数。

[11] 上述[8]~[10]中任意一项所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述(1A)的自由基反应性树脂为由下述通式(a3)或通式(a4)表示的树脂；

[化3]

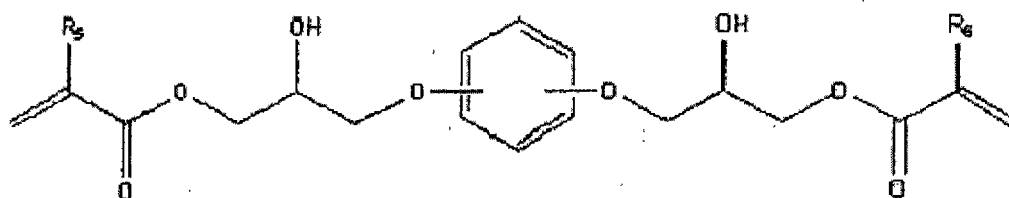
通式(a3):



上述通式(a3)中 R_1 、 R_2 各自独立地表示氢原子或甲基， R_m 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、烯丙基、碳原子数1~4的羟基烷基或者碳原子数1~4的烷氧基， n 表示1~4的整数， A 表示由 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-O-$ 表示的有机基团；

[化4]

通式(a4):



上述通式(a4)中 R_5 、 R_6 各自独立地表示氢原子或甲基。

[12] 上述[8]所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述液晶密封用固化性树脂组合物由E型粘度计测定的在25℃、1.0rpm的粘度为50~500Pa·s，在80℃、1.0rpm的粘度大于500Pa·s。

[13] 上述[8]所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述液晶密封用固化性树脂组合物进一步包括自由基链转移剂。

[14] 上述[13]所述的液晶密封用固化性树脂组合物，所述液晶密封用固化性树脂组合物由E型粘度计测定的在25℃、1.0rpm的粘度为50~500Pa·s，在80℃、1.0rpm的粘度大于500Pa·s。

另外，还可以通过本发明的液晶显示面板的制造方法来解决上述课题。

[15] 液晶显示面板的制造方法，是通过液晶密封用固化性树脂组合物粘贴了对置的2片基板的液晶显示面板的制造方法，包括：准备第1基板的工序，所述第1基板包括像素排列区域被上述[1]、[4]或[8]所述的液晶密封用固化性树脂组合物包围而形成的框状的显示区域；向未固化状态的所述显示区域内或另一基板滴加液晶的工序；将所述第1基板和与其对置的第2基板重叠的工序；以及通过加热使所述液晶密封用树脂组合物固化的工序。

根据本发明可以提供能够抑制液晶漏出及液晶污染的液晶密封用固化性树脂组合物、以及使用该树脂组合物保持高生产率地制造高品质的液晶显示面板的方法。

具体实施方式

接着详细地说明本发明。在下面的说明中用“~”来限定数值范围，本发明的“~”包括其端值。例如“10~100”是指10以上且100以下。

本发明的“液晶密封用”是指“用于对液晶进行密封”，“对液晶进行密封”是指“将液晶封入某空间”。从而，本发明中所称的“液晶密封用固化性树脂组合物”通常是指与称为“液晶密封剂”的物质相同的物质。“液晶密封剂”在液晶显示面板中将液晶封入2片基板间，并且起到用于粘贴2片基板的粘接剂的作用。另外，在本发明中有时也将液晶密封剂中用于液晶滴加方法的密封剂称为“液晶滴加方法用液晶密封剂”。进而，下面的说明中有时也将“液晶密封用固化性树脂组合物”称为“组合物”、“液晶密封剂”或“密封剂”。

1. 液晶密封用固化性树脂组合物

本发明的第一液晶密封用固化性树脂组合物的特征在于，包括（1）丙烯酸树脂和/或（2）在1个分子内分别具有至少一个环氧基和（甲基）丙烯酰基的（甲基）丙烯酸改性环氧树脂、（3）热自由基聚合引发剂以及（4）填料，

由 E 型粘度计测定的在 25℃、1.0rpm 的粘度为 50~500Pa·s，在 80℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s。本发明中将丙烯酰基、甲基丙烯酰基统称为（甲基）丙烯酰基。另外，也将具有上述特征的本发明的液晶密封用固化性树脂组合物称为“液晶密封用固化性树脂组合物”或“树脂组合物”。

上述粘度是采用 E 型旋转粘度计（例如博力飞公司制造的数字流变仪、型号 DII-III ULTRA），利用半径 12mm、角度 3°的 CP-52 型锥板型传感器并将转数设定为 1.0rpm 来进行测定。此时在规定温度下进行测定，在 25℃的粘度是指将液晶密封用固化性树脂组合物 I 在 25℃放置 5 分钟后通过上述方法测定的粘度。在 80℃的粘度是指将上述组合物放入 E 型旋转粘度计的杯中，以升温速度 5℃/分钟升温至 80℃，随后在 80℃放置 5 分钟后由上述方法测定的粘度。

利用上述 E 型旋转粘度计测得的在 1.0rpm 的粘度大于 780Pa·s 时，优选由平行板法进行测定。这是由于上述 E 型旋转粘度计使用 5 号转子的情况，约 780Pa·s 就是测定极限。利用平行板法的测定例如可以采用 RheoStress RS150（HAAKE 制造）等粘弹性型测定仪，根据其机种的标准方法进行。

液晶密封用固化性树脂组合物 I 的特征在于在 25℃、1.0rpm 的粘度为 50~500Pa·s，在 80℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s，更优选在 25℃、1.0rpm 的粘度为 100~400Pa·s。这样的组合物在作为液晶密封剂涂布到基板的工序中容易除去包含在液晶密封剂中的气泡，从而能够提供高品质的液晶显示面板。

另外，如上所述液晶密封用固化性树脂组合物 I 的特征在于在 80℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s。通常热固性树脂在通过加热来固化时树脂的粘度会暂时降低，然后随着固化反应的进行粘度再次上升。制造液晶显示面板时的液晶密封剂的固化温度通常为 80~150℃程度。如已经描述，在该固化工序中组合物的粘度过低时，会产生液晶漏出等问题。

从而，要想防止液晶漏出（提高耐漏出性）的话，抑制加热固化时的组合物的粘度降低能够成为有效的手段。要想抑制加热固化时的组合物的粘度降低的话，在发生该粘度降低前进行组合物的固化反应而提高组合物的粘度是有效的。另外，要想抑制液晶漏出的话，在 80℃、1.0rpm 下的组合物的粘度为 500Pa·s 是一个参考值。因此，本发明的树脂组合物 I 就如后面所述通过使用 10 小时

半衰期温度处于规定范围的热自由基聚合引发剂等进行了组成设计,以促进组合物的固化。由此,该组合物在 80℃、1.0rpm 下的粘度大于 500Pa·s,由于在发生粘度降低前可以提高组合物的粘度,所以能够抑制加热固化时的粘度降低。在此,从更低地抑制组合物的粘度降低的角度考虑,上述在 80℃的粘度优选为 $10^3\sim 10^9\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $10^3\sim 10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

进而,液晶密封用固化性树脂组合物 I 由[在 25℃、0.5rpm 的粘度]/[在 25℃、5.0rpm 的粘度]定义的触变指数为 1.1~5.0,优选为 1.2~2.5。触变指数是指在比较低的剪切速度测定的粘度与在比较高的剪切速度测定的粘度之比。该值高时,其流体在低剪切速度下为高粘度,但在高剪切速度下表现为低粘度。

制造液晶显示面板时,在将液晶密封剂涂布到基板的工序中液晶密封剂处于比较高的剪切速度的状态下,随后在重叠基板进行后固化的工序中液晶密封剂处于极低的剪切速度的状态下。在此,在将液晶密封剂涂布到基板的工序(高剪切速度区域)中,有必要使涂布容易、且液晶密封剂的脱泡容易,所以液晶密封剂优选为低粘度。另外,在固化过程(低剪切区域)中,如上所述为了不引起液晶漏出,液晶密封剂优选为高粘度。从这样的角度考虑,液晶密封用固化性树脂组合物 I 为了使作为液晶密封剂时的涂布性、脱泡性、可靠性良好,使触变指数处于上述范围。

该组合物 I 的特征为以(1)丙烯酸树脂和/或(2)在 1 个分子内分别具有至少一个环氧基和(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸改性环氧树脂作为基础树脂,并且在其中含有(3)热自由基聚合引发剂及(4)填料,该组合物 I 是混合有未固化状态的主剂(固化性树脂)和固化剂(固化促进剂)的所谓一液固化性树脂组合物。一液固化性树脂组合物在使用时不需要混合主剂和固化剂,因此作业性优异。

接着,针对本发明的液晶密封用固化性树脂组合物 I 所相关的各成分进行说明。

(1) 丙烯酸树脂

本发明的丙烯酸树脂是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体、或者它们的低聚物。这些例子中包括下述物质。

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)异氰尿酸酯的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯,对1mol新戊二醇加成4mol以上环氧乙烷或环氧丙烷得到的二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯,对1mol双酚A加成2mol环氧乙烷或环氧丙烷得到的二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯,对1mol三羟甲基丙烷加成3mol以上环氧乙烷或环氧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,对1mol双酚A加成4mol以上环氧乙烷或环氧丙烷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)异氰尿酸酯三丙烯酸酯和/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、或者其低聚物,季戊四醇三丙烯酸酯和/或三甲基丙烯酸酯、或者其低聚物,二季戊四醇的聚丙烯酸酯和/或聚甲基丙烯酸酯,三(丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯,己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯,己内酯改性三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯,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,羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯,己内酯改性羟基特戊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等。

另外,上述丙烯酸树脂的具体例中也包括将甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、三酚基乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二苯醚型环氧树脂、二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)丙烯酸反应得到的、环氧树脂被完全(甲基)丙烯酸化的树脂。进而,本发明的丙烯酸树脂优选为通过水洗法等进行了高纯度化的物质。

本发明的丙烯酸树脂优选数均分子量在300~2000的范围,且Fedors的理论溶解度参数(sp值)在 $10.0\sim 13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的范围。这样的丙烯酸树脂由于对液晶的溶解性、扩散性低,含有该树脂的液晶密封剂可以提供显示特性良好的液晶显示面板,因此优选。并且,由于对后述的(6)环氧树脂的相容性也良好,可以提供均质的液晶密封剂。上述数均分子量例如可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯为标准进行测定。

关于溶解度参数 (sp 值) 的计算方法存在各种手段和计算方法, 本发明的理论溶解度参数优选为基于 Fedors 创立的算法的参数 (参照《日本接着学会誌》, vol.22, no.10 (1986) (53) (566) 等)。这是因为该算法不需要密度值, 可以容易地计算出溶解度参数。上述 Fedors 的理论溶解度参数由下述式计算。

[数 1]

$$\text{sp 值} = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

其中 $\sum \Delta e_i = (\Delta H - RT)$ 、 $\sum \Delta v_i =$ 摩尔容量之和

溶解度参数在上述范围内时, 上述丙烯酸树脂对液晶的溶解性小, 对液晶的污染性被抑制, 从而液晶显示面板的显示特性变得良好, 因此优选。

该丙烯酸树脂也可以是将上述树脂组合多种的混合物。此时, 这些混合组合物的全体的理论溶解度参数可以基于被混合的各丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体、或者它们的低聚物的摩尔分数之和计算出。该值优选为上述的 $10.0 \sim 13.0 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 。

数均分子量为 300~2000、且 Fedors 的理论溶解度参数在 $10.0 \sim 13.0 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 的范围内的丙烯酸树脂的例子可举出季戊四醇四丙烯酸酯 (数均分子量: 352、sp 值 12.1)。

(2) 在 1 个分子内分别具有 1 个以上环氧基和 (甲基) 丙烯酰基的 (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂

本发明的“在 1 个分子内分别具有 1 个以上环氧基和 (甲基) 丙烯酰基的 (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂 (有时也简称为“改性环氧树脂”)”是指在 1 个分子内同时具有 (甲基) 丙烯酰基和环氧基的化合物。

改性环氧树脂的例子包括例如在碱性催化剂下使双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂等环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸、甲基丙烯酸苯酯进行反应而得到的树脂。

作为上述改性环氧树脂的原料的环氧树脂的例子包括甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、三酚基乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂等。

其中优选双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂等在分子内具有 2 个环氧基的双官能性环氧树脂与丙烯酸以环氧基和丙烯酸大致为 1:1 的摩尔比进行反应而得到的树脂。另外，上述环氧树脂优选通过分子蒸馏法、洗涤法等进行高纯度化。

上述改性环氧树脂由于在树脂骨架内同时具有环氧基和(甲基)丙烯酰基，与液晶密封用固化性树脂组合物中的(1)丙烯酸树脂和后述的(6)环氧树脂的相容性优异。由此，可以提供玻璃化温度(T_g)高、且粘接性优异的组合物的固化物。组合物的固化物粘接性优异意味着该固化物与基板的粘接强度高，从而能够提供高品质的液晶显示面板。

本发明中(1)丙烯酸树脂和(2)改性环氧树脂可以按照任意比率使用。其中包括 a) 不使用(2)的改性环氧树脂、仅使用(1)的丙烯酸树脂的方式，b) 不使用(1)的丙烯酸树脂、仅使用(2)的改性环氧树脂的方式。此时，a) 的情况，可以提供耐漏出性良好的液晶密封用固化性树脂组合物。b) 的情况，通过适当组合(2)的改性环氧树脂和后述的(5)环氧固化剂，可以提供粘接强度大的液晶密封用固化性树脂组合物。本发明中，将液晶密封剂的特性中液晶密封剂对基板这样的被粘接对象部件的粘接强度大的特性叫做粘接可靠性优异。

另外，(1)丙烯酸树脂和(2)改性环氧树脂也可以并用。各树脂的混合比以重量比计优选(1)丙烯酸树脂:(2)改性环氧树脂=10~70:90~30，更优选为 20~50:80~50。由此，可以提供粘接可靠性优异的液晶密封用固化性树脂组合物。另外，本发明中有时将包含(1)丙烯酸树脂和(2)改性环氧树脂的树脂组合物称为“树脂单元”。

(3) 热自由基聚合引发剂

热自由基聚合引发剂是指被加热后产生自由基的化合物，即吸收热能后发生分解而产生自由基种的化合物。这样的热自由基聚合引发剂适于在粘贴基板后通过加热来固化液晶密封剂的情况。

热自由基聚合引发剂优选其 10 小时半衰期温度在 30~80℃ 范围内，更优选为 40~80℃，特别优选为 50~70℃。10 小时半衰期温度是指在惰性气体下、以一定温度对热自由基聚合引发剂进行 10 小时热分解反应时热自由基聚合引

发剂的浓度变成原来的一半时的温度。使用了 10 小时半衰期温度在上述范围的热自由基聚合引发剂的液晶密封剂，粘度稳定性和固化性的平衡变得良好。

如上所述，从抑制加热固化时过度的粘度降低引起的液晶漏出等的角度考虑，液晶密封用固化性树脂组合物优选抑制上述的粘度降低，其也可以通过促进组合物的固化反应、加快凝胶化来实现。从加快凝胶化这样的角度考虑，热自由基聚合引发剂的 10 小时半衰期温度优选为 80℃ 以下，更优选为 70℃ 以下。由此，在加热固化上述组合物时（通常固化温度为 80~150℃）容易产生自由基，促进固化反应，从而加热固化时的粘度降低被抑制。

另一方面，如果热自由基聚合引发剂的 10 小时半衰期温度过于低，则即使在室温也容易进行固化反应，所以会有损于液晶密封剂的稳定性。从该角度来说，热自由基聚合引发剂的 10 小时半衰期温度在 30℃、优选 40℃ 以上的话，液晶密封剂在保存时、在对基板的涂布工序（通常在室温进行）中的稳定性就会良好。

在此，10 小时半衰期温度大于 80℃ 这样的热自由基聚合引发剂难以产生自由基。由此包含该热自由基聚合引发剂的液晶密封剂的固化性低，从而并非优选。另一方面，热自由基聚合引发剂的 10 小时半衰期温度小于 30℃ 的情况，由于即使在室温也容易进行固化反应，包含该热自由基聚合引发剂的液晶密封剂的粘度稳定性显著降低。由上所述，热自由基聚合引发剂的 10 小时半衰期温度优选在上述范围内。

10 小时半衰期温度具体地如下求出。首先，将热分解反应表示成一次反应式的话，成立下述式的关系。

式 21

$$\ln (C_0 / C_t) = k_d \times t$$

C_0 : 热自由基产生剂的初期浓度

C_t : 热自由基产生剂在 t 时间后的浓度

k_d : 热分解速度常数

t : 反应时间

半衰期为热自由基聚合引发剂的浓度变成一半的时间即成为 $C_t = C_0 / 2$ 的情况。从而， t 小时后热自由基聚合引发剂达到半衰期时成立下述式。

[数 3]

$$k_d = (1/t) \times \ln 2$$

另一方面, 速度常数的温度依赖性由阿仑尼乌斯公式表示, 从而成立下述式。

[数 4]

$$k_d = A \exp(-\Delta E/RT)$$

由上述式可导出下述式。

[数 5]

$$(1/t) \times \ln 2 = A \exp(-\Delta E/RT)$$

A: 频率因子

ΔE : 活化能

R: 气体常数 (8.314J/mol·K)

