

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 3/10
G02F 1/1339



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98122405.9

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1195038C

[22] 申请日 1998.11.17 [21] 申请号 98122405.9

[30] 优先权

[32] 1997.11.20 [33] JP [31] 336491/1997

[71] 专利权人 株式会社理光

地址 日本东京都

[72] 发明人 鸭井澄男 吉川雅夫 望月由美

审查员 张美静

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 杨 梧

权利要求书 1 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 密封剂及使用该密封剂的液晶显示元件

[57] 摘要

本发明涉及密封剂及使用该密封剂的液晶显示元件。本发明的密封剂包括环氧成份和交联剂，上述环氧成份由双酚型环氧树脂和非双酚型环氧树脂组成，上述交联剂由芳香族胺和/或脂环族胺组成。根据本发明，在使用薄膜作为基片的液晶显示元件中，上述密封剂在薄膜液晶元件组装工序的加热温度条件下具有可随从塑料薄膜基片弯曲的可挠性并且耐药性好。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种使用塑料基片的液晶显示元件用密封剂,包括环氧成份和交联剂,其特征在于,上述环氧成份由双酚型环氧树脂和非双酚型环氧树脂组成,上述交联剂由芳香族胺和 / 或脂环族胺组成;
- 5 其中非双酚型环氧树脂选自醇型环氧树脂、多硫化合物变性环氧树脂、和聚硅油变性环氧树脂;所述醇型环氧树脂选自聚乙二醇型环氧树脂、丙撑二醇型环氧树脂、和 1,6-己二醇次缩水甘油醚型环氧树脂;以及
- 10 其中交联剂包括选自下列至少一种的芳香族胺和脂环族胺,芳香族胺包括二氯二苯甲烷、间苯二胺、二氯二苯砒、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二氨基苯基甲烷、二甲基乙基间苯二胺、和二氯二苯甲烷的环氧加合物;脂环族胺包括异佛尔酮二胺、降冰片烯二胺、环己二胺、和二甲基二氯二环己甲烷。
2. 根据权利要求 1 所述的密封剂,其特征在于,密封剂中含有酸作为交
- 15 联触媒。
3. 根据权利要求 2 中所述的密封剂,其特征在于,上述酸是二氧化硅。
4. 根据权利要求 2 中所述的密封剂,其特征在于,上述酸是有机酸。
5. 根据权利要求 1 所述的密封剂,其特征在于,双酚型环氧树脂是从双酚 A 型环氧树脂和双酚 F 型环氧树脂中选择的至少一种。
- 20 6. 根据权利要求 2 中所述的密封剂,其特征在于,双酚型环氧树脂是从双酚 A 型环氧树脂和双酚 F 型环氧树脂中选择的至少一种。
7. 根据权利要求 1-6 中任一个所述的密封剂,其特征在于,密封剂中添
- 加有填充物和 / 或硅烷偶合剂。
8. 一种薄膜型液晶显示元件,用密封剂密封液晶,其特征在于,所说密封
- 25 剂是上述权利要求 1-7 中任一项中所述的密封剂。
9. 根据权利要求 8 中所述的薄膜型液晶显示元件,其特征在于,液晶材料介电各向异性 $\Delta \epsilon > 10$ 以上,阈值电压 1.5v 以下。

密封剂及使用该密封剂的液晶显示元件

5 本发明涉及一种密封剂以及使用该密封剂的液晶显示元件。当本发明的密封剂用于塑料薄膜或薄片为基片的液晶显示元件时,其粘接性、可挠性、耐热性等良好,上述液晶显示元件在下文中还被简称为薄膜型液晶显示元件。

10 液晶显示元件由于薄、轻,且消耗电力少,所以,以个人用计算机、文字处理装置的显示器为首,在许多显示器上使用。这些液晶显示元件大部分使用玻璃作为液晶元件基片(以下也简称为玻璃型液晶显示元件),但是,近年来随着液晶显示元件载置到所谓携带型器件的进展,由于要求轻量性和耐破碎性,一部分开始使用上述薄膜型液晶显示元件。

15 液晶显示元件用密封剂以将液晶封入在元件基片上的形态使用着。上述密封剂需要不被加在液晶显示元件上的应力破坏的粘接强度,另外,由于与液晶分子直接相接,需要具备不对液晶分子带来坏影响的性质。由于塑料薄膜为基片的液晶显示元件要求曲面显示,还需要具备可挠性。特别是近年来,随着携带型器件用途的扩大,对密封剂还要求比以往好的耐热性。

20 液晶显示元件的密封剂使用热硬化性环氧树脂,对于使用合成树脂薄膜或薄片为基片的薄膜型液晶元件来说,由于合成树脂薄膜或薄片与玻璃基片相比耐热性差,所以不能将密封剂的硬化温度设定为与使用玻璃基片场合同样高的程度,因此,存在密封层耐热性差的缺点。

