



(21)申請案號：098133235

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09K3/10 (2006.01)

C08G59/17 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

G02F1/1339 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/30 日本

2008-253612

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：水田康司 MIZUTA, YASUSHI (JP)；中村健一 NAKAMURA, KENICHI (JP)；村田達司 MURATA, TATSUJI (JP)；大塚裕明 OTSUKA, HIROAKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

(56)參考文獻：

US 2006/0009579A1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 0 頁

## (54)名稱

液晶密封劑、使用該密封劑的液晶顯示面板與其製造方法、以及液晶顯示裝置

LIQUID CRYSTAL SEALING AGENT, LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL USING THE SAME AND FABRICATING METHOD THEREOF, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

## (57)摘要

本發明之目的在於提供一種提高液晶顯示面板的顯示可靠性、且硬化物的交聯密度高、硬化性優異的液晶密封劑。本發明的液晶密封劑含有脂肪族環氧樹脂  $\alpha$ ，該脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  在 1 分子內具有 1 個以上的羥基、合計 3 個以上的環氧基及(甲基)丙烯酸基，且上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量為  $0.3 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ 。

This invention provides a liquid crystal sealing agent improving a display reliability of a liquid display panel and having high cross-linking density of a hardener as well as excellent hardening property. The liquid crystal sealing agent of this invention includes an aliphatic epoxy resin  $\alpha$ , wherein the aliphatic epoxy resin  $\alpha$  includes one or more hydroxyl groups in a molecule, a total of epoxy group and (meth)acrylic group are three or more, and a weight average molecular weight of the aliphatic epoxy resin  $\alpha$  is  $0.3 \times 10^3$  to  $1.0 \times 10^3$ .

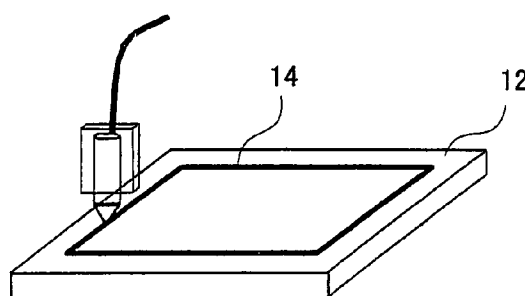
12、18 . . . 基板

14 . . . 密封圖案

16 . . . 液晶

20 . . . 積層體

圖 1 a



# 發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98133235  
 ※申請日：98.9.30  
 ※IPC 分類：C09K 3/10 (2006.01)  
 C08G 59/17 (2006.01)  
 C08L 63/00 (2006.01)  
 G02F 1/1339 (2006.01)

## 一、發明名稱：

液晶密封劑、使用該密封劑的液晶顯示面板與其製造方法、以及液晶顯示裝置

LIQUID CRYSTAL SEALING AGENT, LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL USING THE SAME AND FABRICATING METHOD THEREOF, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

## 二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種提高液晶顯示面板的顯示可靠性、且硬化物的交聯密度高、硬化性優異的液晶密封劑。本發明的液晶密封劑含有脂肪族環氧樹脂  $\alpha$ ，該脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  在 1 分子內具有 1 個以上的羥基、合計 3 個以上的環氧基及(甲基)丙烯酸基，且上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量為  $0.3 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ 。

### 三、英文發明摘要：

This invention provides a liquid crystal sealing agent improving a display reliability of a liquid display panel and having high cross-linking density of a hardener as well as excellent hardening property. The liquid crystal sealing agent of this invention includes an aliphatic epoxy resin  $\alpha$ , wherein the aliphatic epoxy resin  $\alpha$  includes one or more hydroxyl groups in a molecule, a total of epoxy group and (meth)acrylic group are three or more, and a weight average molecular weight of the aliphatic epoxy resin  $\alpha$  is  $0.3 \times 10^3$  to  $1.0 \times 10^3$ .

**四、指定代表圖：**

(一) 本案之指定代表圖：圖 1a~圖 1d

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

12、18：基板

14：密封圖案

16：液晶

20：積層體

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種液晶密封劑、使用該液晶密封劑的液晶顯示面板與其製造方法、以及液晶顯示裝置。

### 【先前技術】

近年來，作為行動電話或個人電腦(personal computer)等各種電子機器的圖像顯示面板，由於液晶顯示面板具有輕量且高精細等優點而被廣泛採用。液晶顯示面板具有：在表面設置了電極的兩張透明基板；及夾持於該兩張透明基板之間，且其周圍由液晶密封劑密封的液晶材料（以下僅稱為「液晶」）。

液晶密封劑雖然其使用量較少，但由於與液晶直接接觸，因而對液晶顯示面板之可靠性的影響較大。因此，為了實現液晶顯示面板的高畫質化，目前對液晶密封劑要求高度且多樣的特性。

於先前，液晶顯示面板主要利用液晶注入法進行製造。液晶注入法是一般包含如下步驟的方法：1) 於一透明基板上塗佈液晶密封劑，形成用以填充液晶之框的步驟；2) 對該基板實施預硬化（pre-cure）處理而使液晶密封劑乾燥後，貼合另一透明基板的步驟；3) 藉由加熱壓縮而使貼合的兩張基板接著，獲得液晶注入用單元（cell）的步驟；及 4) 向液晶注入用單元中注入適量的液晶後，將液晶注入口密封而獲得液晶顯示面板的步驟。

另一方面，最近以來作為可提高生產性的液晶顯示面

板的製造方法，正研究液晶滴下法。液晶滴下法是包含下述步驟的方法：1) 在一透明基板上塗佈液晶密封劑，形成用以填充液晶之框的步驟；2) 在液晶密封劑未硬化的狀態下，在上述框內滴下少量液晶的步驟；3) 在高真空下使一透明基板與另一透明基板重疊的步驟；及 4) 使液晶密封劑硬化而獲得液晶顯示面板的步驟。通常，在液晶滴下法的 3) 及 4) 的步驟中，對具有光硬化性與熱硬化性的液晶密封劑照射紫外線等光，使液晶密封劑暫時硬化後，進行加熱而使其主硬化。