T: 绝对温度 (K)

A 和 ΔE 的值记载在 J.Brandrup 等人著 Polymer HandBook fourth edition(聚合物手册第 4 版), volume 1, II-2~II-69, WILEY-INTERSCIENCE, (1999) 中。由上所述, 如果设定为 $t=10$ 小时, 则可求出 10 小时半衰期温度 T。

作为热自由基聚合引发剂可以使用公知的化合物。其代表例包括有机过氧化物、偶氮化合物。

有机过氧化物优选为被分类为酮过氧化物、过氧化缩酮、氢过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化酯、二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯的有机过氧化物, 没有特别限制, 可以使用公知的有机过氧化物。

上述有机过氧化物的具体例表示如下。括号内的数字是指 10 小时半衰期温度(参照和光纯药产品目录、API 株式会社产品目录及上述的聚合物手册)。

酮过氧化物类的例子包括甲基乙基酮过氧化物(109℃)、环己酮过氧化物(100℃)等。另外, 过氧化缩酮类的例子包括 1,1-二(叔己基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷(87℃)、1,1-二(叔己基过氧化)环己烷(87℃)、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷(91℃)、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷(103℃)、1,1-(叔戊基过氧化)环己烷(93℃)、正丁基 4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸酯(105℃)、2,2-二(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷(95℃)。

氢过氧化物类的例子包括对薄荷烷氢过氧化物 (128°C)、二异丙基苯过氧化物 (145°C)、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物 (153°C)、枯烯氢过氧化物 (156°C)、叔丁基氢过氧化物 (167°C) 等。

二烷基过氧化物的例子包括 α,α -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯 (119°C)、二枯基过氧化物 (116°C)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷 (118°C)、叔丁基枯基过氧化物 (120°C)、叔戊基过氧化物 (123°C)、二叔丁基过氧化物 (124°C)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烯-3 (129°C)。

过氧化酯类的例子包括枯基过氧化新癸酸酯 (37°C)、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯 (41°C)、叔己基过氧化新癸酸酯 (45°C)、叔丁基过氧化新癸酸酯 (46°C)、叔戊基过氧化新癸酸酯 (46°C)、叔己基过氧化特戊酸酯 (53°C)、叔丁基过氧化特戊酸酯 (55°C)、叔戊基过氧化特戊酸酯 (55°C)、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯 (65°C)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷 (66°C)、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯 (70°C)、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯 (72°C)、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯 (75°C)、叔丁基过氧化异丁酸酯 (82°C)、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯 (95°C)、过氧化马来酸叔丁酯 (96°C)、叔戊基过氧化正辛酸酯 (96°C)、叔戊基过氧化异壬酸酯 (96°C)、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯 (97°C)、叔丁基过氧化月桂酸酯 (98°C)、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯 (99°C)、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯 (99°C)、叔己基过氧化苯甲酸酯 (99°C)、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷 (100°C)、叔戊基过氧化醋酸酯 (100°C)、叔戊基过氧化苯甲酸酯 (100°C)、叔丁基过氧化醋酸酯 (102°C)、叔丁基过氧化苯甲酸酯 (104°C)。

二酰基过氧化物类的例子包括二异丁酰基过氧化物 (33°C)、二-3,5,5-三甲基己酰基过氧化物 (60°C)、二月桂酰基过氧化物 (62°C)、过氧化二琥珀酸 (66°C)、二苯甲酰基过氧化物 (73°C)。

过氧化二碳酸酯类的例子包括二正丙基过氧化二碳酸酯 (40°C)、二异丙基过氧化二碳酸酯 (41°C)、二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯 (41°C)、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯 (44°C)、叔戊基过氧化丙基碳酸酯 (96°C)、叔戊基过氧化-2-乙基己基碳酸酯 (99°C)。

接着, 针对起到热自由基聚合引发剂作用的偶氮化合物 (有时也称为“偶

氮系热自由基聚合引发剂”）进行说明。偶氮系热自由基聚合引发剂的例子包括水溶性偶氮系热自由基聚合引发剂、油溶性偶氮系热自由基聚合引发剂、高分子偶氮系热自由基聚合引发剂。

水溶性偶氮系热自由基聚合引发剂的例子包括 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸酯二水合物(46°C)、2,2'-偶氮二[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]水合物(57°C)、2,2'-偶氮二{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二氯化氢(60°C)、2,2'-偶氮二(1-亚氨基-1-吡咯烷基-2-乙基丙烷)二氯化氢(67°C)、2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺](87°C)、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氯化氢(44°C)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二氯化氢(56°C)、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷](61°C)、2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}(80°C)。

油溶性偶氮系热自由基聚合引发剂的例子包括 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(30°C)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)(66°C)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)(88°C)、1,1'-[(氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺(104°C)、2,2'-偶氮二(N-环己基-2-甲基丙酰胺)(111°C)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(51°C)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(67°C)、2,2'-偶氮二[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺](96°C)、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)(110°C)。

高分子偶氮系热自由基聚合引发剂的例子包括含聚二甲基硅氧烷单元高分子偶氮系热自由基聚合引发剂、含聚乙二醇单元高分子偶氮系热自由基聚合引发剂等。并且,任意组合这些化合物后的混合物也可以用作热自由基聚合引发剂。

热自由基聚合引发剂相对于包含上述(1)和(2)的树脂单元100质量份优选为0.01~3.0质量份。热自由基聚合引发剂的量过多时粘度稳定性变差;过少时固化性变差。

(4) 填料

本发明的填料是指以控制液晶密封剂的粘度、提高固化物的强度、控制线性膨胀性等为目的添加的填充剂。通过填充填料,可以提高液晶密封剂的粘接可靠性。填料只要是通常在电子材料领域中使用的填料就没有限制。

该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(矾土)、氧化锌、二氧化硅、钛酸钾、高岭土、滑石、玻璃珠、绢云母活性白土、膨润土、氮化铝、氮化硅这样的无机填料。

另外,本发明中也可以使用有机填料。有机填料通常是指利用环球法(JACT 试验法:RS-2)测得的软化点温度大于 120℃这样的有机化合物。本发明中软化点为室温以下这样的橡胶粒子作为有机填料也是有效的。有机填料的例子包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯及可与其共聚的单体类进行共聚后的共聚物、聚酯微粒、聚氨酯微粒、橡胶微粒。

其中,从可以降低液晶密封剂的线性膨胀系数而良好地保持形状的角度考虑,优选无机填料作为填料。其中,为了难以透过紫外线,特别优选二氧化硅、滑石。

填料的形状与无机或有机的差异无关,没有特别限制。即,球状、板状、针状等确定形状或者不定形状的任意形状的填料都可以使用。并且,填料的平均一次粒径优选为 1.5 μm 以下,且其比表面积优选为 1~500 m^2/g 。包含这样填料的液晶密封用固化性树脂组合物,触变性和粘度的平衡良好。填料的平均一次粒径可以利用 JIS Z8825-1 中记载的激光衍射法进行测定,比表面积测定可以通过 JIS Z8830 中记载的 BET 法进行测定。

另外,从抑制液晶漏出的角度考虑,优选并用 2 种以上的填料。2 种以上的填料是指材质不同的 2 种以上、材质相同但平均粒径不同的 2 种以上、或者它们的组合。平均粒径不同的情况,填料的平均粒径优选相差 0.3 μm 以上。

填料的填充量相对于包含上述(1)和(2)的树脂单元 100 质量份优选为 1~50 质量份,更优选为 10~30 质量份。填料的填充量只要在上述范围内,就容易将液晶密封用固化性树脂组合物的触变指数控制在 1.1~5.0,因此优选。上述触变指数为用[由 E 型粘度计测定的在 25℃、0.5rpm 的粘度]/[由 E 型粘度计测定的在 25℃、5.0rpm 的粘度]求出的值。

(5) 环氧固化剂

液晶密封用固化性树脂组合物 I 还可以进一步包含环氧固化剂。其中作为环氧固化剂优选潜在性环氧固化剂。潜在性环氧固化剂是指即使被混合到环氧树脂中在通常保存树脂的状态(室温、可见光线下等)也不会使环氧树脂固化,但是通过热、光会使环氧树脂固化的固化剂。通过使用潜在性环氧固化剂,液

晶密封用固化性树脂组合物 I 的热固性提高。

潜在性环氧固化剂可以使用公知的物质。其中，从粘度稳定性优异的角度考虑，优选熔点或利用环球法测得的软化点温度为 100℃ 以上的潜在性环氧固化剂。包含该潜在性环氧固化剂的组合物作为一液型是有效的。该潜在性环氧固化剂的例子包括有机酸二酰肼化合物、咪唑及其衍生物、双氰胺、芳香族胺等。这些固化剂也可以作为适当组合的混合物来使用。

用于组合物的涂布的丝网印刷、分送器中，由于组合物在装置内滞留的时间长，难以使用保存稳定性较差的组合物。在这方面，尤其是包含熔点或利用环球法测得的软化点温度为 100℃ 以上的胺系潜在性固化剂的组合物，由于在室温的粘度稳定性极其良好，可以在丝网印刷、分送器中长时间使用而有效。

上述胺系潜在性固化剂的例子包括双氰胺（熔点 209℃）等双氰胺类，己二酸二酰肼（熔点 181℃）、1,3-二（肼基羰基乙基）-5-异丙基乙内酰脲（熔点 120℃）、十二烷二酸二酰肼（熔点 190℃）、癸二酸二酰肼（熔点 189℃）等有机酸二酰肼，2,4-二氨基-6-[2'-乙基咪唑-1'-基]-乙基三嗪（熔点 215~225℃）、2-苯基咪唑（熔点 137~147℃）等咪唑衍生物。

从得到粘度稳定性和粘接可靠性优异的液晶密封用固化性树脂组合物 I 的角度考虑，潜在性环氧固化剂的含量优选相对树脂单元 100 质量份为 3~30 质量份。并且，潜在性环氧固化剂优选通过水洗法、再结晶法等进行高纯度化。

（6）环氧树脂

液晶密封用固化性树脂组合物 I 可以进一步包含环氧树脂。本发明的环氧树脂是指在分子内具有 1 个以上环氧基的化合物（但是上述（2）改性环氧树脂除外）。

本发明中可适用的环氧树脂的例子包括：芳香族多元缩水甘油醚化合物（下面例如以双酚 A 为原料的环氧树脂就表述为“双酚 A 型环氧树脂”），其通过以双酚 A、双酚 S、双酚 F、双酚 AD 等为代表的芳香族二醇类及对它们进行乙二醇、丙二醇、烷二醇改性后的二醇类与表氯醇反应而得到；酚醛清漆型多元缩水甘油醚化合物，其通过从苯酚或甲酚和甲醛衍生出的酚醛清漆树脂、以聚烯基酚及其共聚物等为代表的聚酚类与表氯醇反应而得到；二甲苯基酚树脂的缩水甘油醚化合物类。

其中,作为环氧树脂优选甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、三酚基乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、二苯醚型环氧树脂、联苯型环氧树脂。这些树脂也可以混合使用。并且,环氧树脂优选为通过分子蒸馏法等进行了高纯度化处理的树脂。

环氧树脂优选利用环球法测得的软化点为 40℃以上、且重均分子量为 500~10000。这是因为环氧树脂的软化点和重均分子量在上述范围内时,环氧树脂对液晶的溶解性、扩散性低,得到的液晶显示面板的显示特性良好。进而,由于与上述(1)丙烯酸树脂的相容性也良好,因此液晶密封用固化性树脂组合物对被粘接对象部件的粘接可靠性提高。从这样的观点考虑,环氧树脂的重均分子量尤其优选在 1000~2000 的范围内。环氧树脂的重均分子量例如可以通过 GPC 以聚苯乙烯为标准进行测定。

(7) 光自由基聚合引发剂

液晶密封用固化性树脂组合物 I 可以进一步包含光自由基聚合引发剂。光自由基聚合引发剂是指通过光会产生自由基的化合物。包含光自由基聚合引发剂的液晶密封用固化性树脂组合物 I 由于可以通过光固化进行暂时固化,作业性变得容易。当然液晶密封用固化性树脂组合物 I 也可以不包含光自由基聚合引发剂。不包含光自由基聚合引发剂的液晶密封用固化性树脂组合物由于仅通过加热进行固化,所以具有可以省略在成本方面负担大的光固化工序的优点。

光自由基聚合引发剂没有特别限制,可以使用公知的化合物。例如包括苯偶姻系化合物、苯乙酮类、苯甲酮类、噻吨酮类、 α -酰基肟酯类、苯基乙醛酸类、苯偶酰类、偶氮系化合物、二苯硫醚系化合物、酰基膦氧化物系化合物、有机色素系化合物、铁-酞菁系、苯偶姻类、苯偶姻醚类、蒽醌类。

光自由基聚合引发剂的含量优选相对于树脂单元 100 质量份为 0.1~5.0 质量份,更优选为 0.3~5.0 质量份。该光自由基聚合引发剂的含量为 0.3 质量份以上的组合物,通过光照射的固化性良好。另一方面,该含量为 5.0 质量份以下的组合物,向基板涂布时稳定性良好。

使包含光自由基聚合引发剂的树脂组合物固化时,其光源优选紫外线、可见光等。并且,光的照射量优选 500~1800mJ/cm²。

(8) 热塑性聚合物

液晶密封用固化性树脂组合物 I 可以进一步包含热塑性聚合物。热塑性聚合物是指通过加热会变软，能够成型为目标形状的高分子化合物。

本发明中可适用的热塑性聚合物的软化点温度通常为 50~120℃，优选为 60~80℃。软化点温度如果在上述范围内，则在上述树脂组合物热固化时热塑性聚合物会在树脂组合物中熔融，并与上述 (1) 的丙烯酸树脂、(2) 的改性环氧树脂、(6) 的环氧树脂相溶，由此可以抑制加热时组合物的粘度降低，从而抑制液晶漏出等。

热塑性聚合物的含量优选相对于树脂单元 100 质量份为 1~30 质量份。上述软化点温度通过环球法 (JACT 试验法: RS-2) 进行测定。

另外，关于热塑性聚合物，为了在液晶密封剂用固化性树脂组合物中显示良好的相容性，期望的是平均粒径通常在 0.05~5 μm 的范围，优选在 0.07~3 μm 范围。作为这样的热塑性聚合物可以使用公知的聚合物，优选以 50~99.9 质量%:50~0.1 质量% (更优选 60~80 质量%:40~20 质量%) 使 (甲基) 丙烯酸酯单体和可与该单体共聚的单体进行共聚而得到的共聚物。进而，上述共聚物优选通过乳液聚合或悬浮聚合等以乳液状态被聚合的物质。

上述 (甲基) 丙烯酸酯单体的例子包括 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸戊酯、(甲基) 丙烯酸十六烷酯、(甲基) 丙烯酸十八烷酯、(甲基) 丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯等单官能 (甲基) 丙烯酸酯单体，或者它们的混合物。其中优选 (甲基) 丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯或者它们的混合物。

上述可与 (甲基) 丙烯酸酯单体共聚的单体的例子包括丙烯酰胺类，(甲基) 丙烯酸、衣康酸、马来酸等酸单体；苯乙烯、苯乙烯衍生物等芳香族乙烯基化合物，1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、异戊二烯、1,3-己二烯、氯丁二烯等共轭二烯类，二乙烯基苯、二丙烯酸酯类等多官能单体。这些也可以混合使用。

(9) 其他添加剂

液晶密封用固化性树脂组合物 I 根据需要可以进一步包含硅烷偶联剂等偶

联剂、离子捕捉剂、离子交换剂、流平剂、颜料、染料、增塑剂、消泡剂等添加剂。另外，为了调整液晶显示面板的间隙还可以配合隔离离子等。

本发明的第二液晶密封用固化性树脂组合物的特征在于，除了上述(3)的热自由基聚合引发剂、(4)的填料以外，还包括(10)在1个分子内具有可自由基聚合的碳-碳双键的自由基固化性树脂及(11)自由基链转移剂。具有该特征的本发明的液晶密封用固化性树脂组合物也称为“液晶密封用固化性树脂组合物II”或“树脂组合物II”。

包含在树脂组合物II中的(3)热自由基聚合引发剂、(4)填料的具体例与前面说明的一样。其中，作为树脂组合物II的(3)热自由基聚合引发剂特别优选有机过氧化物、偶氮化合物、苯偶姻类、苯偶姻醚类、苯乙酮类。

(10)在1个分子内具有可自由基聚合的碳-碳双键的自由基固化性树脂本发明确的在1个分子内具有可自由基聚合的碳-碳双键的自由基固化性树脂(有时也简称为“自由基固化性树脂”)是指在1个分子内具有如乙烯性不饱和键这样的可自由基聚合的碳-碳双键的化合物。

该自由基固化性树脂的例子包括(甲基)丙烯酸酯单体或者它们的低聚物、烯丙醇衍生物、乙烯基化合物，没有特别限制。上述的(1)丙烯酸树脂和(2)改性环氧树脂被包括在该自由基固化性树脂中。