25 另外,在薄膜型液晶显示元件场合下,必须具备玻璃型液晶显示元件场合几乎没有必要的可挠性。因此,在薄膜型液晶元件场合下或使用与玻璃型液晶显示元件场合不同的密封剂,或以低温度使玻璃型液晶显示元件用密封剂硬化使用。

因此,薄膜型液晶显示元件与玻璃型液晶显示元件相比,在对于密

封剂来说为必要的特性中,尤其若在高温下保存,则存在因液晶混入、膨润在密封剂中引起粘接强度低下、由于密封剂使液晶的开关电流增大所引起的动作不良等的耐液晶性问题,所以,人们要求能克服上述缺点的可靠性高的密封剂。

5 于是,为了解决这些问题,在特开昭62-18523中公开了使用多元醇型的环氧树脂作为薄膜型液晶显示元件用密封剂。这样,虽然可以满足密封剂的可挠性和粘接强度要求,但是,若在80℃左右高温下保存液晶元件,则存在密封剂的膨润及液晶的开关电流值逐渐上升、耐热性尚不够充分的问题。

10 此外,在特开平9-12679中,公开了一种薄膜型液晶显示元件用密封剂,其将下列成份作为必要成份:室温下呈液状的硅酮变性环氧树脂10-50重量份,室温下呈液状的双酚型环氧树脂90-50重量份,室温下呈液状的三官能硫赶硬化剂20-80重量份,硅烷偶合剂0.5-5.0重量份,平均粒径1μm以下的无定形二氧化硅1-10重量份,无定形二氧化硅之外
15 的平均粒径2μm以下的无机充填5-50重量份。但是,若在80℃左右高温下保存液晶元件,则存在液晶的开关电流值逐渐上升、耐热性尚不够充分的问题。

本发明就是鉴于上述先有技术所存在的问题而提出来的,本发明的目的在于,提供一种密封剂以及通过使用该密封剂解决上述课题的液晶
20 显示元件,在使用树脂薄膜作为基片的液晶显示元件中,上述密封剂在薄膜液晶元件组装工序的加热温度条件下具有可随从树脂薄膜基片弯曲的可挠性,并且耐药性好。

本申请的发明人经反复研究后得出下列结果:使用特定种类的环氧树脂组合作为环氧成份,使用特定种类的胺化合物作为交联剂
25 (crosslinking agent),构成薄膜型液晶显示元件用密封剂,来解决上述先有技术所存在的问题,实现本发明的目的。

即,发明人对给予高耐液晶性的环氧树脂和交联剂进行了各种研究得知,若使用双酚型环氧树脂作为环氧成份,再使用芳香族胺系交联剂和/或脂环族胺系交联剂,就能得到良好结果。其原因虽然尚不明确,

但可以考虑为双酚型环氧树脂分子内有若干芳香环,因此凝集力强,以及玻璃转移温度高,分子运动不活泼,因而液晶分子难以进入已硬化的环氧树脂,提高了耐液晶性。另外,还可以考虑为若使用芳香族胺系、脂环族胺系交联剂,这种作用更显著。

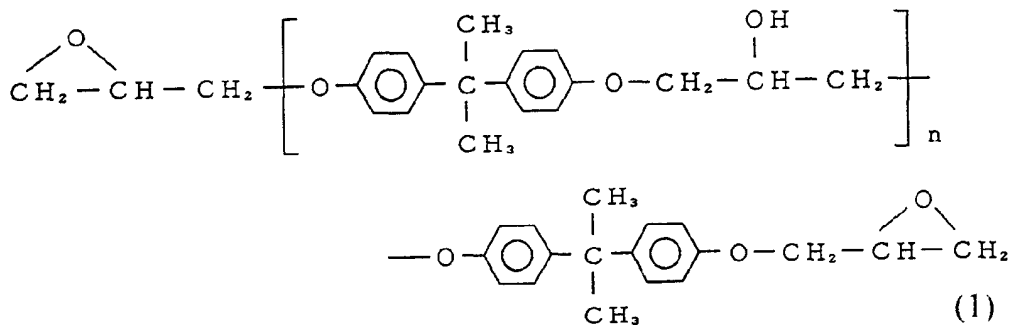
- 5 但是,在仅有双酚性环氧树脂与芳香族胺系交联剂和/或脂环族胺系交联剂组合中,硬化后密封剂固化,若有应力施加于基片上,则所谓界面剥离显著,剥离强度不能确保。