另外，近年來對液晶顯示面板要求具有較高的顯示可靠性，具體而言要求即使在高溫高濕條件下顯示亦無變化。作為用以獲得較高顯示可靠性的液晶密封劑，提出了以環氧樹脂為主體的熱硬化性樹脂。

作為液晶注入法用液晶密封劑或液晶滴下法用液晶密封劑，提出了液狀環氧樹脂（例如日本專利特開平 10-273644 號公報及日本專利第 3955038 號）。在該些文獻中，認為液狀環氧樹脂較好的是雙酚 A 型液狀環氧樹脂及雙酚 F 型液狀環氧樹脂。然而，該些液狀環氧樹脂即使在常溫下亦有於液晶中的溶解性，因而導致液晶顯示面板的顯示特性降低。

作為於液晶中的溶解性較低的液晶密封劑，提出了使熔點小於等於 140°C 的結晶性環氧樹脂與丙烯酸反應而獲得的(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂（例如日本專利特開 2005-018022 號公報）。該(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂具有

較高的結晶性，因而可認為難以溶解於液晶中。又，亦提出了包含(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂與具有羥基的液狀環氧樹脂的液晶滴下法用液晶密封劑（例如日本專利特開 2005-232370 號公報）。

另外，近年來液晶顯示面板的生產量不斷增加，因而亦要求液晶密封劑的硬化時間縮短化。為了縮短液晶密封劑的硬化時間，而提出了將硬化觸媒最佳化的各種提案。提出了包含三苯酚（trisphenol）型環氧樹脂、與在 2 位具有苯基且熔點大於等於 170°C 的咪唑系硬化促進劑的液晶注入法用液晶密封劑（例如日本專利特開 2004-123909 號公報）。

日本專利特開 2005-018022 號公報的(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂在室溫附近難以溶解於液晶中，但在高溫高濕條件下易於溶解於液晶中。因此，日本專利特開 2005-018022 號公報的液晶密封劑存在使液晶顯示面板的顯示特性降低的現象。日本專利特開 2004-123909 號公報的液晶密封劑雖然具有較先前的液晶密封劑更高的硬化速度，但尚未達到充分之水準。日本專利特開 2005-232370 號公報的液晶密封劑的硬化物的交聯密度較低，耐熱性較低。

#### 【發明內容】

即，需要一種於液晶顯示面板中使用時，即使在高溫高濕條件下亦不會使顯示特性變化（以下亦稱為「顯示可靠性優異」）、且可以短時間硬化的液晶注入方式用或液晶

滴下方式用的液晶密封劑。本發明是鑒於上述事實而成者，目的在於提供一種提高液晶顯示面板的顯示可靠性、且硬化物的交聯密度高、硬化性優異的液晶密封劑。

本發明的第 1 發明是關於以下的液晶密封劑及其硬化物。

[1]一種液晶密封劑，其包含脂肪族環氧樹脂  $\alpha$ ，該脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  在 1 分子內具有 1 個以上的羥基、合計 3 個以上的環氧基及(甲基)丙烯酸基，且上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量為  $0.3 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ 。

[2]如[1]所述之液晶密封劑，其中上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的芳香環當量大於等於 400 g/eq。

[3]如[1]或[2]所述之液晶密封劑，其中上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的羥基當量為 100 g/eq $\sim$ 300 g/eq，且環氧當量為 50 g/eq $\sim$ 150 g/eq。

[4]一種液晶密封劑，其含有包含脂肪族環氧樹脂  $\alpha 1$  及脂肪族環氧樹脂  $\alpha 2$  的任一種或兩種的脂肪族環氧樹脂  $\alpha$ ，脂肪族環氧樹脂  $\alpha 1$  是使 1 莫耳的  $n$  元 ( $n$  表示 4 以上的整數) 的多元醇化合物、與大於等於 3 莫耳且小於等於  $(n-1)$  莫耳的環氧化化合物反應而獲得，上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha 2$  是使上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha 1$  與(甲基)丙烯酸反應而獲得，且含有環氧基與(甲基)丙烯酸基這兩種基，並且上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量為  $0.3 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ 。

[5]如[4]所述之液晶密封劑，其中上述脂肪族環氧樹脂



$\alpha$  的芳香環當量大於等於 400 g/eq。

[6]如[1]至[5]中任一項所述之液晶密封劑，其更含有潛伏性硬化劑與填料 (filler)。

[7]如[1]至[6]中任一項所述之液晶密封劑，其中上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  是含有環氧基與(甲基)丙烯酸基這兩種基的脂肪族環氧樹脂  $\alpha 2$ 。

[8]如[1]至[7]中任一項所述之液晶密封劑，其更含有丙烯酸系樹脂與光自由基聚合起始劑。

[9]如[1]至[8]中任一項所述之液晶密封劑，其中相對於液晶密封劑，上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的合計量為 5 重量百分比~65 重量百分比。

[10]如[1]至[9]中任一項所述之液晶密封劑，其更含有芳香族環氧樹脂  $\beta$ 。

[11]如[10]所述之液晶密封劑，其中上述芳香族環氧樹脂  $\beta$  的軟化點大於等於 50°C。

[12]如[10]或[11]所述之液晶密封劑，其中相對於上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的合計量，上述芳香族環氧樹脂  $\beta$  的含量為 5 重量百分比~40 重量百分比。

[13]一種硬化物，其是將如[1]至[12]中任一項所述之液晶密封劑硬化而成。

本發明的第 2 發明是關於以下的液晶顯示面板的製造方法。

[14]一種液晶顯示面板的製造方法，其包含：第 1 步驟，在第 1 基板上形成如[1]至[12]中任一項所述之液晶密

封劑的密封圖案；第 2 步驟，在上述密封圖案未硬化的狀態下，向上述第 1 基板的由上述密封圖案所包圍的區域、或與由上述密封圖案所包圍的區域對向的第 2 基板的區域中滴下液晶；第 3 步驟，使上述第 1 基板與上述第 2 基板經由上述密封圖案而重疊；及第 4 步驟，使上述密封圖案熱硬化或者使上述密封圖案熱硬化及光硬化。