上述(甲基)丙烯酸酯单体或者它们的低聚物没有特别限制，例如包括上述的(1)丙烯酸树脂中列举的物质。

上述烯丙醇衍生物的例子包括三烯丙基氰尿酸酯、三烯丙基异氰尿酸酯、二烯丙基马来酸酯、二烯丙基己二酸酯、二烯丙基酞酸酯、二烯丙基异酞酸酯、三烯丙基偏苯三酸酯、四烯丙基均苯四酸酯、甘油二烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、烯丙基酯树脂类。上述乙烯基化合物的例子包括二乙烯基苯。

另外，作为自由基固化性树脂可以使用在1个分子内同时包括具有碳-碳双键的官能团和环氧基等不同类型的官能团的化合物。作为该碳-碳双键优选(甲基)丙烯酰基，作为不同类型的官能团优选环氧基。该自由基固化性树脂由于在树脂骨架内同时包括环氧基和(甲基)丙烯酰基，对其他自由基固化性树脂、能够成为组合物II的任意成分的上述(6)环氧树脂的相容性高。因而，

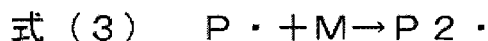
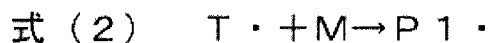
包含该自由基固化性树脂的组合物变得均质，密封的外观性提高，并且粘接可靠性良好。

自由基固化性树脂的数均分子量、Fedors 的理论溶解度参数 (sp 值) 也均优选处于与上述的 (1) 丙烯酸树脂相同的范围内。即，数均分子量在 300~2000 范围内，且理论溶解度参数为 10.0~13.0 (cal/cm³)^{1/2}。该自由基固化性树脂对液晶的溶解性、扩散性低，从而包含该自由基固化性树脂的组合物可以提供显示特性良好的液晶显示面板。并且，由于该自由基固化性树脂对上述 (6) 环氧树脂的相容性也良好，能够提供均质的组合物，从而能够提供粘接可靠性优异的树脂组合物。该数均分子量和溶解度参数 (sp 值) 的求出方法与上述 (1) 的丙烯酸树脂的说明中提到的方法相同，因此省略说明。

(11) 自由基链转移剂

本发明的自由基链转移剂是指在自由基聚合反应中通过链转移反应使反应活性点发生转移的化合物。自由基链转移剂 (T) 如下述式 (1) 所示与生长自由基 (P·) 反应，生成新的具有聚合活性能力的自由基 (T·)。所谓生长自由基 (P·) 是由引发剂分解产生的自由基上一个接一个地加成聚合性化合物而生成的自由基。这样生成的新的自由基 (T·) 如下述式 (2) 所示与聚合性化合物 (M) 反应，生成生长自由基 (P1·)。

另一方面，如下述式 (3) 所示，生长自由基与聚合性化合物反应，生成生长自由基 P2·。假设此时的向右生长速度常数为 K_p，假设下述式 (1) 的向右反应速度常数为 k_{tr} 时，要想发生自由基链转移反应，就需要使 K_p < k_{tr}。其中，在此表示的自由基反应的详细情况被记载在《自由基聚合手册 (ラジカル重合ハンドブック)》(1999 年) 的 P38 等中。



如上所述，包含自由基链转移剂的本发明的液晶密封用固化性树脂组合物 II 在固化反应中生成的生长自由基 P· 与上述式 (3) 相比更容易发生上述式 (1) 的反应。即，容易生成自由基 T·。T· 通过式 (2) 与聚合性化合物反应而生成

P1·。P1·进一步通过式(1)的反应生成新的T·自由基。由于这样的式(1)、(2)的反应是连续地进行,所以在液晶密封剂中产生大量的T·、P1·等自由基,从而一直到液晶密封剂的各个角落都可以效率高地进行固化反应。其结果是,聚合性化合物的消耗速度增大,液晶密封剂的固化时间被缩短,并且包含在固化后的液晶密封剂中的未固化的聚合性化合物的量降低。

这样的自由基链转移剂的例子包括 i) 硫醇类、ii) α -甲基苯乙烯二聚物类、iii) 末端不饱和甲基丙烯酸酯类、iv) 二苯基二硫醚等二硫化物类以及 v) 重楼皂甙钴络合物(ポリフィリンコバルト錯体)类。

i) 硫醇类

其中,作为自由基链转移剂基于下述理由优选 i) 硫醇类。硫醇类是指在1个分子内包含硫醇基的化合物。由于硫醇基富于反应性,对上述(10)的自由基固化性树脂的碳-碳双键会表现出其他自由基链转移剂所没有的加成反应性。因此,使用硫醇类作为自由基链转移剂时,除了上述自由基链转移反应以外,还会进一步发生上述加成反应,从而液晶密封剂的固化速度进一步提高。

另外,硫醇基对环氧基也表现出加成反应性。因此,如后面所述本发明的树脂组合物II除了上述成分以外还可以进一步包含上述(6)环氧树脂这样的含环氧基化合物,而这样的树脂组合物II的固化速度会进一步提高。

另外,伴随自由基链转移反应的固化反应虽然通常固化速度会提高,但是固化物的分子量有时会降低。然而,使用硫醇类作为自由基链转移剂时,还可以期待由上述加成反应引起的固化物的分子增大效果,从而还可得到固化后的液晶密封剂的强度能够提高等进一步的效果。

可有效用作自由基链转移剂的硫醇类的例子包括(i-1)巯基酯类、(i-2)脂肪族多元硫醇类、(i-3)芳香族多元硫醇类、(i-4)硫醇改性反应性硅油类。

(i-1)巯基酯类是指巯基羧酸与多元醇反应得到的酯系硫醇化合物。下面说明对得到巯基酯类来说有效的巯基羧酸和多元醇、以及巯基酯类。

上述巯基羧酸的例子包括巯基乙酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、2-巯基异丁酸、3-巯基异丁酸。上述多元醇的例子包括乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、二三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、1,3,5-三(2-羟基乙基)异氰尿酸、山梨糖醇。

上述巯基酯类的例子包括三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、2-乙基己基-3-巯基丙酸酯。

(i-2) 脂肪族多元硫醇类的例子包括癸烷硫醇、乙烷二硫醇、丙烷二硫醇、六亚甲基二硫醇、十亚甲基二硫醇、二甘醇二硫醇、三甘醇二硫醇、四甘醇二硫醇、硫代二甘醇二硫醇、硫代三甘醇二硫醇、硫代四甘醇二硫醇。除此以外,含1,4-二噻烷环多元硫醇化合物等环状硫化物化合物、通过环硫化物树脂和胺等活性氢化合物的加成反应得到的环硫化物树脂改性多元硫醇等也包括在脂肪族多元硫醇类中。

(i-3) 芳香族多元硫醇的例子包括亚苄基-2,4-二硫醇、二甲苯基二硫醇。另外,(i-4) 硫醇改性反应性硅油类的例子包括巯基改性二甲基硅氧烷、巯基改性二苯基硅氧烷。

上述的硫醇类包括伯硫醇类、仲硫醇类。伯硫醇类是指与硫醇基结合的碳上结合了1个烃基的硫醇化合物。仲硫醇是指与硫醇基结合的碳上结合了2个烃基的硫醇化合物。

使用伯硫醇作为自由基链转移剂时,如上所述,与碳-碳双键基的加成反应性优异,因此具有固化物的物性优异这样的优点。只是,由于反应性高,液晶密封剂的保存稳定性有时会降低。另一方面,仲硫醇与碳-碳双键基的加成反应性达不到伯硫醇的程度,因此具有液晶密封剂的保存稳定性优异这样的优点。从而,作为本发明的自由基链转移剂更优选仲硫醇。包含这样的仲硫醇的液晶密封剂特别适合作为如后面所述的所谓一液型的液晶密封剂。

其中,关于仲硫醇优选在分子内包含2个以上的仲硫醇基、且数均分子量为400~2000的硫醇。在使包含自由基链转移剂的液晶密封剂固化的情况,如果在该固化物中,自由基链转移剂没有进入交联体中而以单体残存,则自由基链转移剂会向液晶中溶解、扩散,存在会使制造的液晶显示面板的显示特性降低的忧虑。另一方面,数均分子量为400~2000的多官能仲硫醇则容易进入交联体中。因此,包含该自由基链转移剂的液晶密封剂难以向液晶中溶解、扩散,所以制造出的液晶显示面板的显示特性就会良好。

上述的仲硫醇如前面所述优选为仲巯基羧酸与多元醇反应而得到的硫醇。数均分子量为400~2000的仲硫醇的例子包括上述的季戊四醇四(3-巯基丁酸

酯)(数均分子量 544.8)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(数均分子量 567.7)。关于自由基链转移剂的数均分子量,例如可以通过 GPC 以聚苯乙烯为标准进行测定。

接着,针对硫醇类以外的链转移剂进行说明。

ii) α -甲基苯乙烯二聚物类

α -甲基苯乙烯二聚物类是指在 1 个分子内包含反应性的碳-碳双键、具有作为加成断裂链转移剂的功能的化合物。其例子包括 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、2,4-二苯基-4-甲基-2-戊烯及 1,1,3-三甲基-3-苯基茛苕。本发明的 α -甲基苯乙烯二聚物类没有特别限制,可以使用公知的物质。

iii) 末端不饱和甲基丙烯酸酯类

末端不饱和甲基丙烯酸酯类是指在末端具有不饱和键、有助于加成反应的甲基丙烯酸酯化合物。这样的末端不饱和甲基丙烯酸酯类的例子包括单聚物、二聚物、……、n 聚物。

iv) 二硫化物类

二硫化物类的例子包括二苯硫醚、多硫化物改性环氧树脂、二乙氧基甲烷多硫化物聚合物。

v) 重楼皂甙钴络合物类

重楼皂甙钴络合物类的例子包括四苯基重楼皂甙 CoIII 络合物、四苯基重楼皂甙 CoIII 络合物。另外,Co 络合物也可以是 $\text{Co-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Co-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $\text{Co-CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 。

自由基链转移剂也可以是具有引发-转移-终止剂(iniferter)性质的链转移剂。引发-转移-终止剂性质是指实现自由基聚合引发剂、自由基链转移剂、自由基终止剂三种功能的性能。具有这样的引发-转移-终止剂性质的自由基链转移剂,通过赋予光或热能就可以发生上述式(1)的逆反应,从而能够在使自由基进行链转移的同时提高液晶密封剂的固化性。

该具有引发-转移-终止剂性质的自由基链转移剂的例子包括四乙基秋兰姆二硫化物等硫代氨基甲酸酯系化合物、三苯基甲基偶氮苯、四苯基乙烷衍生物。

上述液晶密封用固化性树脂组合物 II 除了上述(3)、(4)、(10)、(11)

以外还可以进一步包括上述(5)环氧固化剂、(6)环氧树脂、(7)光自由基聚合引发剂、(8)热塑性聚合物、(9)其他添加剂。与这些化合物等有关的详细情况与已经描述的相同,在此省略说明。

树脂组合物 II 中各成分的配合量没有特别限制,但从树脂组合物 II 的固化性、保存稳定性等角度考虑,(3)热自由基聚合引发剂相对于上述(10)自由基固化性树脂 100 质量份的含量优选为 0.01~5.0 质量份。该树脂组合物 II 利用热自由基的固化性良好,并且其固化物和基板的粘接强度高。但是,(3)热自由基聚合引发剂相对于(10)自由基固化性树脂的含量大于 5.0 质量份时,树脂组合物 II 的粘度稳定性变差。另一方面,该含量小于 0.01 质量份时,热自由基聚合引发剂的量过少,从而树脂组合物 II 的固化性有时会降低。

另外,(11)自由基链转移剂相对于(10)自由基固化性树脂的含量优选为 0.01~5.0 质量份,更优选为 0.05~3.0 质量份。该树脂组合物 II 的粘度稳定性优异,并且基板上的配线复杂、微细的情况,树脂组合物 II 的固化反应也会充分地进行,未固化部分极少,从而能够抑制液晶漏出和液晶污染。但是,(11)自由基链转移剂相对于(10)自由基固化性树脂的含量大于 5.0 质量份时,(10)自由基固化性树脂和上述(6)环氧树脂的反应会过度地进行等,固化反应不能适当地进行,从而粘度稳定性有时会恶化。另一方面,(11)自由基链转移剂的含量小于 0.01 质量份时,使自由基发生链转移的效果低,从而树脂组合物 II 的固化性有时会降低。

另外,(4)填料相对于 100 质量份树脂组合物 II 的含量优选为 1~30 质量份,更优选为 5~25 质量份。对于树脂组合物 II 而言,从提高耐湿性等角度考虑无机填料是有用的,但是大量含有无机填料的树脂组合物 II 会变成高粘度而流动性变低,从而难以涂布到基板上,并且树脂组合物 II 固化后的固化物的固化强度有时会降低。另一方面,无机填料少时,耐湿性有时会降低。在这方面,无机填料的含量被调整在上述范围内的树脂组合物 II 其固化物和基板的粘接强度高。

从进一步提高树脂组合物 II 的固化性、保存稳定性这样的诸特性的角度考虑,(5)环氧固化剂相对于(10)自由基固化性树脂 100 质量份的含量优选为 1~10 质量份,更优选为 2~5 质量份。环氧固化剂的含量被调整在上述范围

内的树脂组合物 II 可以保持优异的粘度稳定性, 并且可以制造粘接可靠性高的液晶显示面板。另外, 在树脂组合 II 中 (6) 环氧树脂相对于 (10) 自由基固化性树脂 100 质量份的含量优选为 1~40 质量份。

树脂组合物 II 通过 E 型粘度计测定的 25°C、2.5rpm 的粘度优选为 50~500Pa·s, 更优选为 150~450Pa·s。树脂组合物 II 的粘度可以根据各成分的配合量等适当调节。通过 E 型粘度计在 25°C、2.5rpm 的条件下测定的粘度(初期粘度)在上述范围内的树脂组合物 II 可以对基板涂布成不发生涂布斑, 从而涂布作业性极其良好。

尤其是, 初期粘度如果为 50Pa·s 以上, 涂布后的密封条形状保持性特别优异。密封条形状保持性是指从涂布后即使经过时间密封条的形状也不会变化而保持的性质。初期粘度为 150Pa·s 以上时, 密封条形状保持性更好。并且, 初期粘度如果为 450Pa·s 以下, 则通过分送器涂布液晶密封剂时即使喷嘴直径细至 0.15~0.5mm 的直径, 涂布作业性也良好。

另外, 树脂组合物 II 的触变指数即通过 E 型粘度计测定的在 25°C、0.5rpm 的粘度 η_1 与在 25°C、5.0rpm 的粘度 η_2 之比 η_1/η_2 优选为 1.1~5.0, 更优选为 1.2~2.5。该树脂组合物 II 的粘度为采用 E 型旋转粘度计(例如博力飞公司制造的数字流变仪、型号 DV-III ULTRA), 利用半径 12mm、角度 3°的 CP-52 型锥板型传感器在规定温度将液晶密封剂放置 5 分钟后测定的值。

如上所述, 上述触变指数为由比较低的剪切速度测定的粘度与由比较高的剪切速度测定的粘度之比, 从而触变指数高的流体在低剪切速度下为高粘度, 但在高剪切速度下表现为低粘度。因此, 在对树脂组合物 II 施加高剪切速度来涂布时上述树脂组合物 II 为低粘度, 从而对基板的涂布性良好。由这样的树脂组合物 II 形成的密封条部难以发生液晶漏出, 并且该树脂组合物 II 的脱泡性优异, 因此制造的液晶显示面板的可靠性优异。

本发明的第三液晶密封用固化性树脂组合物的特征在于, 除了上述 (3) 热自由基聚合引发剂和 (4) 填料以外还进一步包括 (12) 含有可自由基聚合的碳-碳双键、氢结合性官能团和环氧基的树脂组合物, 该树脂组合物包括从由后面所述的特定树脂构成的组中选择的二种以上的树脂, 上述 (12) 的树脂组合物中的氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$, 上述 (12) 的树脂

组合物中的环氧基量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。具有该特征的本发明的液晶密封用固化性树脂组合物也称为“液晶密封用固化性树脂组合物 III”或“树脂组合物 III”。

(12) 含有可自由基聚合的碳-碳双键、氢结合性官能团和环氧基的树脂组合物

本发明的液晶密封用固化性树脂组合物 III 包括从特定的树脂组中选择的二种以上的树脂，并包括具有可自由基聚合的碳-碳双键、氢结合性官能团和环氧基的树脂组合物（有时也简称为“固化性树脂”）。

可自由基聚合的碳-碳双键是指能够通过自由基进行聚合反应的官能团。可自由基聚合的碳-碳双键的优选例子包括乙烯基、烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基。其中，作为可自由基聚合的碳-碳双键优选（甲基）丙烯酰基。