于是,为了提高剥离强度,经研究,通过将非双酚型环氧树脂混合到上述双酚型环氧树脂中,能得到耐液晶性和剥离强度俱佳的密封剂。

- 10 根据本发明提出的密封剂,包括环氧成份和交联剂,上述环氧成份由双酚型环氧树脂和非双酚型环氧树脂组成,上述交联剂由芳香族胺和/或脂环族胺组成。

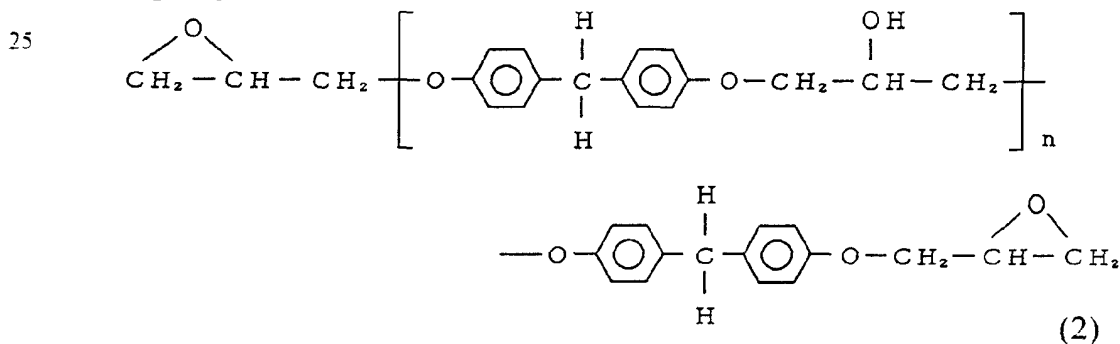
- 15 本发明对所使用的双酚型环氧树脂的种类并不作特别限定,可以列举例如下述通式(1)表示的双酚A型环氧树脂和通式(2)表示的双酚F型环氧树脂。

[化1]



其中, n是0或1。

[化2]



其中, n是0或1。

作为上述双酚A型环氧树脂的具体例可以列举例如埃比科特 (Epikote, 商品名) 环氧树脂828、834、1001、1004 (油化壳环氧树脂株式会社制), 埃比库伦 (Epiclon, 商品名) 环氧树脂850、860、4055 (大日本油墨化学工业株式会社制) 等。

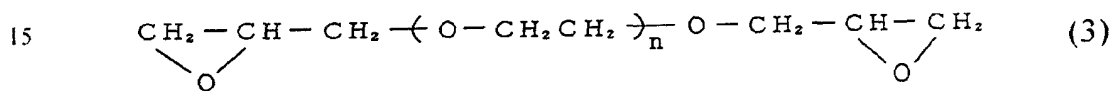
作为上述双酚F型环氧树脂的具体例可以列举例如埃比科特环氧树脂807 (油化壳环氧树脂株式会社制), 埃比库伦830 (大日本油墨化学工业株式会社制) 等。

作为上述非双酚型环氧树脂的具体例可以列举例如醇型环氧树脂、多硫化物变性环氧树脂、聚硅油变性环氧树脂等。

上述醇型环氧树脂是例如醇式OH与表氯醇反应而得的具有缩水甘油醚基的材料, 可以列举例如下述式 (3) - (6) 所表示。

聚乙二醇型

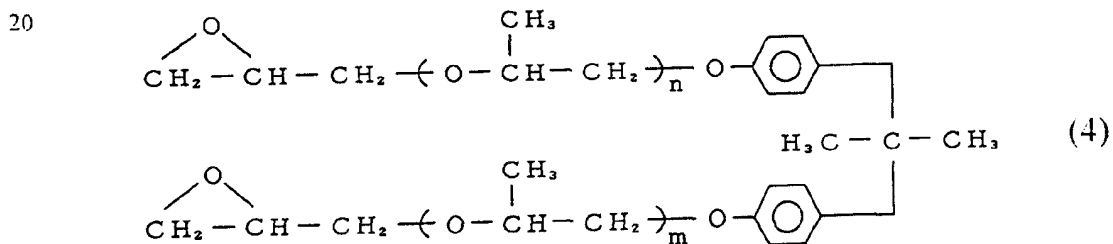
[化3]



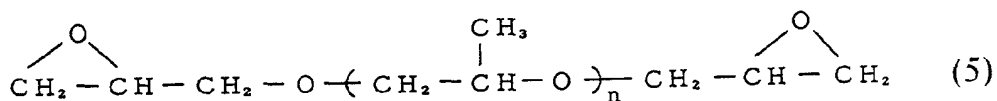
其中, $5 \leq n \leq 15$ 。

丙撑二醇型

[化4]