[15]一種液晶顯示面板的製造方法，其包含：第 1 步驟，在第 1 基板上形成如[1]至[12]中任一項所述之液晶密封劑的密封圖案；第 2 步驟，使上述第 1 基板與第 2 基板經由上述密封圖案而重疊；第 3 步驟，使上述密封圖案熱硬化，獲得具有用以注入液晶的注入口的液晶注入用單元（cell）；第 4 步驟，經由上述注入口而將液晶注入至上述液晶注入用單元中；及第 5 步驟，將上述注入口密封。

本發明的第 3 發明是關於以下的液晶顯示面板及液晶顯示裝置。

[16]一種液晶顯示面板，其包含：顯示基板，與上述顯示基板成對的對向基板，介在於上述顯示基板與上述對向基板之間的框狀的密封部材，填充於上述顯示基板與上述對向基板之間的由上述密封部材所包圍的空間的液晶層；且上述密封部材是如[13]所述之硬化物。

[17]一種液晶顯示裝置，其包含如[16]所述之液晶顯示面板。

#### [發明效果]

本發明可提供一種提高液晶顯示面板的顯示可靠性、

且硬化物的交聯密度較高、硬化性優異的液晶密封劑。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並調配所附圖式作詳細說明如下。

### 【實施方式】

#### 1. 液晶密封劑

本發明的液晶密封劑包含 (A-1) 環氧樹脂  $\alpha$  (脂肪族環氧樹脂  $\alpha$ )，視需要的 (A-4) 潛伏性硬化劑、(B) 填料、(C) 丙烯酸系樹脂及 (D) 光自由基聚合起始劑等。

#### (A) 環氧樹脂

##### (A-1) 環氧樹脂 $\alpha$

環氧樹脂  $\alpha$  是脂肪族環氧樹脂，在 1 分子內具有 1 個以上的羥基、合計 3 個以上的環氧基及(甲基)丙烯酸基。

本發明中的脂肪族環氧樹脂是指在分子內不含芳香環、或者分子內實質上不含芳香環的環氧樹脂。一般而言，脂肪族環氧樹脂的主鏈結構不具有芳香族環氧樹脂那樣的剛性結構，因而具有柔軟性。具有柔軟性的液晶密封劑易於吸收內部應力等，即使在存在溫度變化的環境下亦具有良好的接著性及密封性。因此，較好的是環氧樹脂  $\alpha$  在分子內不含芳香環，但亦可在可維持環氧樹脂的柔軟性的範圍內在分子內具有芳香環。將亦可在可維持環氧樹脂的柔軟性的範圍內在分子內具有芳香環之情形稱為分子內實質上不含芳香環。

環氧樹脂  $\alpha$  的芳香環當量較好的是大於等於 400 g/eq，更好的是無限大。若環氧樹脂  $\alpha$  的芳香環當量未滿

400 g/eq，則無法對液晶密封劑的硬化物賦予柔軟性，導致接著強度降低。環氧樹脂的芳香環當量可藉由環氧樹脂的分子量除以 1 分子的環氧樹脂  $\alpha$  中所含有的芳香環數而求得。環氧樹脂  $\alpha$  含有縮合環時，對縮合環中所含有的芳香環數進行計數。例如，縮合環為源自萘 (naphthalene) 的結構時，源自萘的結構的芳香環數為 2。縮合環為源自蒽 (anthracene) 的結構時，源自蒽的結構的芳香環數為 3。

此種環氧樹脂  $\alpha$  的硬化物的彈性模數低於後述的芳香族環氧樹脂  $\beta$  的硬化物的彈性模數。因此，含有環氧樹脂  $\alpha$  的本發明的液晶密封劑的硬化物具有柔軟性，可使在液晶顯示面板上所產生的內部應力降低。其結果本發明的液晶密封劑的硬化物即使在存在溫度變化的環境下亦具有穩定的接著性及密封性。

環氧樹脂  $\alpha$  的使用 E 型黏度計在 25°C、2.5 rpm 下所測定的黏度較好的是 2 Pa·s~300 Pa·s。其原因在於易於均勻地塗佈液晶密封劑。環氧樹脂  $\alpha$  的黏度可藉由環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量等加以控制。於本發明中，「~」包含其兩端的數值。

環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量較好的是  $0.3 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ 。其原因在於，易於將液晶密封劑的黏度控制在上述範圍內。環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量，例如可藉由場解吸質譜法 (field desorption mass spectrometry, FD-MS) 等質量分析進行測定。

存在液晶密封劑溶解於液晶中，使液晶顯示面板的顯

示特性降低之現象。並且存在脂肪族環氧樹脂的硬化物的耐熱性低於芳香族環氧樹脂的硬化物之傾向。因此，於本發明中，向環氧樹脂  $\alpha$  中導入羥基等極性基，以降低於液晶中的溶解性。另外，向環氧樹脂  $\alpha$  中導入較多之環氧基及(甲基)丙烯酸基，以提高硬化速度及硬化物的交聯密度。

如上所述，環氧樹脂  $\alpha$  具有選自以羥基、硫醇基及羧基所構成的族群中的極性基。其原因在於可提高環氧樹脂  $\alpha$  的分子的極性，降低於液晶中的溶解性。就硬化物的交聯密度較高、操作容易等方面而言，較好的是環氧樹脂  $\alpha$  在分子內具有羥基。

羥基可提高環氧樹脂  $\alpha$  的極性，使於液晶中的溶解性降低。又，羥基產生氫鍵，因而易於使環氧樹脂  $\alpha$  的分子彼此之間鄰接而反應。因此，可認為羥基亦可提高環氧樹脂  $\alpha$  的硬化物的交聯密度。