氢结合性官能团是指具有氢结合性的官能团或结合基。具有氢结合性的官能团的例子包括-OH基、-NH₂基、-NHR基（R表示脂肪族烃基、芳香族基）、-CONH₂基、-NH-基、-NHOH基。具有氢结合性的结合基的例子包括-NHCO-结合基、-CONHCO-结合基、或-NH-NH-结合基。其中，作为本发明中的氢结合性官能团优选由-OH表示的羟基、由-NHCO-表示的氨基结合基（有时也简称为“氨基”）。

该（12）固化性树脂包括（甲基）丙烯酰基这样的可自由基聚合的碳-碳双键。因而，（12）的固化性树脂被包括在上述（10）自由基固化性树脂中。

如上所述，对液晶密封剂要求耐漏出性优异。在液晶密封剂的固化慢的情况容易产生液晶漏出，因此利用光进行固化时如果存在遮光部分，则液晶漏出更明显，从而作为液晶密封剂优选能够仅利用热进行固化。但是，通常在加热固化时液晶密封剂的粘度会降低，从而利用热的固化也会产生液晶漏出。因而，减小液晶密封剂加热时的粘度降低是有效的。为了减小液晶密封剂加热时的粘度降低，优选提高包含在液晶密封剂中的固化性树脂的固化性。

在这方面，树脂组合物 III 中包含的固化性树脂具有 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的氢结合性官能团量，因此固化速度快。其机理还不清楚，被推测可能是某一定量的氢结合性官能团存在时固化性树脂的分子之间会通过氢结合被拉近，相互靠近而存在，从而固化反应更容易进行。换言之，被认为是靠近

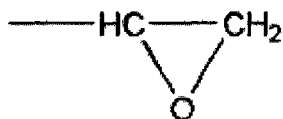
的可自由基聚合的碳-碳双键之间、以及靠近的环氧基之间快速反应，从而本发明的固化性树脂的固化速度快。

氢结合性官能团量通过上述氢结合性官能团的数量除以自由基反应性树脂的分子量来求出，其单位为 mol/g。固化性树脂中的氢结合性官能团量大于上述上限值时，包含该固化性树脂的液晶密封剂的耐水性有时会降低。另一方面，固化性树脂中的氢结合性官能团量小于上述下限值时，包含该固化性树脂的液晶密封剂的固化性会降低。在这方面，包含氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的树脂的液晶密封剂，耐水性和固化性的平衡优异。

氢结合性官能团还与液晶的污染有关。通常液晶为疏水性，从而难以与具有极性基团的化合物亲和。在这方面，化合物中的氢结合性官能团的量增多时，其化合物的极性变高，从而难以与液晶亲和。因而，包含氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的固化性树脂的液晶密封剂，难以污染液晶。

如上所述，本发明的固化性树脂在分子内具有环氧基。环氧基是指由下述结构式表示的基团。

[化 5]



本发明的固化性树脂中的环氧基量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。环氧基量通过环氧基的数量除以固化性树脂的分子量来求出，其单位为 mol/g。环氧基具有高的加成聚合性，因此具有环氧基的固化性树脂的固化性高。进而，环氧基会提高液晶密封剂和玻璃基板的粘接性。

本发明的固化性树脂通过配合从由以下所示的树脂构成的组中选择的二种以上树脂而得到。

(1A) 在分子内具有氢结合性官能团和可自由基聚合的 2 个碳-碳双键，且所述氢结合性官能团量为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的自由基反应性树脂；

(1B) 在分子内具有氢结合性官能团、环氧基和可自由基聚合的碳-碳双键，且所述氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的自由基反应性树脂；

(1C) 在分子内具有环氧基但不具有可自由基聚合的碳-碳双键，且利用

环球法测得的软化点为 40℃以上、重均分子量为 500~5000 的环氧树脂

本发明的固化性树脂通过适当选择 (1A)~(1C) 的树脂进行配合, 氢结合性官能团量和环氧基量被调整在上述范围内。配合 (1A)~(1C) 的树脂而形成的本发明的固化性树脂的氢结合性官能团量如下求出。

假设 (1A) 的氢结合性官能团数为 N_a (个)、分子量为 M_a (g/mol)、配合比率为 a (质量%), (1B) 的氢结合性官能团数为 N_b (个)、分子量为 M_b (g/mol)、配合比率为 b (质量%), (1C) 的氢结合性官能团数为 N_c (个)、分子量为 M_c (g/mol)、配合比率为 c (质量%) 的情况, 固化性树脂的氢结合性官能团量由下述式求出。

$$\text{固化性树脂的氢结合性官能团量} = \frac{N_a}{M_a} \times \frac{a}{100} + \frac{N_b}{M_b} \times \frac{b}{100} + \frac{N_c}{M_c} \times \frac{c}{100}$$

固化性树脂的环氧基量也同样地求出。

下面针对 (1A)~(1C) 的树脂进行说明。

(1A) 的树脂

(1A) 的树脂是在分子内具有氢结合性官能团和可自由基聚合的 2 个碳-碳双键、氢结合性官能团量为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的树脂。本发明中可自由基聚合的 2 个碳-碳双键也简称为“双键”, 并且 (1A) 的树脂有时也称为“自由基双官能性树脂”。该自由基双官能性树脂优选不包含环氧基。

自由基双官能性树脂的氢结合性官能团如上所述求出。其值为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$, 优选为 $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。用于氢结合性官能团量的计算的自由基双官能性树脂的分子量优选通过 GPC 进行聚苯乙烯换算而求出。此时, 计算出数均分子量和重均分子量, 氢结合性官能团量优选通过数均分子量计算出。

自由基双官能性树脂例如通过将“在分子内具有双键和羧酸的化合物”与“在分子内具有双键和羟基的化合物”进行酯化反应而得到。

“在分子内具有双键和羧酸的化合物”的例子包括 (甲基) 丙烯酸、使 (甲基) 丙烯酸与酸酐反应得到的 (甲基) 丙烯酸衍生物。并且, “在分子内具有双键和羧酸的化合物”也可以是对丙烯酸羟基烷酯加成 6-己内酯得到的化合物

进一步与酸酐反应而得到的化合物。丙烯酸羟基烷酯的例子包括丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸羟基丁酯。

“在分子内具有双键和羟基的化合物”的例子包括丙烯酸羟基烷酯、4-季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯。

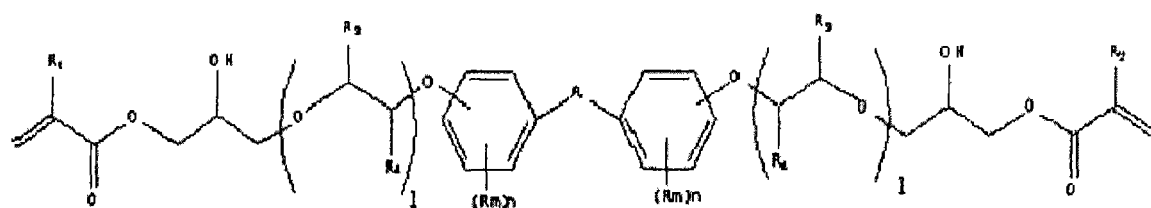
自由基双官能性树脂也可以使“在分子内具有双键和羧酸的化合物”的羧基和“芳香族二醇类的多元缩水甘油醚化合物”的环氧基进行开环加成反应而得到。

“芳香族二醇类的多元缩水甘油醚化合物”的例子包括双酚 A、双酚 S、双酚 F、双酚 AD、二苯醚、间苯二酚等的多元缩水甘油醚化合物。

其中,作为自由基双官能性树脂优选由多元缩水甘油醚化合物和(甲基)丙烯酸酯的反应得到的树脂,更优选由下述通式(a1)~(a4)表示的树脂、或者它们的混合物。

[化 6]

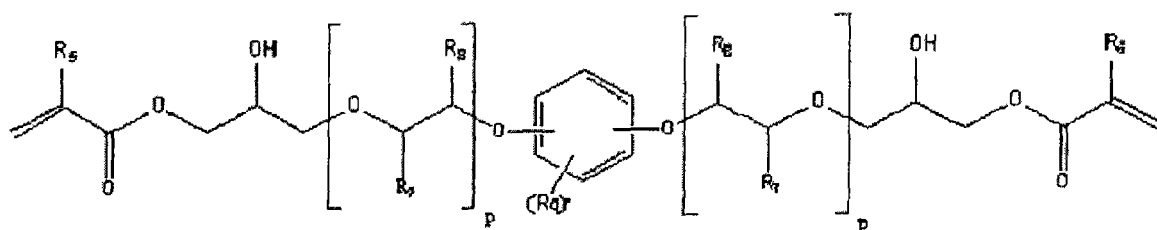
通式(a1):



通式(a1)中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基, R_m 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~4的烷基、烯丙基、碳原子数1~4的羟基烷基或者碳原子数1~4的烷氧基, n 表示1~4的整数, l 表示1~4的整数, A 表示由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{O}-$ 表示的有机基团。

[化 7]

通式(a2):

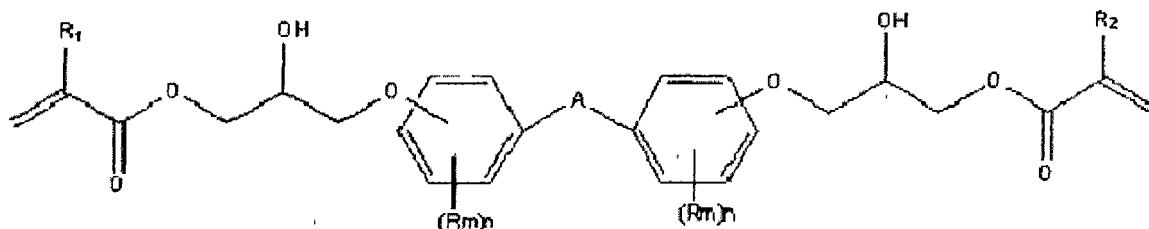


通式(a2)中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地表示氢原子或甲基, R_q 各自独

立地表示氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、烯丙基、碳原子数 1~4 的羟基烷基或者碳原子数 1~4 的烷氧基, r 表示 1~4 的整数, p 表示 1~4 的整数。

[化 8]

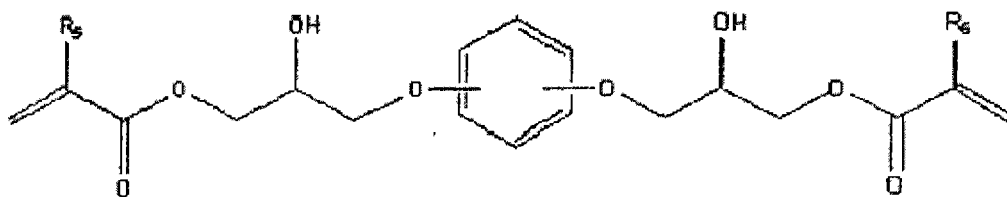
通式 (a3):



通式 (a3) 中 R_1 、 R_2 、 R_m 、 n 、 A 的定义与通式 (a1) 中相同。

[化 9]

通式 (a4):



通式 (a4) 中 R_5 、 R_6 的定义与通式 (a2) 中相同。

其中, 作为本发明的自由基双官能性树脂特别优选由通式 (a3) 或 (a4) 表示的树脂。

(1B) 的树脂

(1B) 的树脂为在分子内具有氢结合性官能团、环氧基和双键, 并且氢结合性官能团量为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 的树脂。(1B) 的树脂通过使环氧树脂的环氧基与(甲基)丙烯酸或其衍生物的羧基反应而得到。

(1B) 的树脂的氢结合性官能团量如上所述求出。该氢结合性官能团量的优选值为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$, 更优选为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。在求出氢结合性官能团量时使用的分子量与自由基双官能性树脂同样优选为由 GPC 求出的数均分子量。

(1B) 的树脂的环氧基量没有特别限制, 优选为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$, 更优选为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

(1B) 的树脂的数均分子量优选为 300~2000。该数均分子量在该范围时,

固化性树脂对液晶的溶解性、扩散性低。因而，包含该树脂的液晶密封剂难以污染液晶。

成为(1B)的树脂的原料的环氧树脂的例子包括甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、三酚基乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂。这些环氧树脂优选通过分子蒸馏法、洗涤法等进行高纯度化。

成为(1B)的树脂的原料的(甲基)丙烯酰基衍生物的例子包括具有与环氧基反应的基团和(甲基)丙烯酰基的化合物。这样的化合物的具体例包括作为多元羧酸与羟基(甲基)丙烯酸酯类的反应物、且具有羧基的化合物。

多元羧酸的具体例包括酞酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、富马酸、己二酸酐、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐。

羟基(甲基)丙烯酸酯类的具体例包括(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸的环氧乙烷加成物、(甲基)丙烯酸的环氧丙烷加成物、(甲基)丙烯酸的己内酯改性物。

(1B)的树脂由于在分子内同时具有环氧基和双键，与(1A)自由基双官能性树脂和(1C)环氧树脂的相容性优异。因此，包含(1B)的树脂和(1A)自由基双官能性树脂或(1C)环氧树脂的液晶密封剂可以提供均匀的固化物。这样的液晶密封剂的玻璃化温度(T_g)、粘接强度高。

(1C)的树脂

(1C)的树脂为在分子内不具有乙烯性不饱和双键、而具有1个以上环氧基的树脂。本发明的环氧树脂利用环球法测得的软化点为40℃以上，且重均分子量为500~5000。

(1C)的树脂的软化点和分子量对作为液晶密封剂时的粘度会产生影响。包含软化点和重均分子量在上述范围内的(1C)的树脂的液晶密封剂特别是未固化时的液晶密封剂中的固化性树脂的粘度不会过低，在适宜的范围，从而密封图案难以发生变形，耐漏出性优异。软化点只要为40℃以上就没有特别限制，但是为了使作为液晶密封剂时的粘度处于适宜范围优选为160℃以下。

另外，包含软化点和重均分子量在上述范围内的(1C)的树脂的液晶密

封剂由于该(1C)的树脂对液晶的溶解性、扩散性低,不容易污染液晶。(1C)的树脂的重均分子量例如可以通过GPC以聚苯乙烯作为标准进行测定。

上述(1C)的树脂的例子包括以下的、软化点和重均分子量在上述范围的树脂。

芳香族多元缩水甘油醚化合物,其通过以双酚A、双酚S、双酚F、双酚AD等为代表的芳香族二醇类或它们进行乙二醇、丙二醇、烷二醇改性后的二醇类与表氯醇反应而得到。

酚醛清漆型多元缩水甘油醚化合物,其通过由苯酚或甲酚和甲醛衍生的酚醛清漆树脂、或者以聚烯基酚及其共聚物等为代表的聚酚类与表氯醇反应而得到。

二甲苯基酚树脂的缩水甘油醚化合物类。

酚醛清漆型多元缩水甘油醚化合物的具体例包括甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂。芳香族多元缩水甘油醚化合物的具体例包括双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚基甲烷型环氧树脂、三酚基乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、二苯醚型环氧树脂、联苯型环氧树脂。

(1C)的树脂的环氧基量与(1B)的树脂同样由环氧基的数量除以(1C)的树脂的分子量而求出。该分子量优选使用由环氧当量的值求出的分子量。(1C)的树脂具有氢结合性官能团的情况氢结合性官能团量的求出方法也是同样的。

环氧基量与环氧当量的倒数相等,可以通过测定(1C)的树脂的环氧当量来求出。环氧当量可以通过用二噁烷溶解试样,加入盐酸-二噁烷溶液放置后,加入乙醇和甲苯混合液,使用甲酚红作为指示剂,由被试样消耗的盐酸量计算出。

包括由(1A)的树脂和(1C)的树脂构成的固化性树脂的液晶密封剂在耐漏出性和粘接强度的平衡方面特别优异。并且,包括由(1B)的树脂和(1C)的树脂构成的固化性树脂的液晶密封剂在粘接强度方面特别优异。进而,包括由(1A)的树脂和(1B)的树脂构成的固化性树脂的液晶密封剂在耐漏出性方面特别优异。

另外，液晶密封剂包括(1A)的树脂和(1C)的树脂作为固化性树脂的情况，它们的配合比以质量比计优选为(1A)的树脂:(1C)的树脂 = 70~97:30~3。液晶密封剂包括(1A)的树脂和(1B)的树脂作为固化性树脂的情况，它们的配合比以质量比计优选为(1A)的树脂:(1B)的树脂 = 10~70:90~30。液晶密封剂包括(1B)的树脂和(1C)的树脂作为固化性树脂的情况，它们的配合比以质量比计优选为(1B)的树脂:(1C)的树脂 = 70~97:30~3。液晶密封剂包括(1A)的树脂、(1B)的树脂和(1C)的树脂作为固化性树脂的情况，它们的配合比以质量比计优选为(1A)的树脂:(1B)的树脂:(1C)的树脂 = 10~87:10~87:3~30。

上述液晶密封用固化性树脂组合物 III 除了上述的(3)、(4)、(12)以外还可以进一步包括上述(5)环氧固化剂、(6)环氧树脂、(7)光自由基聚合引发剂、(8)热塑性聚合物、(9)其他添加剂。与这些化合物等有关的详细情况与前面描述的相同，在此省略说明。