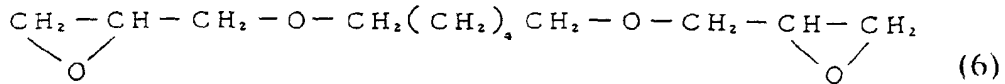
25 其中, $n + m = 3$ 。



其中, $n = 7$ 。

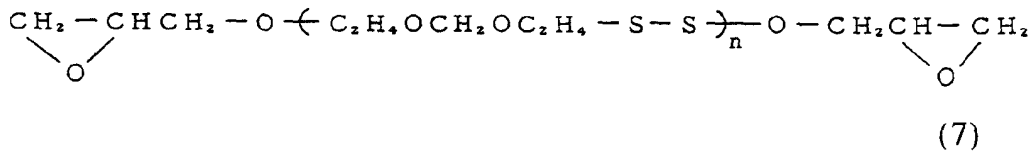
1,6-己二醇次缩水甘油醚型

[化5]



5 多硫化合物变性环氧树脂是分子结构内有-S-键、两末端有环氧基(缩水甘油基)的材料,可以列举例如下式(7)表示的多硫变性环氧树脂。

[化6]



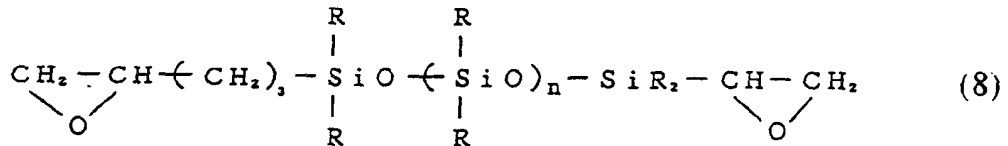
10

其中, $1 \leq n \leq 10$ 。

作为上述多硫变性环氧树脂可以列举例如 FLEP-10、FLEP-50、FLEP-60、FLEP-80 (商品名,东来聚硫橡胶株式会社制)。

15 作为聚硅油变性环氧树脂是分子结构内有 SiO 键、两末端有环氧基的材料,可以列举例如下式(8)表示的材料。

[化7]



20 其中,R表示甲基或苯基, $1 \leq n \leq 9$ 。

上述双酚型环氧树脂和非双酚型环氧树脂也可以分别包含二种或二种以上的环氧树脂。

25 作为本发明使用的芳香族胺,可以列举例如二氨基二苯甲烷(DDM)、间苯二胺、二氨基二苯砷、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二氨基苯基甲烷、二甲基乙基间苯二胺、DDM的环氧加合物等。

另外,作为本发明使用的脂环族胺,可以列举例如异佛尔酮二胺、降冰片烯二胺、环己二胺、二甲基二氨基二环己甲烷等。

为了缩短密封剂的硬化时间和/或降低硬化温度,还可以在本发明

的密封剂中添加交联触媒。作为添加上述交联触媒的例子,可以列举例如二氧化硅等无机固体酸、水杨酸等的有机酸等。

由于含有作为交联触媒的上述那样的酸,能在例如40℃以下低温进行硬化反应,实现硬化反应低温化。不含交联触媒场合,间苯二胺、二
5 氯二苯甲烷等的芳香族胺需要在60℃以上温度硬化,通过混入交联触媒,能在40℃进行硬化。这种场合,在40℃左右硬化后,再在120℃烘干,最初的硬化是一边对基片加压一边进行硬化,形成元件间隙,为了减轻基片变形、损伤等问题,最好在低温下进行,象本发明那样,能在40℃以下进行硬化是非常有利的。

10 另外,使用粉末二氧化硅作为交联触媒时,因其表面存在的质子(—OH基离解,成为H⁺)成为酸性触媒,如下所述,二氧化硅起着使密封剂增粘作用,因此,能兼有上述触媒作用和增粘作用。

为了适合丝网印刷,可以在本发明的密封剂中添加填充物。即,密封剂通常是通过丝网印刷法形成在基片上的,因此,密封剂粘度必须进行
15 调整,调整到30—50Pa·S左右,作为添加的填充物,可以列举例如氧化钛、二氧化硅、氧化铝、碳酸钙等。

上述填充物可以是单一种或若干种,添加在环氧成份、交联剂成份或该两种成份混合物中。用高速搅拌器、三辊磨碎机进行添加是合适的,关于填充物的添加量以相对环氧成份或交联剂成份100重量份添加
20 0—100重量份为宜。

为了提高粘接强度,可以在本发明的密封剂中添加硅烷偶合剂,作为硅烷偶合剂,可以列举例如γ—环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ—环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、γ—环氧丙氧基丙基甲基二氧基硅烷、β—(3,4—环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ—氨基丙基三甲氧基
25 硅烷、N—β(氨乙基)γ—氨基丙基三甲氧基硅烷等。相对环氧树脂100重量份,这些硅烷偶合剂的添加量为0.5—20重量份,最好是1—10重量份。