環氧樹脂  $\alpha$  的羥基當量較好的是 100 g/eq $\sim$ 300 g/eq。其原因在於分子量並不過於增大，可將環氧樹脂  $\alpha$  親水化。環氧樹脂  $\alpha$  的羥基當量可藉由如下方式加以測定：使環氧樹脂  $\alpha$  溶解於包含乙酸酐的吡啶中，使環氧樹脂  $\alpha$  的羥基與乙酸酐反應後，利用氫氧化鉀 (KOH) 滴定所生成的乙酸。

先前欲向雙酚型環氧樹脂等芳香族環氧樹脂中導入羥基時，使環氧基聚合而開環，由此生成羥基。然而，芳香族環氧樹脂自身的分子量較大，因而所獲得的環氧樹脂的分子量亦較大。含有分子量較大的環氧樹脂的液晶密封劑

的黏度高，作業性降低。

相對於此，脂肪族環氧樹脂的分子量小於芳香族環氧樹脂的分子量。因此，藉由在脂肪族環氧樹脂的主骨架上導入羥基，可獲得分子量較小的親水化環氧樹脂。一般而言，分子量較小的脂肪族環氧樹脂易溶解於液晶中。然而，在主骨架上導入了羥基的脂肪族環氧樹脂為親水性，因而使於液晶中的溶解性降低。即，含有在主骨架上導入了羥基的環氧樹脂  $\alpha$  的液晶密封劑可使液晶顯示面板的顯示可靠性與作業性的平衡 (balance) 優異。

如上述所示，環氧樹脂  $\alpha$  具有合計 3 個以上的環氧基及(甲基)丙烯酸基。因此，含有環氧樹脂  $\alpha$  的液晶密封劑的硬化物的交聯密度高，硬化性優異。另外，本發明的液晶密封劑的硬化物具有較高的交聯密度，因而儘管實質上是脂肪族環氧樹脂的硬化物，但耐熱性亦優異。

環氧樹脂  $\alpha$  的 1 分子中所含有的環氧基與(甲基)丙烯酸基的總數較好的是 3~6。1 分子中所含有的環氧基與(甲基)丙烯酸基的總數未滿 3 的環氧樹脂  $\alpha$  由於硬化物的交聯密度低，因而導致硬化物的耐熱性降低。另一方面，存在若環氧樹脂  $\alpha$  的 1 分子中所含有的環氧基與(甲基)丙烯酸基的總數過多，則環氧樹脂  $\alpha$  的保存穩定性降低之現象。

環氧樹脂  $\alpha$  中所含有的(甲基)丙烯酸基數可根據用途來決定。例如，在要求熱硬化性的液晶注入方式用液晶密封劑中，可使用於分子中不含(甲基)丙烯酸基的環氧樹脂  $\alpha 1$ 。在要求熱硬化性與光硬化性的液晶滴下方式用液晶密

封劑中，可使用於分子中含有 1 個以上的(甲基)丙烯酸基的環氧樹脂  $\alpha 2$ 。

環氧樹脂  $\alpha 1$  中所含有的環氧基較好的是 3~6。與上述同樣地存在下述現象：若環氧基數過少，則環氧樹脂  $\alpha 1$  的硬化物的交聯密度低；若環氧基數過多，則環氧樹脂  $\alpha 1$  的保存穩定性降低。

環氧樹脂  $\alpha 1$  的 1 分子中所含有的環氧基數可藉由環氧樹脂  $\alpha 1$  的分子量與環氧當量來求得。例如，環氧樹脂  $\alpha 1$  的分子量為 300，環氧當量為 100 g/eq 時，環氧樹脂  $\alpha 1$  的 1 分子中所含有的環氧基數求得為  $300/100=3$ 。所求得的環氧基數為小數時，小數點以後四捨五入。例如，環氧樹脂  $\alpha 1$  的分子量為 320、環氧當量為 109 g/eq 時，環氧樹脂  $\alpha 1$  的 1 分子中所含有的環氧基數為  $320/109=2.9=3$ 。

環氧樹脂  $\alpha 1$  的環氧當量較好的是 50 g/eq~150 g/eq。環氧樹脂  $\alpha 1$  的環氧當量可藉由如下方式來測定：使環氧樹脂  $\alpha 1$  溶解於鹽酸二噁烷溶液中後，對由環氧基所消耗的鹽酸量加以滴定。

環氧樹脂  $\alpha 1$  可利用任意方法而獲得。環氧樹脂  $\alpha 1$  可藉由使 1 莫耳的  $n$  元脂肪族多元醇化合物、與大於等於 3 莫耳且小於等於  $(n-1)$  莫耳的環氧化化合物在鹼存在下反應而獲得。 $n$  為大於等於 4 的整數。

$n$  元 ( $n$  為大於等於 4 的整數) 的脂肪族多元醇化合物之例包含：木糖醇 (xylitol)、山梨糖醇 (sorbitol)、季戊

四醇 (pentaerythritol)、甘露醇 (mannitol)、雙甘油、聚甘油 (polyglycerol) 等。環氧化化合物之例包括表氯醇 (epichlorohydrin) 等。

環氧樹脂  $\alpha 1$  亦可藉由利用過酸將具有不飽和雙鍵的脂肪族多元醇化合物環氧化而獲得。又，環氧樹脂  $\alpha 1$  亦可藉由使氫化雙酚 A 型環氧樹脂等氫化雙酚與表氯醇在鹼存在下反應而獲得。

環氧樹脂  $\alpha 2$  ((甲基)丙烯酸改質環氧樹脂) 在 1 分子中具有環氧基與(甲基)丙烯酸基。因此，環氧樹脂  $\alpha 2$  可提高環氧樹脂與丙烯酸系樹脂的相容性。其結果可獲得玻璃轉移溫度 (Tg) 較高、接著性優異的硬化物。

環氧樹脂  $\alpha 2$  中所含有的(甲基)丙烯酸基數為 1 個以上即可。較多含有(甲基)丙烯酸基的環氧樹脂  $\alpha 2$  的光硬化性高，與丙烯酸系樹脂等的親和性高。較多含有環氧基的環氧樹脂  $\alpha 2$  的熱硬化性高，與環氧樹脂  $\alpha 1$  等的親和性高。