2. 液晶密封用固化性树脂组合物的制造方法

本发明的液晶密封用固化性树脂组合物在不损害发明效果的范围可以任意地制造，例如混合已经描述的各成分而调制。该混合方法没有特别限制，例如可以使用双桨搅拌机、辊混炼机、双螺杆挤出机、球磨混炼机、行星式搅拌机等公知的混炼设备。为了不使混合物凝胶化且均匀地进行混炼，辊温度优选设定在 15~35℃，更优选 25~35℃。在此，从提高组合物的粘度稳定性的角度考虑，调制时混合物的温度优选在大于等于 15℃ 小于 30℃ 的范围内。最终得到的混合物根据需要由过滤器进行过滤，真空脱泡处理后被密封填充到玻璃瓶、塑料容器中。

3. 液晶显示面板的制造方法

本发明的液晶显示面板可以使用本发明的液晶密封用固化性树脂组合物进行制造，下面说明优选的制造方法。

该液晶显示面板的制造方法是，通过液晶密封用固化性树脂组合物粘贴了对置的 2 片基板的液晶显示面板的制造方法，其特征在于包括：

1) 准备第 1 基板的工序，所述第 1 基板包括像素排列区域被本发明的液晶密封用固化性树脂组合物包围而形成的框状的显示区域；

- 2) 向未固化状态的所述显示区域内或另一个基板滴加液晶的工序;
- 3) 将所述第 1 基板和与其对置的第 2 基板重叠的工序; 以及
- 4) 通过加热使所述液晶密封用树脂组合物固化的工序。

在 1) 的工序中通过对 2 片基板中任意一个涂布液晶密封剂而准备配置了框状的显示区域的基板。框状的显示区域是指由该树脂组合物描绘的密封条的形状, 也称为密封图案。基板为构成显示面板基础的部件, 通常由 2 片玻璃等构成。液晶显示面板中使用的 2 片基板的例子包括 TFT 被形成为矩阵状的玻璃基板, 形成有彩色滤光片、黑矩阵的基板。基板的材质的例子包括玻璃以及聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、PMMA 等塑料。

在各基板的对置的面可以形成有取向膜。关于取向膜没有特别限制, 例如可以使用由公知的有机取向剂、无机取向剂制作的取向膜。并且, 基板上可以事先散布有隔离子。隔离子通常使用正球状的二氧化硅粒子, 在均匀地保持单元间隙方面是有效的。通常使用事先散布在基板上的状态的面内隔离子、或者包含在液晶密封剂中的隔离子。另外, 隔离子的种类和尺寸没有特别限制, 可以根据期望的单元间隙的大小等使用公知的隔离子。

在基板上涂布液晶密封剂的方法的例子包括利用分送器的涂布、利用丝网印刷的涂布, 没有特别限制, 可以使用公知的技术。制造小型的液晶显示面板的情况, 从提高生产率的角度考虑优选利用丝网印刷的涂布。

在 2) 的工序中向未固化状态的显示区域内或另一个基板滴加适量的液晶。“未固化状态”是指树脂组合物的固化反应没有进行到凝胶化点的状态。上述液晶滴加通常在大气压下进行。

上述液晶的滴加量优选根据框的尺寸调节成液晶被容纳在框内。由此, 液晶的容量不会超过在 2 片基板间存在的液晶密封剂所包围的空间(单元)的容量, 从而不会对框施加过剩的压力, 制作框的密封条也不会破裂。另外, 在(2)的工序中向没有形成显示区域的另一个基板滴加的情况, 向在重叠基板彼此时能够成为显示区域的区域内滴加即可。

在 3) 的工序中, 使滴加了液晶的基板与另一个基板重叠。关于重叠, 因为利用气压差将基板彼此粘贴, 所以优选使用真空粘贴装置等在减压下进行。

并且, 在 3) 的工序后也可以包括将重叠的 2 片基板从减压下返回到大气

压的工序。这样将在减压下重叠的两基板从减压下返回到大气压环境时，由于在其框的内侧和外侧产生气压差，2片基板就会从其两外侧被挤压，从而两基板被粘贴。

在4)的工序中，使位于基板间的液晶密封剂固化。本发明的液晶密封剂可以仅通过加热快速固化。加热温度和时间等固化处理条件可以根据液晶密封剂的组成适当选择。4)的工序也可以包括照射光使液晶密封剂固化的工序。此时可以通过光照射使液晶密封剂暂时固化后，通过加热进行后固化。光照射是指照射具有能够使固化性树脂反应的能量的光（优选紫外线）。从简化制造面板时的工序的角度考虑，4)的工序优选为仅通过加热使液晶密封剂固化的工序。

在4)的工序中仅通过加热使液晶密封剂固化的情况，其加热条件优选在80~150℃进行10~240分钟，更优选在100~130℃进行30~120分钟。另一方面，并用光照射和加热固化的情况，其加热条件优选为在40~90℃进行1~120分钟。并且，在任何情况下都可以根据需要在110~150℃进行30~90分钟的后固化。

另外，在最近的液晶滴加方法中为了进一步提高生产率采用如下方法：在基板上通过液晶密封剂形成多个框后，向各框内或成对的基板上滴加适量的液晶，然后将2片基板彼此粘贴。该方法是在将基板彼此粘贴后通过切断框的外周来切出各个液晶显示面板，本发明的组合物在该方法中也是有效的。

本发明的液晶密封剂不使用光而仅通过加热就快速且充分地进行固化。因此，不需要考虑未固化部分在遮光部分的残留问题，并且关于面板设计的制约也非常少。进而，液晶密封剂固化时也不需要使用紫外线照射装置等，因此能够降低制造成本。并且，像上述组合物I~III那样本发明的液晶密封剂由于含有规定的热自由基聚合引发剂和链转移剂，所以加热该液晶密封剂时，自由基等活化后在短时间内固化就会充分地进行。因此，即使制造象搭载到手机的小型面板那样的、黑矩阵和配线复杂的液晶显示面板的情况，也不存在遮光部分有未固化部分的问题。

在此，黑矩阵是指由光致抗蚀剂限定的，包围构成彩色滤光片的光的3原色、R（红）G（绿）B（蓝）的格子状的轮廓等。并且，用于紫外线照射或加热的装置没有特别限制。本发明中可使用的加热装置的例子包括烘箱、热板、

热压机。

通过上述方法,使用本发明的液晶密封用固化性树脂组合物制造的液晶显示面板,耐漏出性优异,且液晶污染被抑制,同时液晶密封剂的固化物与基板的粘接强度高,从而显示特性良好。

实施例

下面列举本发明有关的实施例、比较例更详细地说明本发明。但是,本发明并不限于在此例示的方式。另外,下面记载的“%”、“份”分别是指“质量%”、“质量份”。

首先说明针对本发明的液晶密封用固化性树脂组合物I进行的实施例和比较例。

[实施例 I-1~13、比较例 I-1~4 中使用的材料等的调制]

(1) 丙烯酸树脂

针对下面的树脂,使用甲苯稀释,用超纯水进行洗涤,重复该工序 12 次,进行高纯度化处理。

丙烯酸树脂 1: 双酚 A 型环氧树脂改性二丙烯酸酯 (3002A: 共荣社化学制造、分子量 600)

丙烯酸树脂 2: 双酚 A 型环氧树脂改性二丙烯酸酯 (EB3700: DAICEL-CYTEC 公司制造、分子量 485)

(2) 改性环氧树脂

准备由下述方法合成的改性环氧树脂 (合成例 I-1)。

[合成例 I-1]

向具有搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 四口烧瓶中加入双酚 F 型环氧树脂 (EPOTOTE YDF-8170C: 东都化成公司制造) 160g、丙烯酸 36g、三乙醇胺 0.2g, 在干燥空气气流下在 110℃加热搅拌 5 小时, 得到丙烯酸改性环氧树脂。得到的树脂用超纯水洗涤 12 次。

(3) 热自由基聚合引发剂

热自由基聚合引发剂 88: 1,1-偶氮二(2,4-环己烷-1-腈) (V-40: 和光纯药制造、10 小时半衰期温度 88℃)

热自由基聚合引发剂 75: 叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯 (Lupasol 575: API

株式会社制造、10 小时半衰期温度 75℃)

热自由基聚合引发剂 65: 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)(V-601: 和光纯药制造、10 小时半衰期温度 65℃)

热自由基聚合引发剂 51: 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(V-65: 和光纯药制造、10 小时半衰期温度 51℃)

(4) 填料

填料 1: 球状二氧化硅(喜佛斯塔(SEAHOSTAR, シーフオスター)S-30: 日本触媒制造、平均一次粒径 0.3 μm 、比表面积 11 m^2/g)

填料 2: 球状二氧化硅(SO-C2: Admatechs 公司制造、平均一次粒径 0.9 μm 、比表面积 4 m^2/g)

(5) 环氧固化剂

潜在性环氧固化剂 1: 1,3-二(胍基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(Amicure VDH: 味之素公司制造、熔点 120℃)

潜在性环氧固化剂 2: 己二酸二酰肼(ADH: 大塚化学公司制造、熔点 181℃)

(6) 环氧树脂

环氧树脂 1: 邻甲酚酚醛清漆型固体环氧树脂(EOCN-1020-75: 日本化药公司制造、利用环球法测定的软化点为 75℃、环氧当量 215g/eq)

环氧树脂 2: 双酚 A 型环氧树脂(EPIKOTE 828EL: JER 制造、环氧当量 190g/eq)

(7) 光自由基聚合引发剂

光自由基聚合引发剂 1: 1-羟基环己基苯基酮(Irgacure 184: 汽巴精化公司制造)

光自由基聚合引发剂 2: 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Irgacure 651: 汽巴精化公司制造)

(8) 热塑性聚合物

准备甲基丙烯酸烷基酯共聚物微粒(F-325: 日本 ZEON 公司制造、平均一次粒径 0.5 μm)。

[评价方法]

针对在实施例 I-1~13 和比较例 I-1~4 中进行的评价方法进行说明。在此，对 i) 粘度测定、ii) 液晶密封剂的耐漏出性、iii) 液晶密封剂的涂布性、iv) 粘接强度进行了测定，评价了液晶密封剂的特性。各测定评价方法的详细情况如下所示。

i) 粘度测定

使用 E 型旋转型粘度计（数字流变仪、型号 DII-III ULTRA: 博力飞公司制造）和半径 12mm、角度 3°的 CP-52 型锥板型传感器，在下述条件以转数 1.0rpm 进行测定。

在 25℃的粘度：在 25℃将本发明的液晶密封剂放置 5 分钟后进行测定。

在 80℃的粘度：将本发明的液晶密封剂设置在 E 型旋转粘度计的杯中，以升温速度 5℃/分钟升温至 80℃并在 80℃放置 5 分钟后进行测定。

上述测定方法中液晶密封剂在 80℃的粘度超过测定极限不能测定的情况用平行板法（RheoStress RS150: HAAKE 制造）进行测定。利用平行板法的测定按照上述机种的标准方法以升温速度 5℃/分钟升温至 80℃后立刻进行测定。

ii) 液晶密封剂的耐漏出性

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）上利用分送器（SHOTMASTER 武藏高科技有限公司制造）以 0.5mm 的线宽、50μm 的厚度将添加了 1 份 5μm 的玻璃纤维的液晶密封剂描绘成 35mm×40mm 的框型。

接着，通过分送器精密地滴加与粘贴后的面板内容量相当的液晶材料（MLC-11900-000: Merck 公司制造）。接着，在 90Pa 的减压下将对置的玻璃基板重叠，施加载荷进行固定，开放大气后在 120℃加热固化 60 分钟。

得到的液晶显示面板的密封直线性以下述基准进行评价。

[密封条的最大宽度和最小宽度的比率] % = [密封条的最小宽度]/[密封条的最大宽度] × 100

上述比率为 95 % 以上的情况：○（优异）

50 % 以上且小于 95 % 的情况：△（稍好）

小于 50 % 的情况：×（差）

iii) 液晶密封剂的涂布性

利用针尖口径 0.4mm 的注射器在真空下对 300mm×400mm 的液晶显示面板用玻璃基板(日本电气硝子公司制造)填充添加了 1% 的 5 μ m 玻璃纤维的液晶密封剂。接着,利用分送器(SHOTMASTER:武藏高科技有限公司制造)在吐出压力 0.3MPa、涂布厚度 20 μ m、涂布速度 100mm/sec 条件下描绘 50 个 35mm×40mm 的框型。

描绘的密封图案的密封形状以下述基准进行评价。

完全没有产生密封中断、密封飞边的框型为 48 个~50 个: ○ (优异)

上述框型为 45 个以上且少于 48 个: △ (稍好)

上述框型少于 44 个: × (差)

iv) 粘接强度

将添加了 1% 的 5 μ m 玻璃纤维的液晶密封剂在 25mm×45mm×厚度 5mm 的无碱玻璃上丝网印刷成直径 1mm 的圆状,粘贴成对的同样的玻璃,一边进行固定一边在 120℃加热 1 小时,制作粘接试验片。使用拉伸试验机(型号 210:英斯泰克公司制造)以速度 2mm/min 在平行于玻璃底面的方向剥离得到的试验片,测定平面拉伸强度。

粘接强度以下述基准进行评价。

拉伸强度为 10MPa 以上: ○ (优异)

拉伸强度为 7MPa 以上且小于 10MPa: △ (稍好)

拉伸强度小于 7MPa: × (差)

[实施例 I-1]

用混合机预混合 30 份丙烯酸树脂 1、70 份由合成例 I-1 得到的甲基丙烯酸改性环氧树脂、1 份 10 小时半衰期温度为 75℃的热自由基聚合引发剂 75、20 份填料 1,接着用三辊机混炼至固体原料为 5 μ m 以下。接着,用孔径 10 μ m 的过滤器(MSP-10-E10S:ADVANTEC 公司制造)过滤该组合物后,进行真空脱泡处理而得到液晶密封用树脂组合物。

得到的液晶密封用树脂组合物的 25℃粘度在 0.5rpm 为 260Pa·s,在 1.0rpm 为 180Pa·s,在 5rpm 为 120Pa·s。

在 80℃的 E 型旋转型粘度计的粘度由于超过 780Pa·s,利用平行板法

(RheoStress RS150: HAAKE 制造)进行了测定, 结果为 $9.00E + 05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。另外, 触变指数为 2.2。

随后, 通过上述评价方法进行与液晶密封用树脂组合物相关的各测定, 评价其特性。

[实施例 I-2~13]

与实施例 I-1 同样地操作而得到表 1、表 2 所示组成的液晶密封用树脂组合物。进而, 进行与实施例 I-1 同样的评价。

[比较例 I-1~2]

与实施例 1 同样地操作而得到表 3 所示组成的液晶密封用树脂组合物。进而, 进行与实施例 1 同样的评价。

[比较例 I-3]

用行星式搅拌装置混合搅拌 60 份丙烯酸树脂 2 和 40 份环氧树脂 2。

接着, 向该树脂进一步添加 2 份光自由基聚合引发剂 2、10 份热塑性聚合物、1 份硅烷偶联剂 (S510: 智索公司制造)、10 份填料 2、10 份潜在性环氧固化剂 2, 用行星式搅拌装置进行混合搅拌。接着, 利用陶瓷三辊研磨机混合它们的混合物, 得到液晶密封用树脂组合物。针对得到的树脂组合物进行与实施例 1 同样的评价。

[比较例 I-4]

用行星式搅拌装置混合搅拌 60 份丙烯酸树脂 2 和 40 份环氧树脂 2。

接着, 向该树脂进一步配合 10 份热塑性聚合物、1 份硅烷偶联剂 (S510: 智索公司制造)、10 份填料 2、10 份潜在性环氧固化剂 2, 用行星式搅拌装置进行混合搅拌。接着, 利用陶瓷三辊研磨机进一步对混合物进行混合, 得到液晶密封用树脂组合物。针对得到的树脂组合物进行与实施例 1 同样的评价。

实施例 I-1~13、比较例 I-1~4 中调制的液晶滴加方法用密封剂的漏出性、涂布性、粘接强度的结果表示在表 1~表 3 中。

表1

		实施 例	实施 例	实施 例	实施 例	实施 例	实施 例
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
组成	丙烯酸树脂	1	30	30	25	25	25
		2	—	—	—	—	—
	由合成例1得到的改性环氧树脂		70	70	70	70	70
	热自由基聚合引发剂	88	—	—	—	1	—
		75	1	0.02	2	—	1
		65	—	—	—	—	—
		51	—	—	—	—	—
	填料	1	20	20	20	20	20
		2	—	—	—	—	—
	环氧固化剂	1	—	—	—	5	5
		2	—	—	—	—	—
	环氧树脂	1	—	—	5	5	5
		2	—	—	—	—	—
	光自由基聚合引发剂	1	—	—	—	—	—
2		—	—	—	—	—	
热塑性聚合物		—	—	—	—	—	
粘度	25℃/0.5rpm(Pa·s)	260	260	320	450	450	
	25℃/1.0rpm(Pa·s)	180	180	250	275	275	
	25℃/5.0rpm(Pa·s)	120	120	150	180	180	
	80℃/1.0rpm(Pa·s)	测定极限	650	测定极限	760	测定极限	
	利用平行板法测得的 80℃的粘度(Pa·s)	9.00E+05	3.5E+03	9.00E+05	3.5E+03	9.00E+05	
	触变指数	2.2	2.2	2.1	2.5	2.5	
评价	(i) 耐漏出性	○	△	○	△	○	
	(ii) 涂布性	○	○	○	○	○	
	(iii) 粘接强度	○	○	○	○	○	