作为塑料薄膜基片的基材有聚碳酸酯薄膜、聚醚砜薄膜、聚砜薄膜等。但是,单独基材的气体隔绝性、耐溶剂性等诸特征不充分,所以,

在基材两面或单面形成气体隔绝层、保护膜等的无机或有机物的涂膜,再在其上形成ITO膜 (Indium Tin Oxide之略),基片总厚度约为0.1—0.3mm。

关于对本发明的密封剂的耐液晶性采用下述方法进行评价:

- 5 1. 使密封剂硬化。
2. 称量已硬化的密封剂。
3. 将该已硬化的密封剂在高温下浸入液晶中保存一段预定时间。
4. 测定液晶电阻率,以及称量保存后的密封剂,以确定密封剂保存后对保存前的重量比。

10 这种方法是在高温下将密封剂保存在液晶中,检测保存后的液晶固有电阻值及密封剂保存前后的重量比,得出液晶往密封剂的膨润度,通过这种方法,能评价密封剂的耐液晶性。根据这种评价法,耐液晶性差的密封剂在高温下保存后,液晶固有电阻低,液晶往密封剂浸透膨润,密封材重量增加。固有电阻值高者没有膨润倾向,具有这种性能的密封剂
15 可以判定为耐液晶性高。

本发明的使用树脂薄膜基片的液晶显示元件 (以下也简称为PF-LCD) 可以用例如下述方法进行制造。

准备两基片,至少一片由塑料薄膜基片构成,形成ITO电极,作为LCD的基片,用光刻法 (photolithography) 等公知方法形成电路图形。

20 基片面清洗后,用苯胺印刷法将聚酰胺、聚酰亚胺等的定向膜印刷成任意图形。以所设定温度烘干后,作摩擦处理,完成液晶定向处理。用超声波干洗除去摩擦处理垃圾后,在一或两基片上与电极端子对应的位置开设窗框 (略称为预切割工序)。

25 为了完全除去垃圾,进一步进行超声波清洗 (30—60KHz的超声波水清洗和1兆Hz附近频率的水清洗)。

在一基片上散布由塑料或无机物组成的球状粒子间隙材,它们决定元件间隙,在另一基片上用丝网印刷法印刷本发明的密封剂,调整两基片位置使它们叠合。将上述叠合的一对基片载置在气袋方式加压燃烧器中,在60℃以下温度进行烘烤。然后进行切断,以便将用密封材固定

的一对基片断开为一个个元件（一般采用在大面积基片上配置多个元件的多元件工艺方法）。进而在100℃以上高温烘烤上述被分割的各元件，提高密封材的交联反应。这时的烘烤是在元件收纳到箱体等夹具中处于不加压状态下进行的。

- 5 液晶以利用气压差的真空法注入。注入过剩液晶，元件间隙不完全均一，通过挤压，从注入口压出过剩液晶之后密封。此时的密封材料如使用紫外硬化型树脂在生产性方面好，但也可以使用环氧系的热硬化型树脂。

- 10 在前侧粘贴偏光板或带有位相差板的偏光板（TN型为偏光板，STN型为带位相差板的偏光板）。后侧粘贴带反射板的偏光板或带半透过板的偏光板，成为反射型或半透过型面板。

LCD组件还装有驱动电路及与驱动电路的连接器。

- 15 最近，移动电话、便携式电话、小型便携式无线寻呼机等轻量薄型信息终端机大量出现，这些制品要求的是液晶材料特性为占空比（duty ratio）1/16—1/64、低电压、高速响应的STN型液晶显示元件（LCD）。

- 20 根据对液晶显示元件（LCD）的要求特性（例如占空比、驱动电压、响应速度）调整材料种类、配比等，液晶材料成为10种左右的混合物，若对液晶要求低电压化和高速化，则液晶材料变得敏感，易受周边材料影响。即，若使用液晶的阈值电压（ V_{th} ）为1.5V以下，液晶的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 为10以上的材料，特别易受周边材料影响，产生随着液晶电阻率降低而引起消耗电流增加、以及定向性劣化等问题。