環氧樹脂  $\alpha 2$  可使上述環氧樹脂  $\alpha 1$  與(甲基)丙烯酸反應而獲得。較好的是以(甲基)丙烯酸並非與環氧樹脂  $\alpha 1$  中所含的羥基，而是優先與環氧基反應之方式來調整反應條件。例如，較好的是使環氧樹脂  $\alpha 1$  與(甲基)丙烯酸在三級胺存在下且較低溫下 (30°C ~ 100°C) 反應。其原因在於優先引起環氧樹脂  $\alpha 1$  中所含的環氧基與(甲基)丙烯酸中所含的羧基的反應。較好的是藉由分子蒸餾法、清洗法等將環氧樹脂  $\alpha 1$  高純度化。



## (A-2) 芳香族環氧樹脂 $\beta$

本發明的液晶密封劑亦可含有芳香族環氧樹脂  $\beta$ 。

芳香族環氧樹脂  $\beta$  之例包括：藉由芳香族二醇類或利用乙二醇 (ethylene glycol)、丙二醇 (propylene glycol)、烷二醇 (alkylene glycol) 等將該些改質的芳香族二醇類、與表氯醇 (epichlorohydrin) 反應而獲得的芳香族多元縮水甘油醚化合物；藉由多酚 (polyphenol) 類與表氯醇反應而獲得的酚醛 (novolac) 型多元縮水甘油醚化合物；藉由二甲苯苯酚樹脂與表氯醇反應而獲得的縮水甘油醚化合物等。

芳香族二醇類之例包括：雙酚 A、雙酚 S、雙酚 F、雙酚 AD 等。例如，藉由雙酚 A 與表氯醇反應而獲得的芳香族多元縮水甘油醚化合物是雙酚 A 型環氧樹脂。

多酚類之例包括：由苯酚與甲醛 (formaldehyde) 所衍生的酚醛樹脂、由甲酚 (cresol) 與甲醛所衍生的酚醛樹脂、聚烯基苯酚 (polyalkenyl phenol) 或其共聚物 (copolymer) 等。

對於芳香族環氧樹脂  $\beta$ ，其中較好的是甲酚酚醛清漆 (cresol novolac) 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆 (phenol novolac) 型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、三苯酚甲烷型環氧樹脂、三苯酚乙烷型環氧樹脂、三苯酚型環氧樹脂、二環戊二烯 (dicyclopentadiene) 型環氧樹脂、二苯醚 (diphenyl ether) 型環氧樹脂、聯苯 (biphenyl) 型環氧樹脂等。該些化合物可使用一種、亦

可將兩種以上組合使用。

芳香族環氧樹脂  $\beta$  的利用環球法測得的軟化點大於等於  $40^{\circ}\text{C}$ ，較好的是大於等於  $50^{\circ}\text{C}$ 。若芳香族環氧樹脂  $\beta$  的軟化點在上述範圍內，則芳香族環氧樹脂  $\beta$  於液晶中的溶解性及擴散性較低，所獲得的液晶顯示面板的顯示特性良好。軟化點大於等於  $50^{\circ}\text{C}$  的芳香族環氧樹脂  $\beta$  之例包括甲酚酚醛清漆型環氧樹脂及苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等。

芳香族環氧樹脂  $\beta$  的重量平均分子量較好的是  $0.1 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^4$ 。若芳香族環氧樹脂  $\beta$  的重量平均分子量在上述範圍內，則黏度不會過度增高，與環氧樹脂  $\alpha$  或後述的丙烯酸系樹脂等的相溶性良好，液晶密封劑的接著可靠性提高。更好的是芳香族環氧樹脂  $\beta$  的利用環球法測得的軟化點大於等於  $40^{\circ}\text{C}$ 、且重量平均分子量為  $0.1 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^4$ 。

芳香族環氧樹脂  $\beta$  的重量平均分子量，例如可藉由凝膠滲透色譜法 (Gel Permeation Chromatography, GPC)，以聚苯乙烯 (polystyrene) 為基準進行測定。較好的是藉由分子蒸餾法等對芳香族環氧樹脂  $\beta$  進行高純度化處理。

### (A-3) 其他環氧樹脂

本發明的液晶密封劑亦可視需要含有其他環氧樹脂。其他環氧樹脂包括(甲基)丙烯酸改質芳香族環氧樹脂。(甲基)丙烯酸改質芳香族環氧樹脂是在 1 分子內具有環氧基與(甲基)丙烯基的芳香族環氧樹脂。

(甲基)丙烯酸改質芳香族環氧樹脂之例包括如下之樹

脂：藉由芳香族環氧樹脂與(甲基)丙烯酸或甲基丙烯酸苯酯 (phenyl methacrylate) 在例如鹼性觸媒下進行反應而獲得的樹脂。成為原料的芳香族環氧樹脂可以是雙酚型環氧樹脂及酚醛型環氧樹脂等公知的芳香族環氧樹脂。

將雙酚 A 型環氧樹脂及雙酚 F 型環氧樹脂等在分子內具有 2 個環氧基的二官能性環氧樹脂作為原料時，較好的是以環氧基數與(甲基)丙烯酸基數大致成為 1:1 之比率之方式使二官能性環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應。

#### (A-4) 潛伏性硬化劑

本發明的液晶密封劑亦可含有潛伏性硬化劑。所謂潛伏性硬化劑是指即使與環氧樹脂混合，在通常之保存狀態（室溫、可見光線下等）下亦不會使環氧樹脂硬化，但若賦予熱或光則使環氧樹脂硬化的硬化劑。含有潛伏性硬化劑的液晶密封劑的保存穩定性優異、且熱硬化性優異。潛伏性硬化劑可使用公知者，較好的是熔點或利用環球法（日本鑄造技術協會（Japanese Association of Casting Technology, JACT）試驗法：RS-2）測得的軟化點溫度大於等於 100°C 者。其原因在於可提高液晶密封劑的黏度穩定性。