表2

		实施 例 1.7	实施 例 1.8	实施 例 1.9	实施 例 1.10	实施 例 1.11	实施 例 1.12	实施 例 1.13	
组成	丙烯酸树脂	1	25	30	30	25	100	—	25
		2	—	—	—	—	—	—	—
	由合成例1得到的改性环氧树脂		70	70	70	70	—	100	70
	热自由基聚合引发剂	88							
		75	—	—	—	—	1	1	—
		65	—	—	—	—	—	—	—
		51	1	1	1	1	—	—	1
	填料	1	20	5	45	20	20	20	10
		2	—	—	—	—	—	—	—
	环氧固化剂	1	5	—	—	5	—	—	5
		2	—	—	—	—	—	—	—
	环氧树脂	1	5	—	—	5	—	—	5
		2	—	—	—	—	—	—	—
光自由基聚合引发剂	1	—	—	—	1	—	—	—	
	2	—	—	—	—	—	—	—	
热塑性聚合物		—	—	—	—	—	—	10	
粘度	25℃/0.5rpm(Pa·s)		450	80	1050	450	500	100	480
	25℃/1.0rpm(Pa·s)		275	70	480	275	400	60	290
	25℃/5.0rpm(Pa·s)		180	65	250	180	300	10	240
	80℃/1.0rpm(Pa·s)		测定极限	测定极限	测定极限	测定极限	测定极限	测定极限	测定极限
	利用平行板法测得的80℃的粘度(Pa·s)		9.00E-05	5.00E-05	9.00E-05	9.00E-05	9.00E-05	5.00E-05	9.00E-05
	触变指数		2.5	1.2	1.2	2.5	1.7	2.5	2.0
评价	(i) 耐漏出性		○	○	○	○	○	○	○
	(ii) 涂布性		○	○	△	○	○	○	○
	(iii) 粘接强度		○	○	○	○	○	△	○

表3

				比较例	比较例	比较例	比较例	
		1	2	1-1	1-2	1-3	1-4	
组成	丙烯酸树脂	1		25	30	—	—	
		2		—	—	60	60	
	由合成例1得到的改性环氧树脂				70	70	—	—
	热自由基聚合引发剂	88		—	—	—	—	
		75		—	1	—	—	
		65		—	—	—	—	
		51		—	—	—	—	
	填料	1		20	55	—	—	
		2		—	—	10	10	
	环氧固化剂	1		5	—	—	—	
		2		—	—	10	10	
	环氧树脂	1		5	—	—	—	
		2		—	—	40	40	
	光自由基聚合引发剂	1		1	—	—	—	
2			—	—	2	—		
热塑性聚合物				—	—	10	10	
粘度	25°C/0.5rpm(Pa·s)			450	1390	243	310	
	25°C/1.0rpm(Pa·s)			275	530	250	370	
	25°C/5.0rpm(Pa·s)			180	275	255	400	
	80°C/1.0rpm(Pa·s)			380	测定极限	270	350	
	利用平行板法测得的80°C的粘度(Pa·s)			2.9E+03	9.00E+05	6.0E+02	8.0E+02	
	触变指数			2.5	5.1	1	1.3	
评价	(i) 耐漏出性			×	○	×	×	
	(ii) 涂布性			○	×	○	○	
	(iii) 粘接强度			○	○	×	×	

实施例 I-1~13 所示的液晶密封剂在耐漏出性、涂布性、粘接强度方面优异。将它们与比较例 I-1、3 和 4 的结果比较时,可知液晶密封剂在 80℃的粘度为 500Pa·s 以下的情况,耐漏出性会产生问题。并且,将实施例与比较例 I-2 比较时,可知如果在 25℃、1.0rpm 的粘度大于 500Pa·s 且触变指数大于 5,则涂布性会产生问题。进而,从实施例 I-1~13 和比较例 I-3、4 的结果可知填料的含量少时,粘接强度会产生问题。

接着,针对有关本发明的液晶密封用固化性树脂组合物 II 进行的实施例和比较例进行说明。

[实施例 II-1~6、比较例 II-1、2]

各实施例等中使用的材料如下所述。

(3) 热自由基聚合引发剂

热自由基聚合引发剂: 2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)(商品名 V-601: 和光纯药制造、10 小时半衰期温度 65℃)

(4) 填料

填料: 球状二氧化硅(喜佛斯塔 S-30: 日本触媒制造、平均一次粒径 0.3 μm 、比表面积 11 m^2/g)

(5) 环氧固化剂

热潜在性环氧固化剂: 1,3-二(胍基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(Amicure VDH: 味之素公司制造、熔点 120℃)

(6) 环氧树脂

环氧树脂: 邻甲酚酚醛清漆型固体环氧树脂(EOCN-1020-75: 日本化药公司制造、利用环球法测定的软化点为 75℃、环氧当量 215g/eq)

(9) 其他添加剂

硅烷偶联剂(γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 KBM-403: 信越化学工业公司制造)

(10) 自由基固化性树脂

用甲苯稀释下面所示的各树脂后,重复使用超纯水洗涤的工序,而准备高纯度化的自由基固化性树脂。在此,下述的自由基固化性树脂 2 为通过后面所

述的合成例 II-1 的方法合成的树脂。

自由基固化性树脂 1: 双酚 A 型环氧树脂改性二丙烯酸酯 (3002A: 共荣社化学制造、分子量 600)

自由基固化性树脂 2: 在 1 个分子内具有环氧基和(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸改性环氧树脂

[合成例 II-1]

向具有搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 四口烧瓶中加入双酚 F 型环氧树脂 (EPOTOTE YDF-8170C: 东都化成公司制造) 160g、丙烯酸 36g、三乙醇胺 0.2g, 在干燥空气气流下在 110℃加热搅拌 5 小时, 得到丙烯酸改性环氧树脂。得到的树脂用超纯水洗涤 12 次。

(11) 自由基链转移剂

自由基链转移剂 1: 1,3,5-三(3-巯基丁基氧乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮 (Karencz MT NR-1: 昭和电工公司制造)

自由基链转移剂 2: 四乙基秋兰姆二硫化物 (和光纯药工业制造)

自由基链转移剂 3: 二乙氧基甲烷多硫化物聚合物 (Thiokol LP-2: 东丽精细化工株式会社制造)

自由基链转移剂 4: 叔十二烷基硫醇

[评价方法]

针对在实施例 II-1~6 和比较例 II-1、2 中进行的评价方法进行说明。在此, 对 i) 液晶显示面板的显示性、ii) 液晶密封剂的密封性、iii) 固化后的液晶密封剂的粘接强度进行了测定, 评价了液晶密封剂的特性。各测定评价方法的详细情况如下所示。

i) 液晶显示面板的显示性

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) 上使用添加了 1% 的 5μm 玻璃纤维的液晶密封剂以 0.5mm 的线宽、50μm 的厚度描绘 35mm×40mm 的框型。描绘时采用分送器 (SHOTMASTER: 武藏高科技有限公司制造)。

接着, 通过分送器精密地滴加与粘贴后的面板内容量相当的液晶材料 (MLC-6848-000: Merck 公司制造)。接着, 在 90Pa 的减压下以相对置的方

式重叠 2 片玻璃基板后,施加载荷进行固定,进而通过从减压下返回到大气压将两基板粘贴。随后,将该粘贴后的两基板投入循环式烘箱中,在 70℃加热 30 分钟后进一步在 120℃加热 60 分钟而使液晶密封剂固化。

在被粘贴的 2 片基板的两面分别贴上偏光膜而形成液晶显示面板。通过用直流电源装置对该液晶显示面板施加 5V 的电压,来驱动液晶显示面板。此时,目测观察由液晶密封剂形成的密封条附近的液晶显示功能是否从驱动初期正常地发挥功能,液晶显示面板的显示性以下述基准进行评价。

直至密封条都发挥显示功能的情况:○(显示性良好)

直至从密封条附近偏离大于 0.3mm 的地方都没有发挥显示功能的情况:×(显示性明显差)

ii) 液晶密封剂的密封性

按照与上述液晶显示面板的制造方法相同的方法制作 3 片液晶显示面板,通过下述的基准用 4 个级别评价各液晶显示面板中成为显示区域的框(密封条)的密封性。

主密封条没有破裂且未从液晶向密封线侵入(下面称为插入)的情况:◎

看到插入但是主密封条没有破裂的情况:○

1 处主密封条破裂的情况:△

2 处以上主密封条破裂的情况:×

iii) 固化后的液晶密封剂的粘接强度

首先将添加了 1% 的 5 μ m 玻璃纤维的液晶密封剂在 25mm×45mm×厚度 5mm 的无碱玻璃上丝网印刷成直径 1mm 的圆状,十字粘贴成对的同样的玻璃。接着,通过用夹子夹持该被粘贴的 2 片基板边施加载荷边投入循环式烘箱,然后在 70℃加热 30 分钟,进而在 120℃加热 60 分钟使液晶密封剂固化。随后,在 2 片基板的两面分别贴上偏向膜后,在氮气氛围中在 120℃加热 60 分钟,从而制作仅通过加热使液晶密封剂固化的试验片。

使用拉伸试验机(型号 210: 英斯泰克公司制造)以拉伸速度 2mm/min 在平行于玻璃底面的方向剥离得到的试验片,测定平面拉伸强度。

粘接强度以下述基准进行评价。

拉伸强度为 10MPa 以上的情况:○(粘接强度良好)

拉伸强度小于 10MPa 的情况: × (粘接强度差)

iv) 液晶密封剂的粘度稳定性

用 E 型旋转型粘度计(博力飞公司制造:数字流变仪、型号 DII-III ULTRA)测定由后述方法调制的液晶密封剂的粘度稳定性。此时,关于液晶密封剂的粘度测定了刚调制后的粘度和在 25℃保管 5 天后的粘度。测定时使用半径 12mm、角度 3°的 CP-52 型锥板型传感器,转数设为 2.5rpm。

被测定的液晶密封剂的粘度中刚调制后的粘度设为 η_1 , 在 25℃保管 5 天后的粘度设为 η_2 , 以下述基准评价液晶密封剂的粘度稳定性。

η_2/η_1 的值小于 1.5 的情况: ○

η_2/η_1 的值为 1.5 以上且小于 2.0 的情况: △

η_2/η_1 的值为 2.0 以上的情况: ×

[实施例 II-1]

在 100℃对 15 份环氧树脂和 45 份自由基固化性树脂 1 加热溶解 1 小时,形成均一的溶液。接着,对该溶液进行冷却后,加入 20 份由上述合成例 II-1 得到的自由基固化性树脂 2、0.5 份自由基链转移剂 1、15 份填料、3 份潜在性环氧固化剂以及 1 份作为添加剂的硅烷偶联剂,用混合机进行预混合,接着用三辊机混炼至固体原料为 5 μ m 以下。接着,用孔径 10 μ m 的过滤器(MSP-10-E10S: ADVANTEC 公司制造)过滤该混合物后,加入 0.5 份热自由基聚合引发剂,然后通过行星式搅拌机进行真空搅拌脱泡处理而调制液晶密封剂。

[实施例 II-2]

除了使用自由基链转移剂 2 以外,完全与实施例 II-1 同样地操作而调制液晶密封剂。

[实施例 II-3]

除了使用自由基链转移剂 3 以外,完全与实施例 II-1 同样地操作而调制液晶密封剂。

[实施例 II-4]

使自由基固化性树脂 1 为 42.5 份、自由基固化性树脂 2 为 15 份,进而使自由基链转移剂 1 为 2.5 份、填料为 20.5 份,除此以外完全与实施例 II-1 同样

地操作而调制液晶密封剂。

[实施例 II-5]

使自由基固化性树脂 1 为 48 份、自由基固化性树脂 2 为 15 份，进而使填料为 22 份、环氧树脂为 10 份，除此以外完全与实施例 II-1 同样地操作而调制液晶密封剂。

[实施例 II-6]

除了使自由基链转移剂 4 为 0.5 份以外，完全与实施例 II-1 同样地操作而调制液晶密封剂。

[比较例 II-1]

完全不使用自由基链转移剂，并且使自由基固化性树脂 1 为 45.5 份、使自由基固化性树脂 2 为 20 份，除此以外完全与实施例 II-1 同样地操作而调制液晶密封剂。

[比较例 II-2]

不使用热自由基聚合引发剂，使自由基固化性树脂 1 为 45.5 份，除此以外完全与实施例 II-1 同样地操作而调制液晶密封剂。

各实施例和比较例中使用的液晶密封剂的各成分的配合量以及与调制的液晶密封剂的密封性、粘接强度及使用该液晶密封剂的液晶显示面板的显示性有关的评价结果汇总表示在表 4 中。

表4

		实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	比较例	比较例	
		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-1	II-2	
组成	自由基固化性树脂	1	45	45	45	42.5	48	45	45.5	45.5
		2	20	20	20	15	15	20	20	20
	热自由基聚合引发剂		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	自由基链转移剂	1	0.5	—	—	2.5	0.5	—	—	0.5
		2	—	0.5	—	—	—	—	—	—
		3	—	—	0.5	—	—	—	—	—
		4	—	—	—	—	—	0.5	—	—
	填料		15	15	15	20.5	22	15	15	15
	环氧树脂		15	15	15	15	10	15	15	15
	环氧固化剂		3	3	3	3	3	3	3	3
添加剂		1	1	1	1	1	1	1	1	
评价	(i)密封性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	
	(ii)显示性	○	○	○	○	○	○	△	×	
	(iii)粘接强度	○	○	○	○	○	○	○	×	
	(iv)粘度稳定性	○	○	○	○	○	△	○	○	

如表4所示,适用本发明的实施例II-1~6的液晶密封剂被确认上述的密封性、粘接强度和显示性非常优异。另一方面,不使用自由基链转移剂的情况,如比较例II-1的结果所示,可知虽然与实施例相比显示性稍差,但是密封性差。另外,作为热固化剂使用硫醇系物质的情况,与伯硫醇相比使用仲硫醇时被确认可以提高液晶密封剂的粘度稳定性。另一方面,不使用热自由基聚合引发剂的情况,如比较例II-2的结果所示,可知密封性、粘接强度、显示性均明显存在问题。

[实施例 III-1~6、比较例 III-1~4]

下面针对有关本发明的液晶密封用固化性树脂组合物 III 进行的实施例和比较例进行说明。

[实施例 III-1~6、比较例 III-1~4 中使用的材料等的调制]

各实施例等中使用的材料如下所述。

(3) 热自由基聚合引发剂

热自由基聚合引发剂 1: 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(V-65: 和光纯药制造、10 小时半衰期温度 51°C、放热开始温度 51°C)

热自由基聚合引发剂 2: 二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)(V-601: 和光纯药制造、10 小时半衰期温度 66°C、放热开始温度 60°C)

热自由基聚合引发剂 3: 叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯(Lupasol 575: API 株式会社制造、10 小时半衰期温度 75°C、放热开始温度 88°C)

热自由基聚合引发剂 4: 1,1-偶氮二(2,4-环己烷-1-腈)(PERHEXYL O: 日本油脂公司制造、10 小时半衰期温度 70°C、放热开始温度 105°C)

(4) 填料

填料 1: 球状二氧化硅(喜佛斯塔 S-30: 日本触媒制造、平均一次粒径 0.3 μm 、比表面积 11 m^2/g)

填料 2: 球状二氧化硅(SO-C2: Admatechs 公司制造、平均一次粒径 0.9 μm 、比表面积 4 m^2/g)

填料 3: 球状二氧化硅(SO-C1: Admatechs 公司制造、平均一次粒径 0.25 μm 、比表面积 17.4 m^2/g)

填料 4: 滑石(SG-2000: 日本滑石公司制造、平均一次粒径 1.0 μm 、比表面积 36.6 m^2/g)

(5) 环氧固化剂

潜在性环氧固化剂 1: 1,3-二(胍基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(Amicure VDH: 味之素公司制造、熔点 120°C)

潜在性环氧固化剂 2: 己二酸二酰胍(ADH: 大塚化学公司制造、熔点 181°C)

潜在性环氧固化剂 3: Amicure PN-23J(味之素公司制造、熔点 105°C)

(7) 光自由基聚合引发剂

光自由基聚合引发剂 1: 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (Irgacure 651: 汽巴精化公司制造)

(8) 热塑性聚合物

甲基丙烯酸烷基酯共聚物微粒 (F-325: 日本 ZEON 公司制造、平均一次粒径 $0.5\mu\text{m}$)

(9) 其他添加剂

偶联剂 1: 硅烷偶联剂 (S-510: 智索公司制造)

偶联剂 2: 硅烷偶联剂 (KBM-403: 信越化学公司制造)