因此，在使用特别易受周边材料影响的低电压液晶材料的PF-LCD中，本发明能提供特别有效、具有其它密封材料系不能达到的可靠性的新型密封材料。

- 25 按照本发明，能极大地提高耐液晶性，特别是能提供高温下具有可靠性的密封剂，例如，即使进行85℃放置试验，不管液晶种类如何，液晶的电阻率变化小。

按照本发明，能提高硬化物的可挠性、对基片的粘接性。

按照本发明，在40℃以下低温度状态下实现硬化反应，实现低温化。

按照本发明,通过使用表面存在质子的二氧化硅,能同时起增粘作用和触媒作用。

按照本发明,使用本发明密封剂的液晶显示元件可靠性特别好,在高温放置试验中,85℃状态下能实现500小时以上。即,能提供液晶消耗电流变化率小、密封剂附近无定向不良、液晶响应性无变化的高可靠性液晶显示元件。

另外,与可挠塑料薄膜基片对应的硬化物具有高剥离强度。其结果,在制作工序及可靠性试验中,密封部不会剥离,能实现高可靠性的密封粘接性。

下面说明本发明的实施例和比较例。

实施例1

用高速搅拌器及三辊粉碎机混合下述环氧成份,制作环氧主剂,另外,用高速搅拌器混合下述交联剂成份,制作交联剂。这样制得的环氧主剂27份与交联剂3份相配合,在60℃状态下经5小时,随后在120℃状态下经2小时硬化。将该硬化物约0.1g投入液晶(LODIC株式会社制,RDP-60429E059)1.2ml中,在85℃状态下保存四天,测定保存后的液晶的固有电阻(以下称为“电阻率”)以及保存前后的环氧硬化物的重量变化率(以下称为“膨润率”)。结果,电阻率为 $3.0 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$,膨润率为1.00(没有膨胀)。

主剂(环氧成份):

高纯度双酚A型环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 70重量份
醇型双官能环氧树脂

[三洋化成株式会社制, GLYCI-ALE BPP350] 30重量份
氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] 20重量份
无定形二氧化硅 [日本Aerosil株式会社制, R-805] 10重量份
硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] 7重量份

交联剂(交联剂成份):

芳香族胺型交联剂

(ACI日本社制, ANKAMINE Z) 100重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil株式会社制, R-805] 5重量份

另外, 密封剂的剥离强度用以下方法进行测定:

5 1. 准备带有ITO层的基片 (帝人株式会社制, AM7015C型 F-100-300)。

2. 通过腐蚀处理剥离上述ITO层。

3. 在基片的已腐蚀处理ITO层的表面上印刷密封剂。

4. 在上述基片上覆盖另一片已腐蚀处理ITO层的基片, 以便将密封剂夹在其中。

10 5. 在上述条件下使密封剂硬化。

6. 剥离该两基片, 剥离角度为90度, 测定其剥离强度。测得剥离强度为320gf/5mm, 这是足够的, 剥离发生在基片与密封剂的界面。

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封剂是上述密封剂, 液晶使用LODIC株式会社制的RDP-60429E059, 该液晶的 V_{th} 为1.38v, $\Delta \epsilon$ 为12.9, 密封剂的硬化条件为60°C 5小时+120°C 2小时。

所得面板用电流变化率进行评价, 作如下测定:

1. 试验前测定面板电流量 R_0 。

2. 面板在85°C 500小时放置后和60°C 90%RH500小时放置后两种状态下测定面板电流量 R 。

3. 计算电流变化率 (R/R_0)。

另外, 通过肉眼观察, 确定上述两种状态放置后是否发生密封剂周边液晶定向不良, 结果如表1所示。

表 1

	电流变化率 (R/R_0)	定向不良
85℃ 500小时放置后	1.5	无
60℃ 90% 500小时放置后	1.2	无

实施例2

除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合
5 进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂 (环氧成份) :

高纯度双酚A型环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 50重量份

醇型双官能环氧树脂

10 [三洋化成株式会社制, BPP350] 50重量份

氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] 20重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制, R-805] 8重量份

硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] 5重量份

交联剂 (交联剂成份) :

15 芳香族胺型交联剂

[ACI日本社制, ANKAMINE Z] 100重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制, R-805] 5重量份

主剂 / 交联剂 = 75 / 10

20 结果 液晶电阻率 $2.2 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$

膨润率 1.0

剥离强度 360g / 5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1 / 32占空

比的STN面板。使用的密封材是上述密封剂,液晶使用LODIC株式会社制的RDP-60429,该液晶的 V_{th} 为1.38v, $\Delta \epsilon$ 为12.9,密封材的硬化条件为60°C 5小时+120°C 2小时,所得结果如表2所示。

5

表 2

	电流变化率 (R/R_0)	定向不良
85°C 500小时放置后	1.7	无
60°C 90%500小时放置后	1.2	无

实施例3

除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

10

主剂 (环氧成份) :

高纯度双酚A型环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 90重量份

醇型双官能环氧树脂

[三洋化成株式会社制, BP300P] 10重量份

15

氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] 20重量份

氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制, Al_2O_3-C] 8重量份

硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] 3重量份

交联剂 (交联剂成份) :