潛伏性硬化劑的較好例包括：有機酸二醯肼化合物、咪唑、咪唑之衍生物、二氰基二醯胺（dicyandiamide）及芳香族胺等。該些化合物可單獨使用、亦可將多種組合使用。

較好的是以潛伏性硬化劑的活性氫當量相對於環氧樹

脂整體的環氧當量的比成為 0.8~1.2 之方式添加潛伏性硬化劑。其原因在於可提高環氧樹脂的硬化物的交聯密度。

如上所述，含有潛伏性硬化劑的液晶密封劑可成為單成分硬化性樹脂組成物。單成分硬化性樹脂組成物在其使用時，無需進一步混合硬化劑，因而作業性優異。

### (B) 填料

本發明的液晶密封劑亦可進一步含有填料。所謂填料是指以控制液晶密封劑的黏度、提高硬化物的強度、控制線膨脹係數等為目的而添加的填充劑。含有填料的液晶密封劑的硬化物即使在溫度或濕度變化較大的環境下亦易於維持接著性（接著可靠性提高）。

填料若為通常於電子材料領域中使用的填料，則並無限制。填料可為無機填料，亦可為有機填料。

無機填料之例包括：碳酸鈣（calcium carbonate）、碳酸鎂（magnesium carbonate）、硫酸鋇（barium sulfate）、硫酸鎂、矽酸鋁（aluminum silicate）、矽酸鋯（zirconium silicate）、氧化鐵、氧化鈦、氧化鋁（alumina）、氧化鋅、二氧化矽、鈦酸鉀、高嶺土（kaolin）、滑石（talc）、玻璃珠（glass beads）、絹雲母（sericite）活性白土、膨潤土（bentonite）、氮化鋁、氮化矽等無機填料。

有機填料亦可為利用環球法（JACT 試驗法：RS-2）所測的軟化點溫度超過 120°C 的聚合物粒子。此種有機填料之例包括：聚苯乙烯、及苯乙烯與可與其共聚合的單體（monomer）共聚合而獲得的共聚物、聚酯微粒子、聚胺

基甲酸酯微粒子、橡膠微粒子等。其中，就可降低液晶密封劑的線膨脹係數、可良好地保持液晶密封劑的形狀而言，較好的是無機填料，特別好的是二氧化矽、滑石等。

填料的形狀並無特別限制，可為球狀、板狀、針狀等固定形狀，亦可為非固定形狀。較好的是填料的平均一次粒子徑小於等於  $1.5 \mu\text{m}$ ，且其比表面積為  $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

填料的平均一次粒子徑可利用 JIS Z8825-1 中記載的雷射繞射法進行測定。填料的比表面積測定可藉由 JIS Z8830 中記載的 BET 法進行測定。

相對於 (A-1) 環氧樹脂  $\alpha$ 、(A-2) 芳香族環氧樹脂  $\beta$ 、(A-4) 潛伏性硬化劑及 (C) 丙烯酸系樹脂的合計 (以下亦稱為「樹脂單元 (unit)」) 100 重量份，填料的含量較好的是 1 重量份  $\sim$  50 重量份，更好的是 10 重量份  $\sim$  30 重量份。

#### (C) 丙烯酸系樹脂

本發明的液晶密封劑亦可含有丙烯酸系樹脂。丙烯酸系樹脂是指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯或者其寡聚物。

丙烯酸系樹脂之例包括：聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇等的二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯的二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

在 1 莫耳的新戊二醇 (neopentyl glycol) 上加成 4 莫耳以上的環氧乙烷 (ethyleneoxide) 或環氧丙烷而獲得的

二醇的二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

在 1 莫耳的雙酚 A 上加成 2 莫耳的環氧乙烷或環氧丙烷而獲得的二醇的二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

在 1 莫耳的三羥甲基丙烷 (trimethylolpropane) 上加成 3 莫耳以上的環氧乙烷或環氧丙烷而獲得的三醇的二或三丙烯酸酯及/或二或三甲基丙烯酸酯；

在 1 莫耳的雙酚 A 上加成 4 莫耳以上的環氧乙烷或環氧丙烷而獲得的二醇的二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯；

三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯、或其寡聚物；

季戊四醇三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯、或其寡聚物；

二季戊四醇的聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；

三(丙烯醯氧基乙基)異氰尿酸酯；

己內酯改質三(丙烯醯氧基乙基)異氰尿酸酯；

己內酯改質三(甲基丙烯醯氧基乙基)異氰尿酸酯；

烷基改質二季戊四醇的聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；

己內酯改質二季戊四醇的聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；

羥基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

己內酯改質羥基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

環氧乙烷改質磷酸丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

環氧乙烷改質烷基化磷酸丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；

新戊二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇的低聚丙烯酸酯及/或低聚甲基丙烯酸酯等。

丙烯酸系樹脂之例亦包括：使環氧樹脂中所含的所有環氧基與(甲基)丙烯酸反應而獲得的樹脂。作為原料的環氧樹脂之例包括：甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、三苯酚甲烷型環氧樹脂、三苯酚乙烷型環氧樹脂、三苯酚型環氧樹脂、二苯醚型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂等。

#### (D) 光自由基聚合起始劑

本發明的液晶密封劑亦可含有光自由基聚合起始劑。若液晶密封劑含有光自由基聚合起始劑，則於製造液晶面板時，可藉由光硬化而使液晶密封劑暫時硬化，因而作業性優異。

作為光自由基聚合起始劑，可使用公知的光自由基聚合起始劑。光自由基聚合起始劑之例包括：安息香系化合物、苯乙酮 (acetophenone) 類、二苯甲酮 (benzophenone) 類、噻噸酮 (thioxanthone) 類、 $\alpha$ -醯基肟酯類、苯甲醯甲酸酯 (phenylglyoxylate) 類、苯偶醯 (benzil) 類、偶氮