(12) 固化性树脂

适宜选择使用下述的 (1A) 的树脂、(1B) 的树脂、(1C) 的树脂。

(1A) 的树脂 (自由基双官能性树脂)

树脂 (A-1): 由下述的合成例 III-1 合成的树脂

树脂 (A-2): 由下述的合成例 III-2 合成的树脂

树脂 (A-3): 由下述的合成例 III-3 合成的树脂

树脂 (A-4): 由下述的合成例 III-4 合成的树脂

树脂 (A-5): 由下述的合成例 III-5 合成的树脂

树脂 (A-6): 双酚 A 型环氧二丙烯酸酯

树脂 (A-7): 由下述的合成例 III-6 合成的树脂

(1B) 的树脂

树脂 (B-1): 由下述的合成例 III-7 合成的二苯醚型部分丙烯酸化环氧树脂

树脂 (B-2): 由下述的合成例 III-8 合成的双酚 F 型部分丙烯酸化环氧树脂

树脂 (B-3): 由下述的合成例 III-9 合成的间苯二酚二缩水甘油醚型部分丙烯酸化环氧树脂

树脂 (B-4): 由下述的合成例 III-10 合成的树脂

树脂 (B-5): 由下述的合成例 III-11 合成的树脂

树脂 (B-6): 由下述的合成例 III-12 合成的树脂

(1C) 的树脂

树脂 (C-1): 邻甲酚酚醛清漆型固体环氧树脂 (市售品)

树脂 (C-2): 双酚 A 型环氧树脂 (市售品)

树脂 (C-3) (比较用): 双酚 A 型环氧树脂 (市售品)

[树脂的分析方法]

另外, 为了把握由各合成例合成的树脂的品质等, 按照下述方法适当进行环氧当量测定和酸值测定。

1) 环氧当量测定

环氧当量通过如下方法计算: 将树脂溶解在盐酸-二噁烷溶液后, 滴定被环氧基消耗的盐酸量。

2) 酸值测定

酸值如下进行测定。首先将树脂溶解在二乙醚·乙醇溶液中调制树脂溶液。向该树脂溶液添加酚酞乙醇溶液。接着, 向该树脂溶液滴加乙醇性 0.1N KOH, 从直至溶液变成无色所消耗的 KOH 的量计算出酸值。

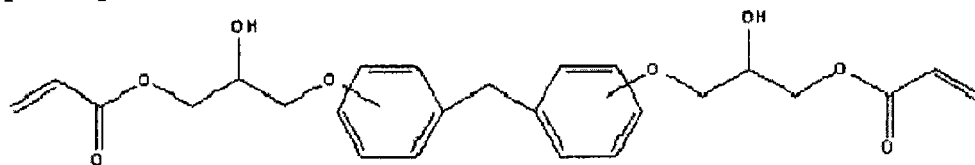
[合成例 III-1]

自由基双官能性树脂 (A-1) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入双酚 F 二缩水甘油醚 (大日本油墨化学工业公司制造、EPICLON 830S、环氧当量 170g/eq) 170g、丙烯酸 79g、甲苯 500g、叔丁基溴化铵 0.1g, 搅拌形成均一的溶液。

在 90°C 对该溶液搅拌 2 小时后, 进而一边回流一边搅拌 36 小时而使其反应。随后, 用超纯水对反应溶液水洗后, 除去甲苯得到树脂。得到的树脂利用 GPC 测得的数均分子量为 457, 其峰为单峰。得到的树脂在分子内具有 2 个羟基, 从而氢结合性官能团量被计算为 $4.38 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。由本例得到的树脂的结构如下所示。

[化 10]



... (A-1)

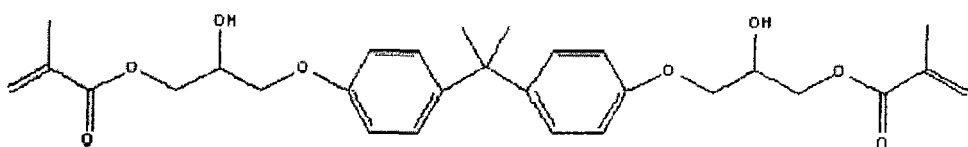
[合成例 III-2]

自由基双官能性树脂 (A-2) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入 EPICLON 850CRP (双酚 A 型环氧树脂: 大日本油墨化学工业制造) 200g、甲基丙烯酸 100g、甲苯 900g、三乙胺 0.4g、对甲氧基苯酚 0.4g 并混合。在 90°C 对该混合物搅拌 8 小时使其反应。反应结束后, 通过对反应混合物进行超纯水洗涤和柱精制, 得到环氧基的 100% 被甲基丙烯酸化的树脂。

得到的树脂利用 GPC 测得的数均分子量为 513, 其峰为单峰。得到的树脂在分子内具有 2 个羟基, 从而氢结合性官能团量被计算为 $3.90 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。由本例得到的树脂的结构如下所示。

[化 11]



· · · (A-2)

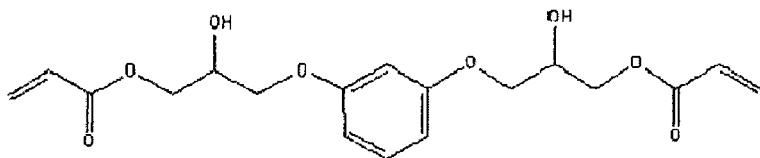
[合成例 III-3]

自由基双官能性树脂 (A-3) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入间苯二酚二缩水甘油醚 (长濑化成工业公司制造、Denacol EX-201、环氧当量 117eq/g) 117g、丙烯酸 79g、甲苯 500g、叔丁基溴化铵 1g, 搅拌形成均一溶液。在 90°C 对该溶液搅拌 2 小时后, 进而一边回流一边搅拌 6 小时而使其反应。

随后, 用超纯水对反应溶液水洗后, 除去甲苯得到树脂。得到的树脂利用 GPC 测得的数均分子量为 366, 其峰为单峰。得到的树脂在分子内具有 2 个羟基, 从而氢结合性官能团量被计算为 $5.46 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。由本例得到的树脂的结构如下所示。

[化 12]



... (A-3)

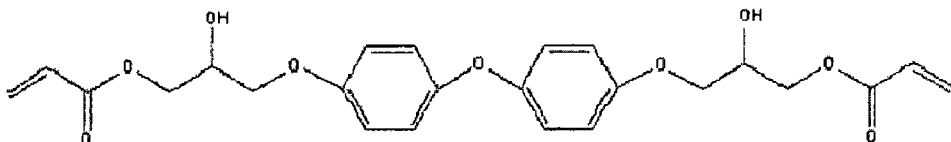
[合成例 III-4]

自由基双官能性树脂 (A-4) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入二苯醚型环氧树脂 (新日铁化学公司制造、YSLV-80DE、熔点 84°C) 100g、作为阻聚剂的对甲氧基苯酚 0.2g、作为反应催化剂的三乙胺 0.2g、丙烯酸 40g、甲苯 500g, 搅拌形成均一溶液。接着, 一边向烧瓶内送入空气, 一边使该溶液在 80°C 反应 2 小时, 进而一边回流一边搅拌 36 小时而进行反应。

随后, 用超纯水对反应混合物水洗后, 除去甲苯, 得到环氧基被 100% 丙烯酸化的树脂。得到的树脂利用 GPC 测得的数均分子量为 459, 其峰为单峰。得到的树脂在分子内具有 2 个羟基, 从而氢结合性官能团量被计算为 $4.36 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。由本例得到的树脂的结构如下所示。

[化 13]



... (A-4)

[合成例 III-5]

自由基双官能性树脂 (A-5) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入酞酸酐 296.2g (2mol)、丙烯酸-2-羟基乙酯的 6-己内酯加成物 (Placel FA3、分子量: 459 g/mol 、大赛璐化学公司制造) 917.0g (2mol)、三乙胺 4g、氢醌 0.9g 并混合。在 110°C 搅拌该反应混合物使其反应。一边监测反应混合物的酸值一边进行反应, 在反应混合物的酸值变成 48 mgKOH/g 时使反应温度为 90°C 。接着, 向该反应混合物添加双酚 A 二缩水甘油醚 680.82g (2mol)、四丁基溴化铵 1.6g, 在 90°C 反应直至反应混合物的酸值成为 2 mgKOH/g 。

随后, 进一步向反应混合物加入丙烯酸 144.1g (2mol)、氢醌 1.8g, 一边向烧瓶内送入空气一边在 80°C 反应 2 小时, 进而将温度升高至 90°C 继续反应。反应进行至反应混合物的酸值成为 2mgKOH/g。

通过对反应结束后的混合物进行超纯水洗涤和柱精制得到树脂。该树脂为双酚 A 二缩水甘油醚的一个缩水甘油基与“丙烯酸-2-羟基乙酯的 6-己内酯加成物和酞酸酐反应后的化合物”的羧基反应, 双酚 A 二缩水甘油醚的另一个缩水甘油基与“丙烯酸”的羧基反应而得到的树脂。本例中得到的树脂利用 GPC 测得的结果是, 峰为单峰, 分子量为 1005。得到的树脂在分子内具有 2 个羟基, 从而氢结合性官能团量被计算为 1.99×10^{-3} mol/g。

自由基双官能性树脂 (A-6)

使用了双酚 A 型环氧二丙烯酸酯(EB3700 DAICEL-CYTEC 公司制造)。氢结合性官能团量为 4.12×10^{-3} mol/g。

[合成例 III-6]

自由基双官能性树脂 (A-7) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入二异氰酸六亚甲基酯(关东化学公司制造) 172g、缩水甘油(和光纯药公司制造) 148g, 在 80°C 搅拌 1 小时而进行混合。随后, 向该反应混合物添加二丁基锡二月桂酸酯 0.05g, 在 80°C 搅拌 2 小时使其反应。进而, 向反应混合物加入丙烯酸 144g, 在 90°C 搅拌 12 小时使其反应。进行反应混合物的红外分光分析, 确认基于异氰酸酯的吸收消失。

随后, 通过对反应混合物进行超纯水洗涤和柱精制, 得到二异氰酸六亚甲基二缩水甘油醚的 100% 丙烯酸化物。本例中得到的树脂利用 GPC 测得的结果是, 峰为单峰, 分子量为 460。得到的树脂在分子内具有 2 个羟基, 并具有 2 个氨基结合基, 从而氢结合性官能团量被计算为 8.70×10^{-3} mol/g。

(1B) 的树脂

[合成例 III-7]

树脂 (B-1): 二苯醚型部分丙烯酸化环氧树脂的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入二苯醚型环氧树脂(新日铁化学公司制造: YSLV-80DE、熔点 84°C) 100g、作为阻聚剂的

对甲氧基苯酚 0.2g、丙烯酸 20g、甲苯 500g、作为反应催化剂的三乙胺 0.2g，搅拌形成均一溶液。接着，一边向烧瓶内送入空气一边在 80℃搅拌该溶液 2 小时，进而一边回流一边搅拌 24 小时而使其反应。

反应结束后，对反应混合物进行柱精制，然后用超纯水进行水洗，进一步除去甲苯，得到环氧基被 50%丙烯酸化的部分丙烯酸化环氧树脂。得到的树脂利用 GPC 测得的数均分子量为 386，其峰为单峰。得到的树脂在分子内具有 1 个羟基，从而氢结合性官能团量被计算为 $2.59 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。另外，该树脂在分子内具有 1 个环氧基，从而环氧基量被计算为 $2.59 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

[合成例 III-8]

树脂 (B-2): 双酚 F 型部分丙烯酸化环氧树脂的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入双酚 F 型环氧树脂 (EPOTOTE YDF-8170C: 东都化成公司制造) 160g、丙烯酸 36g、三乙醇胺 0.2g 并进行搅拌。接着，一边向烧瓶内吹入干燥空气，一边在 110℃搅拌 5 小时而使该混合物反应，得到丙烯酸改性环氧树脂。得到的树脂进行柱精制后，使其溶解到与树脂同量的甲苯中。

使用超纯水对该树脂的甲苯溶液进行水洗后，进一步除去甲苯，得到环氧基被 50%丙烯酸化的部分丙烯酸化环氧树脂。得到的树脂利用 GPC 测得的数均分子量为 384，其峰为单峰。得到的树脂在分子内具有 1 个羟基，从而氢结合性官能团量被计算为 $2.60 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。另外，该树脂在分子内具有 1 个环氧基，从而环氧基量被计算为 $2.60 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

[合成例 III-9]

树脂 (B-3): 间苯二酚二缩水甘油醚型部分丙烯酸化环氧树脂的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入间苯二酚二缩水甘油醚 (长濑化成工业公司制造、Denacol EX-201、环氧当量 117eq/g) 234g、丙烯酸 72g、甲苯 500g、叔丁基溴化铵 1g，搅拌形成均一溶液。使该溶液在 90℃反应 2 小时，进而一边回流一边搅拌 6 小时而进行反应。

反应结束后，对反应混合物进行柱精制和超纯水洗，得到环氧基被 50%丙烯酸化的部分丙烯酸化环氧树脂。得到的树脂利用 GPC 测得的数均分子量为 294，其峰为单峰。得到的树脂在分子内具有 1 个羟基，从而氢结合性官能

团量被计算为 $3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。得到的树脂在分子内具有 1 个环氧基，从而环氧基量被计算为 $3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

[合成例 III-10]

树脂 (B-4) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入酞酸酐 296.2g (2mol)、丙烯酸-2-羟基乙酯的 6-己内酯加成物 (Placel FA5、分子量: 686g/mol、大赛璐化学公司制造) 1372.0g (2mol)、三乙胺 4g、氢醌 0.9g。在 110°C 搅拌该混合物使其反应。一边监测酸值一边进行反应，在酸值变成 36mgKOH/g 时使反应温度为 90°C。

接着，添加双酚 A 二缩水甘油醚 680.82g (2mol)、四丁基溴化铵 1.6g，继续加热搅拌直至反应混合物的酸值为 2mgKOH/g。

反应结束后，对反应混合物进行超纯水洗涤和柱精制，得到丙烯酸-2-羟基乙酯的 6-己内酯加成物和酞酸酐反应后的化合物与双酚 A 二缩水甘油醚反应而获得的树脂。利用 GPC 分析该树脂的结果，其峰为单峰，数均分子量为 1160。得到的树脂在分子内具有 1 个羟基，从而氢结合性官能团量被计算为 $8.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 。得到的树脂在分子内具有 1 个环氧基，从而环氧基量被计算为 $8.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 。

[合成例 III-11]

树脂 (B-5) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入苯酚酚醛清漆型环氧树脂 N-770 (大日本油墨制造) 190g、甲苯 500ml 并进行搅拌，进而加入三苯基磷 0.1g，制成均一溶液。使该溶液处于回流状态，一边搅拌一边用 2 小时滴加丙烯酸 35g。随后，在回流状态搅拌 6 小时进行反应。

反应结束后，对反应混合物进行柱精制和超纯水洗涤，得到树脂。利用 GPC 测定该树脂的结果，峰为单峰，数均分子量为 1177。对得到的树脂的环氧当量进行了测定，确认环氧基的 50% 被丙烯酸改性。得到的树脂在分子内具有 3 个羟基，从而氢结合性官能团量被计算为 $2.55 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。得到的树脂在分子内具有 3 个环氧基，从而环氧基量被计算为 $2.55 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

[合成例 III-12]

树脂 (B-6) 的合成

准备具有温度计、冷凝管、搅拌装置的烧瓶。向该烧瓶加入二异氰酸六亚甲基酯 (关东化学公司制造) 172g、缩水甘油 (和光纯药公司制造) 148g, 在 80°C 搅拌 1 小时使其反应。接着, 向该反应混合物添加二丁基锡二月桂酸酯 0.05g, 在 80°C 搅拌 2 小时。进而, 向该反应混合物加入丙烯酸 72g, 在 100°C 搅拌 3 小时进行混合。

反应结束后进行反应混合物的红外分光分析, 确认基于异氰酸酯的吸收消失。接着, 对反应混合物进行超纯水洗涤和柱精制, 得到二异氰酸六亚甲基酯和缩水甘油醚反应物的 50% 丙烯酸化物。利用 GPC 测定该树脂的结果, 其峰为单峰, 数均分子量为 388。得到的树脂在分子内具有 2 个氨基结合基, 并具有 1 个羟基, 从而氢结合性官能团量被计算为 $7.73 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。得到的树脂在分子内具有 1 个环氧基, 从而环氧基量被计算为 $2.58 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