芳香族胺型交联剂

20

[ACI日本社制, ANKAMINE Z] 100重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制, R-805] 5重量份

主剂/交联剂 = 90/15

结果	液晶电阻率	$2.6 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$
	膨润率	1.0
	剥离强度	370g/5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封材是上述密封剂,液晶使用LODIC株式会社制的RC4087。该液晶的 V_{th} 为1.38v, $\Delta \varepsilon$ 为12.4。密封材的硬化条件为60°C 5小时+120°C 2小时,所得结果如表3所示。

表 3

	电流变化率 (R/R_0)	定向不良
85°C 500小时放置后	1.8	无
60°C 90% 500小时放置后	1.3	无

10

实施例4

除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂 (环氧成份) :

15

高纯度双酚A型环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 90重量份

醇型双官能环氧树脂

[三洋化成株式会社制,PP300P] 10重量份

氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] 20重量份

20

氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制, Al_2O_3-C] 8重量份

硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] 4重量份

交联剂 (交联剂成份) :

芳香族胺型交联剂 [旭电化工业株式会社, EH-531] 100重量份
 无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制, R-805] 5重量份
 主剂/交联剂 = 100/50

5 结果 液晶电阻率 $1.9 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$
 膨润率 1.0
 剥离强度 310g/5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封材是上述主剂和交联剂,液晶使用LODIC株式会社制的RC4087。该液晶的 V_{th} 为1.38v, $\Delta \epsilon$ 为12.4。密封材的硬化条件为60°C 5小时+120°C 2小时,所得结果如表4所示。

表 4

	电流变化率 (R/R_0)	定向不良
85°C 500小时放置后	1.8	无
60°C 90% 500小时放置后	1.3	无

实施例5

15 除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂 (环氧成份) :

高纯度双酚A型环氧树脂

20 [油化壳环氧树脂株式会社制, 埃比科特YL-980] 90重量份

醇型三官能环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制, HM-505P] 10重量份

氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] 20重量份

氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制, Al₂O₃-C] 8重量份

硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] 2重量份

交联剂 (交联剂成份) :

芳香族胺型交联剂

5 [ACI日本社制, ANKAMINE Z] 100重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制, R805] 5重量份

主剂/交联剂 = 90/13

结果 液晶电阻率 $1.7 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$

膨润率 1.1

10 剥离强度 390g/5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封材是上述主剂和交联剂,液晶使用LODIC株式会社制的RC4087,该液晶的V_{th}为1.38v, Δε为12.4。密封材的硬化条件为60°C 5小时+120°C 2小时,所得结果如表5所示。

15

表 5

	电流变化率 (R/R ₀)	定向不良
85°C 500小时放置后	1.9	无
60°C 90% 500小时放置后	1.5	无

实施例6

20 除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂 (环氧成份) :

高纯度双酚A型环氧树脂

- [油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 50重量份
多硫化合物变性环氧树脂
- [东来聚硫橡胶株式会社制, FLEP-50] 50重量份
- 氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] 40重量份
- 5 氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制, Al₂O₃-C] 10重量份
- 硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] 5重量份
- 交联剂 (交联剂成份):
- 芳香族胺型交联剂 [ACI日本社制, ANKAMINE Z] 100重量份
- 无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制, R805] 5重量份
- 10 主剂/交联剂 = 86/10
- 结果: 液晶电阻率 $2.0 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$, 膨润率 1.1,
剥离强度410g/5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/64占空比的STN面板。使用的密封材是上述主剂和交联剂,液晶使用LODIC株式会社制的RC4087,该液晶的V_{th}为1.38v, Δε为12.4。密封材的硬化条件为60℃5小时+120℃2小时,所得结果如表6所示。

15

表 6

	电流变化率 (R/R ₀)	定向不良
85℃ 500小时放置后	1.7	无
60℃ 90% 500小时放置后	1.2	无

20 实施例7

除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂（环氧成份）：

高纯度双酚A型环氧树脂

	[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980]	90重量份
	醇型双官能环氧树脂[三洋化成株式会社制, BPP350]	10重量份
5	氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25]	20重量份
	氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制, Al ₂ O ₃ -C]	8重量份
	硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403]	5重量份

交联剂（交联剂成份）：

	脂环族胺交联剂 [油化壳环氧树脂株式会社制]	100重量份
10	无定形二氧化硅 [日本Aerosil株式会社制, R805]	10重量份

主剂/交联剂 = 46/10

结果 液晶电阻率 $1.5 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$

膨润率 1.1

剥离强度 300g/5mm

15 接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封材是上述主剂和交联剂,液晶使用LODIC株式会社制的RDP-60429,该液晶的V_{th}为1.38v, Δε为12.9。密封材的硬化条件为60℃5小时+120℃2小时,所得结果如表7所示。