系化合物、二苯硫醚 (diphenylsulfide) 系化合物、醯基膦氧化物系化合物、有機色素系化合物、酞菁鐵系、安息香類、安息香醚類、蔥醌類等。

#### (E) 環氧改質粒子

本發明的液晶密封劑亦可含有環氧改質粒子。環氧改質粒子是指用環氧樹脂改質過的熱塑性樹脂粒子。環氧改質粒子特別好的是包含於液晶注入方式用液晶密封劑中。其原因在於環氧改質粒子可緩和由於熱硬化時的加熱而產生於液晶密封劑之硬化物中的收縮應力。

環氧改質粒子可藉由使含有環氧基與雙鍵基的樹脂與可自由基聚合的單體懸濁聚合 (Suspension Polymerisation) 而獲得。含有環氧基與雙鍵基的樹脂之例包括：使雙酚 F 型環氧樹脂與(甲基)丙烯酸在三級胺之存在下反應而獲得的樹脂。可自由基聚合的單體之例包括：丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯及二乙烯基苯 (divinylbenzene) 等。

環氧改質粒子的平均粒徑通常較好的是  $0.05 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ ，更好的是  $0.07 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  的範圍。其原因在於液晶單元的填充液晶的空間的間隙 (gap) 大多小於等於  $5 \mu\text{m}$ 。較好的是相對於樹脂單元 100 重量份，環氧改質粒子的添加量為 1 重量份  $\sim$  30 重量份。

#### (F) 其他添加劑

本發明的液晶密封劑亦可視需要含有各種添加劑。添加劑之例包括：熱自由基聚合起始劑、矽烷偶合劑等偶合劑、離子捕捉劑 (ion trapping agent)、離子交換劑、均化



劑 (leveling agent)、顏料、染料、增塑劑 (plasticizer)、消泡劑等。為了調整液晶單元的填充液晶的空間的間隙，亦可調配間隔物 (spacer) 等。

僅利用加熱進行硬化的液晶密封劑較好的是含有熱自由基聚合起始劑。其原因在於液晶密封劑即使含有具有(甲基)丙烯酸基的環氧樹脂  $\alpha 2$ ，亦可僅藉由加熱進行硬化。

本發明的液晶密封劑亦可任意含有選自以 (A-1) 環氧樹脂  $\alpha$ 、根據用途進一步的 (A-2) 芳香族環氧樹脂  $\beta$ 、(A-3) 其他環氧樹脂、(A-4) 潛伏性硬化劑、(B) 填料、(C) 丙烯酸系樹脂及 (D) 光自由基聚合起始劑所構成的族群中的 1 種以上的化合物。

在液晶密封劑中，環氧樹脂  $\alpha$  的合計量較好的是 5 重量百分比~65 重量百分比，更好的是 5 重量百分比~30 重量百分比。

液晶注入法中所使用的液晶密封劑較好的是含有 (A-1) 環氧樹脂  $\alpha 1$  與 (A-4) 潛伏性硬化劑。其原因在於液晶注入法中，多數情況僅藉由加熱來使液晶密封劑硬化。

液晶滴下法中所使用的液晶密封劑較好的是含有 (A-1) 環氧樹脂  $\alpha 2$ 、(A-4) 潛伏性硬化劑、(C) 丙烯酸系樹脂及 (D) 光自由基聚合起始劑，更好的是更含有 (A-1) 環氧樹脂  $\alpha 1$ 。其原因在於不僅可實施液晶密封劑的熱硬化，且可實施 (短時間硬化) 光硬化。

在液晶滴下法用液晶密封劑的樹脂單元中，(A-1) 環

氧樹脂  $\alpha$  2 的含量較好的是小於等於 60 重量百分比，更好的是小於等於 25 重量百分比，進一步較好的是小於等於 15 重量百分比。在樹脂單元中，(C) 丙烯酸系樹脂的含量較好的是小於等於 20 重量百分比，更好的是小於等於 15 重量百分比。液晶滴下法用液晶密封劑含有 (A-3) (甲基) 丙烯酸改質芳香族環氧樹脂時，在樹脂單元中其含量亦較好的是小於等於 15 重量百分比。

相對於樹脂單元 100 重量份，光自由基聚合起始劑的含量較好的是 0.3 重量份～5.0 重量份。藉由將光自由基聚合起始劑的含量設為大於等於 0.3 重量份，可提高利用光照射之液晶密封劑的硬化物的交聯密度。藉由將光自由基聚合起始劑的含量設為小於等於 5.0 重量份，從而使將液晶密封劑塗佈於基板上時的液晶密封劑的保存穩定性變良好。

本發明的液晶密封劑無論是液晶注入法用或液晶滴下法用，較好的是進一步含有 (A-2) 芳香族環氧樹脂  $\beta$ 。其原因在於可提高液晶密封劑的耐熱性。在樹脂單元中，芳香族環氧樹脂  $\beta$  的含量較好的是小於等於 15 重量百分比。並且，相對於環氧樹脂  $\alpha$  的合計量，芳香族環氧樹脂  $\beta$  的含量較好的是 5 重量百分比～40 重量百分比，更好的是 5 重量百分比～30 重量百分比。

本發明的液晶密封劑的使用 E 型黏度計在 25°C、2.5 rpm 下所測定的黏度較好的是 30 Pa·s～350 Pa·s。其原因在於可均勻地塗佈液晶密封劑，作業性良好。液晶密封

劑的黏度可藉由環氧樹脂  $\alpha$  及芳香族環氧樹脂  $\beta$  的重量平均分子量、含量等加以控制。例如，若降低芳香族環氧樹脂  $\beta$  相對於環氧樹脂  $\alpha$  的質量比，則可降低液晶密封劑的黏度。

本發明的液晶密封劑可在不損及發明效果的範圍內任意地製造。本發明的液晶密封劑可藉由將 (A-1) 環氧樹脂  $\alpha$  與上述各成分 (A-2) ~ (F) 中的必需成分加以混合而製備。