(1C) 的树脂

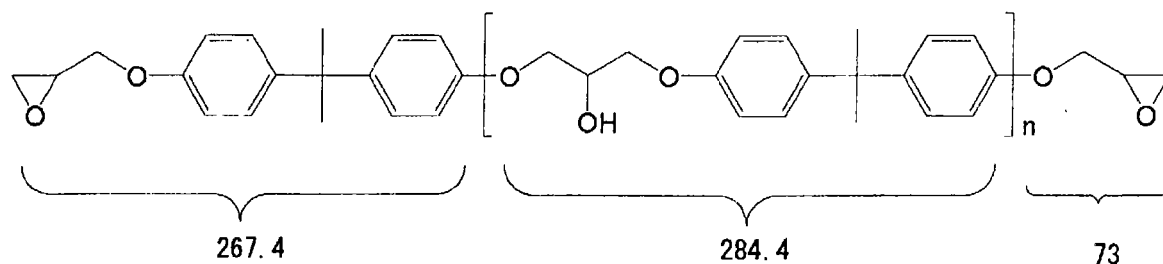
树脂 (C-1): 柱分离过的邻甲酚酚醛清漆型固体环氧树脂 (EOCN-1020: 日本化药公司制造、利用环球法测定的软化点为 75°C、环氧当量 215g/eq)

该树脂的环氧当量为 215g/eq, 从而该树脂 (C-1) 相对于每 1 个环氧基的分子量为 215。由此, 该树脂的环氧基量被计算为 $4.65 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。该树脂由于不包含氢结合性官能团, 氢结合性官能团量为 0。另外, 利用 GPC 测定了该树脂的重均分子量, 结果是 1075。

树脂 (C-2): 双酚 A 型环氧树脂 (EPIKOTE 1003: JER 制造、利用环球法测定的软化点为 89°C、环氧当量 720g/eq)

该树脂在分子内包含 2 个环氧基, 从而该树脂的分子量被计算为 1440。该树脂的环氧基量被计算为 $1.39 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。该树脂几乎不具有分子量分布, 从而重均分子量也为 1440。并且, 该树脂由下述结构式表示, 每个重复单元 (分子量 284.4) 具有 1 个羟基。该树脂的分子量为 1440, 从而 n 被计算为 3.87。由此, 每 1 个分子平均具有 3.87 个羟基, 从而氢结合性官能团量被计算为 $2.69 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。

[化 14]



在上述结构式中数字表示分子量。

环氧树脂 (C-3) (比较用): 双酚 A 型环氧树脂 (EPIKOTE 828EL: JER 制造、环氧当量 190g/eq)

该树脂 (C-3) 在分子内包含 2 个环氧基, 从而该树脂的分子量被计算为 380。由此, 该树脂的环氧基量被计算为 $5.26 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。并且, 该树脂也是由式 (2) 表示的结构, n 被计算为 0.14。从而, 由于具有 0.14 个羟基, 氢结合性官能团量被计算为 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 。该树脂在室温下为液态, 从而软化点小于 40°C 。

[评价方法]

针对在实施例 III-1~6 和比较例 III-1~4 中进行的评价方法进行说明。在此, 对 i) 液晶密封剂的耐漏出性、ii) 液晶密封剂的涂布性、iii) 密封外观及粘接强度、iv) 液晶密封剂的粘度进行了测定, 评价了液晶密封剂的特性。各评价测定方法的详细情况如下所示。

i) 液晶密封剂的耐漏出性

向由后述方法调制的液晶密封剂进一步添加 1 份 $4.8\mu\text{m}$ 的球状隔离子, 调制添加了隔离子的液晶密封剂。接着, 准备带有透明电极和取向膜的 $40\text{mm} \times 45\text{mm}$ 玻璃基板 (RT-DM88PIN: EHC 公司制造)。将上述组合物填充到分送器 (日立工业设备技术公司制造) 中, 在玻璃基板上描绘 $35\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的四方形的密封图案 (截面积 $3500\mu\text{m}^2$)。

使用分送器 (日立工业设备技术公司制造) 向该基板的密封图案内精密地滴加与粘贴后的面板内容量相当的液晶材料 (MLC-11900-000: Merck 公司制造)。

使用真空粘贴装置 (信越工程技术株式会社制造) 在 10Pa 的减压下将上述玻璃基板和对置的玻璃基板重叠。接着, 用 2 片事先准备好的 $40\text{mm} \times 45\text{mm}$

玻璃基板夹持上述被重叠的玻璃基板，施加载荷进行固定。该玻璃基板使用其两面被进行了铬溅射处理的基板。接着，在大气下开放被重叠的玻璃基板，在120℃加热60分钟来固化（下面称为“耐漏出性试验中的固化工序”）。

成为耐漏出性的指标的液晶显示面板的密封图案直线性即密封直线性以下述方法进行评价。

$[\text{密封条的最大宽度和最小宽度的比率}] \% = [\text{密封条的最小宽度}] / [\text{密封条的最大宽度}] \times 100$

上述比率为95%以上的情况：◎（优异）

80%以上且小于95%的情况：○（稍好）

小于80%的情况：×（差）

ii) 液晶密封剂的涂布性

将上述i)中使用的液晶密封剂在真空下填充到注射器中。接着，将具有口径0.4mm针尖的注射器安装到分送器（日立工业设备技术公司制造）中，使用该注射器在300mm×400mm的液晶显示面板用玻璃基板（日本电气硝子公司制造）上描绘50个35mm×40mm的密封图案。此时，使吐出压力为0.3MPa、截面积为3500 μm^2 、涂布速度为100mm/sec。

描绘的密封图案的密封形状以下述基准进行评价。

完全没有产生密封中断、密封飞边的框型为48~50个：◎（优异）

上述框型为45个以上且少于48个：○（稍好）

上述框型少于44个：×（差）

iii) 密封外观及粘接强度

使用丝网印刷版将上述1)中调制的液晶密封剂在25mm×45mm×厚度4mm的无碱玻璃上涂布直径1mm的圆状密封图案。接着，将该无碱玻璃和成对的同样的玻璃十字地重叠固定后，在120℃对该固定的玻璃对加热60分钟，使其粘贴（下面称为“粘接试验中的固化工序”）。在25℃、湿度50%的恒温槽中将得到的2片玻璃板（下面称为“试验片”）保管24小时后，通过目测观察密封外观。密封外观还是液晶密封剂的液晶污染性的参考值。

密封外观以下述基准进行评价。

目测没有发现空隙、流出：◎（优异）

目测发现少许空隙或流出: Δ (稍好)

目测发现流出和空隙: \times (差)

另外, 针对从恒温槽取出的试验片使用拉伸试验装置(英斯泰克制造)测定拉伸速度 2mm/min 下的平面拉伸强度。

粘接强度以下述基准进行评价。

粘接强度为 10MPa 以上: \odot (优异)

粘接强度为 7MPa 以上且小于 10MPa: \circ (稍好)

粘接强度小于 7MPa: \times (差)

iv) 液晶密封剂的粘度测定

组合物的粘度使用 E 型旋转型粘度计(博力飞公司制造: 数字流变仪、型号 DV-III ULTRA)和半径 12mm、角度 3° 的 CP-52 型锥板型传感器, 在下列条件以转数 1.0rpm 进行测定。

在 25°C 的粘度: 在 25°C 将本发明的液晶密封剂放置 5 分钟后进行测定。

在 80°C 的粘度: 将本发明的液晶密封剂设置在 E 型旋转粘度计的杯中, 以升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温至 80°C 并在 80°C 放置 5 分钟后进行测定。

在此, 上述测定方法中液晶密封剂在 80°C 的粘度超过测定极限不能测定的情况用平行板法(RheoStress RS150: HAAKE 制造)进行测定。利用平行板法的测定按照上述机种的标准方法以升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温至 80°C 后立刻进行测定。另外, 触变指数(TI)使用 E 型旋转型粘度计(数字流变仪、型号 DV-III ULTRA: 博力飞公司制造)和半径 12mm、角度 3° 的 CP-52 型锥板型传感器, 在 25°C 以转数 0.5rpm 和 5.0rpm 进行测定, 并以 $[\text{在 } 25^\circ\text{C}、0.5\text{rpm 的粘度}]/[\text{在 } 25^\circ\text{C}、5.0\text{rpm 的粘度}]$ 的值表示。

[实施例 III-1]

作为固化性树脂准备 30 份树脂(A-1)、30 份树脂(A-3)、30 份树脂(A-5), 并准备 10 份环氧树脂 1、20 份填料 1、1 份热自由基聚合引发剂 1、8 份环氧固化剂 1。用混合机将它们预混合。接着, 用三辊机混炼该混合物直至固体原料为 $4\mu\text{m}$ 以下。接着, 用孔径 $10\mu\text{m}$ 的过滤器(MSP-10-E10S: ADVANTEC 公司制造)过滤该混炼物后, 进行真空脱泡处理而得到液晶密封剂。

该液晶密封剂中包含的固化性树脂中的氢结合性官能团量为 3.55×10^{-7}

$^3\text{mol/g}$, 环氧基量为 $0.47 \times 10^{-3}\text{mol/g}$ 。

这样得到的液晶密封剂的 25°C 粘度在 0.5rpm 为 $440\text{Pa}\cdot\text{s}$, 在 1.0rpm 为 $350\text{Pa}\cdot\text{s}$, 在 5rpm 为 $280\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

在 80°C 的 E 型旋转型粘度计的粘度由于超过 $780\text{Pa}\cdot\text{s}$, 利用平行板法 (RheoStress RS150: HAAKE 制造) 进行了测定。其结果为 $9.00\text{E} + 05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。触变指数为 1.6。

液晶密封剂通过各种试验来评价。

[实施例 III-2 ~ 6]

准备后述的表 5 所示的各成分, 与实施例 III-1 同样地调制液晶密封剂。针对各液晶密封剂进行与实施例 III-1 同样的评价。

[比较例 III-1]

准备后述的表 6 所示的各成分, 与实施例 III-1 同样地调制液晶密封剂。针对各液晶密封剂进行与实施例 III-1 同样的评价。只是, “耐漏出性评价中的固化工序”是在 120°C 加热 60 分钟前通过照射 3000mJ 的紫外线来进行。并且, “粘接试验中的固化工序”是在 120°C 加热 60 分钟前也通过照射 3000mJ 的紫外线来进行。

[比较例 III-2、3]

准备后述的表 6 所示的各成分, 与实施例 III-1 同样地调制液晶密封剂。针对各液晶密封剂进行与实施例 III-1 同样的评价。

[比较例 III-4]

准备后述的表 6 所示的各成分, 与比较例 III-1 同样地调制液晶密封剂。针对各液晶密封剂进行与实施例 III-1 同样的评价。

表5

		氢结合性官能团量 ($\times 10^3$ mol/g)	环氧基量 ($\times 10^3$ mol/g)	实	实	实	实	实	实	
				施	施	施	施	施	施	
				例	例	例	例	例	例	
				1	2	3	4	5	6	
组成	(1A)的树脂	A-1	1.38	0.00	30	-	-	-	-	
		A-2	3.90	0.00				10		
		A-3	5.46	0.00	30	20			70	20
		A-4	1.36	0.00		25				25
		A-5	1.99	0.00	30	25	-	20	-	25
		A-6	4.12	0.00	-	-	-	-	15	-
	(1B)的树脂	B-1	2.59	2.59	-	25	30	-	-	25
		B-2	2.60	2.60	-	-	-	-	-	-
		B-3	3.10	3.40			25	10		
		B-4	0.86	0.86	-	-	30	10		
	(1C)的树脂	C-1	0.00	1.65	10	5	15	-	5	-
		C-2	2.69	1.39	-	-	-	-	-	5
	填料	1	-	-	20	25	10	15	10	25
		1	-	-	-	-	10	15	-	-
	热自由基聚合引发剂	1		-	1	1	1	2	1	1
	环氧固化剂	1			8	8	3	5	8	8
	热塑性聚合物					2	-	-		2
	树脂中的氢结合性官能团量($\times 10^3$ mol/g)				3.55	2.21	1.89	2.10	4.83	3.33
树脂中的环氧基量($\times 10^3$ mol/g)				0.17	0.23	2.58	1.70	0.23	0.65	
粘度	25°C/0.5rpm(Pa·s)			110	480	320	180	190	450	
	25°C/1.0rpm(Pa·s)			350	310	210	80	180	280	
	25°C/5.0rpm(Pa·s)			280	260	180	10	170	220	
	80°C/1.0rpm(Pa·s)			测定极限	测定极限	测定极限	测定极限	测定极限	测定极限	
	利用平行板法测得的80°C的粘度($\times 10^3$ Pa·s)			9	9	9	9	9	9	
	触变指数			1.6	1.8	1.8	1.5	1.1	2.0	
评价	(i)耐漏出性			◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	(ii)涂布性			◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	(iii)密封外观			◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	(iv)粘接强度			◎	◎	◎	◎	◎	◎	

表6

		氢结合性官能团量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)	环氧基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)	比较例	比较例	比较例	比较例	
				III-1	III-2	III-3	III-4	
(1A) 的树脂	A-6	1.12	0.00	—	—	66.7	60	
	A-7	8.70	0.00	30	30	33.3	—	
(1B) 的树脂	B-5	2.55	2.55	30	—	—	—	
	B-6	7.73	2.58	40	70	—	—	
(1C) 的树脂	C-1	0.00	4.65	5	—	—	—	
	C-3	0.37	5.26	—	—	—	40	
填料	1	—	—	20	55	—	—	
	2	—	—	—	—	—	10	
	3	—	—	—	—	25	—	
热自由基聚合引发剂	1	—	—	—	3.5	—	—	
	4	—	—	—	—	1.7	—	
环氧固化剂	2	—	—	—	—	16.7	10	
	3	—	—	25	—	—	—	
热塑性聚合物							10	
偶联剂	1	—	—	—	—	—	10	
	2	—	—	—	—	3.3	—	
光自由基聚合引发剂		—	—	1	—	—	2	
树脂中的氢结合性官能团量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)				6.16	8.02	11.29	2.62	
树脂中的环氧基量 ($\times 10^{-3}$ mol/g)				1.93	1.81	0.00	2.10	
粘度	25°C/0.5rpm(Pa·s)			260	1320	360	255	
	25°C/1.0rpm(Pa·s)			250	510	310	250	
	25°C/5.0rpm(Pa·s)			240	260	320	243	
	80°C/1.0rpm(Pa·s)			350	测定极限	380	270	
	利用平行板法测得的80°C的粘度(Pa·s)				8.00E+02	9.00E+05	9.00E+02	6.00E+02
	触变指数				1.1	5.1	1.1	1.0
评价	(i) 耐漏出性			×	○	×	×	
	(ii) 涂布性			○	×	○	○	
	(iii) 密封外观			△	×	△	×	
	(iv) 粘接强度			△	×	×	×	

从实施例 III-1 ~ 6 和比较例 III-1 ~ 4 的比较明显可知, 包含氢结合性官能团量和环氧基量在特定范围的固化性树脂的本发明的液晶密封剂在耐漏出性、

粘接性、涂布性方面优异。特别是从各实施例和比较例 III-4 的比较明显可知，包含软化点和分子量在特定范围的环氧树脂的本发明的液晶密封剂与包含软化点和分子量在该范围外的环氧树脂的液晶密封剂相比，耐漏出性、粘接性优异。

产业上利用的可能性

本发明的液晶密封用固化性树脂组合物即使不使用光仅加热也能够快速且充分地进行固化。因此，使用本发明的液晶密封用固化性树脂组合物制造的液晶密封剂具有高的固化性，从而耐漏出性优异，并且液晶污染被抑制，由此可以有效地用作能够提供显示特性良好的液晶显示面板的液晶密封剂。

本申请基于 1) 2007 年 2 月 20 日申请的申请号 JP2007-039938、2) 2007 年 6 月 27 日申请的申请号 JP2007-169749、3) 2007 年 11 月 14 日申请的申请号 JP2007-295925 主张优先权。记载在这些申请说明书中的内容全部被本申请说明书援引。

专利名称(译)	液晶密封用固化性树脂组合物及使用该组合物的液晶显示面板的制造方法		
公开(公告)号	CN101617267A	公开(公告)日	2009-12-30
申请号	CN200880005557.7	申请日	2008-02-19
[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	水田康司 中村健一 五味俊一 大塚裕明 宫胁孝久		
发明人	水田康司 中村健一 五味俊一 大塚裕明 宫胁孝久		
IPC分类号	G02F1/1339 C08L33/14 C09J4/00 C09J11/06 C09J133/14 C09J163/10 C09K3/10		
CPC分类号	C08G2190/00 G02F2202/025 C08L33/08 C09J133/068 C08L33/062 C08G59/3209 G02F1/1341 C09J163/00 C08L33/068 C08L2666/04		
代理人(译)	钟晶		
优先权	2007169749 2007-06-27 JP 2007295925 2007-11-14 JP 2007039938 2007-02-20 JP		
其他公开文献	CN101617267B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及能够成为液晶密封剂的液晶密封用固化性树脂组合物。该液晶密封用固化性树脂组合物的特征在于，包括丙烯酸树脂和/或在1个分子内分别具有1个以上环氧基和(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸改性环氧树脂、热自由基聚合引发剂以及填料，由E型粘度计测定的在25°C、1.0 rpm的粘度为50~500Pa·s，在80°C、1.0rpm的粘度大于500Pa·s。这样的液晶密封用固化性树脂组合物由于固化速度快，能够抑制液晶漏出和液晶污染。因而，使用由该液晶密封用固化性树脂组合物构成的液晶密封剂的话，可以保持高生产率地制造高品质的液晶显示面板。