20

表 7

	电流变化率 (R/R ₀)	定向不良
85℃ 500小时放置后	1.8	无
60℃ 90%500小时放置后	1.1	无

实施例8

除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂 (环氧成份) :

5 高纯度双酚A型环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 50重量份

多硫化合物变性环氧树脂

[东来聚硫橡胶株式会社制, FLEP-50] 50重量份

氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] 40重量份

10 氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制, Al₂O₃-C] 10重量份

硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] 5重量份

交联剂 (交联剂成份) :

脂环族胺交联剂 [油化壳环氧树脂株式会社制] 100重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil株式会社制, R805] 10重量份

15 主剂/交联剂 = 50/10

结果: 液晶电阻率 $1.6 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$. 膨润率 1.0 .

剥离强度 420g/5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封材是上述主剂和交联剂,液晶使用LODIC株式会社制的RDP-60429E059。该液晶的V_{th}为1.38v, Δε为12.9。密封材的硬化条件为60℃5小时+120℃2小时,所得结果如表8所示。

表 8

	电流变化率 (R/R ₀)	密封周边定向不良
85℃500小时放置后	1.6	无
60℃90%500小时放置后	1.0	无

比较例1

除将实施例1的交联剂改变为下述聚酰胺型胺、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂 (环氧成份) :

5 高纯度双酚A型环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 70重量份

醇型双官能环氧树脂[三洋化成株式会社制,BPP350] 30重量份

氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制,P-25] 20重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制,R-805] 10重量份

10 硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制,KBM403] 3重量份

交联剂 (交联剂成份) :

聚酰胺型胺 [富士化成株式会社制,296] 100重量份

主剂/交联剂 = 100/40

结果 液晶电阻率 $8.7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$

15 膨润率 1.8

剥离强度 360g/5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封材是上述主剂和交联剂,液晶使用LODIC株式会社制的RDP-60429。该液晶的 V_{th} 为1.38v, $\Delta \epsilon$ 为12.9。密封材的硬化条件为60°C 5小时+120°C 2小时,所得结果如表9所示。

表 9

	电流变化率 (R/R_0)	定向不良
85°C 500小时放置后	3.2	有
60°C 90%500小时放置后	3.2	有

比较例2

除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂(环氧成份):

5 高纯度双酚A型环氧树脂

[油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] 70重量份

醇型双官能环氧树脂[三洋化成株式会社制,BPP350] 30重量份

氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制,P-25] 20重量份

氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制,Al₂O₃-C] 10重量份

10 硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制,KBM403] 5重量份

交联剂(交联剂成份):

三官能硫赶 [淀化学株式会社,THIEC-BMPA] 100重量份

无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制,R805] 10重量份

主剂/交联剂 = 13/1

15 结果 液晶电阻率 $3.5 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$

膨润率 1.3

剥离强度 450g/5mm

接着采用与上述PF-LCD的制造方法相同的方法制作1/32占空比的STN面板。使用的密封材是上述主剂和交联剂,液晶使用LODIC株式会社制的RC4087。该液晶的V_{th}为1.38v,Δε为12.9。密封材的硬化条件为60℃5小时+120℃2小时,所得结果如表10所示。

表 10

	电流变化率 (R/R ₀)	定向不良
85℃ 500小时放置后	3.5	有
60℃ 90% 500小时放置后	2.0	无

比较例3

除将实施例1的环氧树脂改变为下述成份、主剂和交联剂的调合进行下述变更之外,其余与实施例1相同,进行评价。

主剂(环氧成份):

- 5 高纯度双酚A型环氧树脂
- | | |
|--|--------|
| [油化壳环氧树脂株式会社制,埃比科特YL-980] | 100重量份 |
| 氧化钛 [日本Aerosil 株式会社制, P-25] | 20重量份 |
| 氧化铝 [日本Aerosil 株式会社制, Al ₂ O ₃ -C] | 10重量份 |
| 硅烷偶合剂 [信越硅酮株式会社制, KBM403] | 5重量份 |

10 交联剂(交联剂成份):

芳香族胺型交联剂

- | | |
|---------------------------------|--------|
| [ACI日本社制, ANKAMINE Z] | 100重量份 |
| 无定形二氧化硅 [日本Aerosil 株式会社制, R805] | 5重量份 |

主剂/交联剂 = 56/10

- 15 结果
- | | |
|-------|---------------------------------------|
| 液晶电阻率 | $3.7 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ |
| 膨润率 | 1.0 |
| 剥离强度 | 80g/5mm |

因剥离强度小,在元件化工序中发生密封材剥离,未进行面板评价。