各成分的混合方法之例包括：使用了雙腕式攪拌機、輥混練機、雙軸擠出機、球磨混練機、行星式攪拌機等公知混練機的混合方法。混練溫度較好的是 25°C ~ 35°C。其原因在於不會使液晶密封劑凝膠化，可均勻地進行混練。對所獲得的混合物視需要實施利用了過濾器 (filter) 的過濾處理或真空消泡處理後，密封填充於玻璃瓶或塑膠容器中。

## 2. 液晶顯示面板與其製造方法

本發明的液晶顯示面板包含：顯示基板，與顯示基板成對的對向基板，介在於顯示基板與對向基板之間的框狀密封部材，及填充於顯示基板與對向基板之間的由密封部材所包圍的空間中的液晶層。可將本發明的液晶密封劑的硬化物作為密封部材。

顯示基板及對向基板均為透明基板。透明基板的材質可為玻璃或者聚碳酸酯 (polycarbonate)、聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate)、聚醚砜及聚甲基丙烯酸

甲酯 (poly methyl methacrylate, PMMA) 等塑膠 (plastic)。

可在顯示基板或對向基板的表面上配置矩陣 (matrix) 狀的薄膜電晶體 (thin film transistor, TFT)、彩色濾光片 (color filter)、黑色矩陣 (black matrix) 等。在顯示基板或對向基板的表面上進一步形成配向膜。配向膜中含有公知的有機配向劑或無機配向劑等。

液晶顯示面板可使用本發明的液晶密封劑進行製造。液晶顯示面板的製造方法有液晶滴下法與液晶注入法。

利用液晶滴下法的液晶顯示面板的製造方法包含：

1) 第 1 步驟，在一基板上形成本發明的液晶密封劑的密封圖案；

2) 第 2 步驟，在密封圖案未硬化的狀態下，向上述基板的由密封圖案所包圍的區域、或與由該密封圖案所包圍的區域對向的另一基板的區域中滴下液晶；

3) 第 3 步驟，使一基板與另一基板經由密封圖案而重疊；及

4) 第 4 步驟，使密封圖案硬化。

2)之步驟中的密封圖案未硬化的狀態是指液晶密封劑的硬化反應未進行至凝膠化點的狀態。因此，於 2) 之步驟中，亦可對密封圖案實施光照射或加熱而使其半硬化。其原因在於經半硬化的液晶密封劑難以溶解於液晶中。一基板及另一基板分別為顯示基板或對向基板。

於 4) 之步驟中，亦可僅進行利用加熱的硬化，較好的是進行利用光照射的硬化 (暫時硬化) 後，進行利用加

熱的硬化（主硬化）。

光硬化時間亦取決於液晶密封劑的組成，例如為 10 分鐘左右。光照射能量為使環氧樹脂  $\alpha 2$  或丙烯酸系樹脂等進行硬化反應之程度的能量即可。光較好的是紫外線。熱硬化溫度亦取決於液晶密封劑的組成，例如為  $120^{\circ}\text{C}$ ，熱硬化時間為 2 小時左右。

圖 1a、圖 1b、圖 1c、圖 1d 是表示利用液晶滴下法的液晶顯示面板之製造方法之一例的圖。如圖 1a 所示，在基板 12 上形成本發明的液晶密封劑的密封圖案 14（1）之步驟）。接著，如圖 1b 所示，在密封圖案 14 未硬化的狀態下，向基板 12 的由密封圖案 14 所包圍的區域中滴下液晶 16（2）之步驟）。接著，如圖 1c 所示，使基板 12 與基板 18 經由密封圖案 14 重疊而獲得積層體 20。對該積層體 20 實施光照射，使密封圖案 14 光硬化（3）及 4）之步驟）。其後，如圖 1d 所示，加熱積層體 20，使密封圖案 14 進一步熱硬化（4）之步驟）。

於液晶滴下法中，未硬化的液晶密封劑與液晶的接觸時間較長，易產生液晶污染。對此，本發明的液晶密封劑於液晶中的溶解性低，因此難以污染液晶。因此，藉由使用了本發明的液晶密封劑的液晶滴下法而獲得的液晶顯示面板的顯示可靠性優異。

利用液晶注入法的液晶顯示面板的製造方法包含：

1) 第 1 步驟，在一基板上形成本發明的液晶密封劑的密封圖案；

2) 第 2 步驟，使一基板與另一基板經由密封圖案而重疊；

3) 第 3 步驟，使密封圖案熱硬化，獲得具有用以注入液晶的注入口的液晶注入用單元；

4) 第 4 步驟，經由注入口而將液晶注入至液晶注入用單元中；及

5) 第 5 步驟，將注入口密封。

在 1) ~ 3) 之步驟中，準備液晶注入用單元。首先，準備兩張透明基板（例如玻璃板）。接著，在一基板上用液晶密封劑形成密封圖案。在基板的形成了密封圖案的面上重疊另一基板後，使密封圖案硬化即可。此時，需要在液晶注入用單元的一部分上設置用以注入液晶的注入口。形成注入口的方法包括：描繪密封圖案時，在一部分設置開口部的方法；形成框狀的密封圖案後，去除所期望部位的密封圖案而設置開口部的方法等。

3) 之步驟中的熱硬化條件亦取決於液晶密封劑的組成，例如在 150°C 下為 2 小時~5 小時左右。

4) 之步驟按照下述公知方法進行即可：使 1) ~ 3) 之步驟中所獲得的液晶注入用單元的內部成為真空狀態，自液晶注入用單元的注入口吸入液晶。在 5) 之步驟中，亦可於將液晶密封劑封入至液晶注入用單元的注入口後，使其硬化。

圖 2a、圖 2b、圖 2c、圖 2d 是表示利用液晶注入法的液晶顯示面板之製造方法之一例的圖。於該圖中，對具有

與圖 1 相同功能的部材標註相同之符號。如圖 2a 所示，在基板 12 上形成本發明的液晶密封劑的密封圖案 14 (1) 之步驟)。如圖 2b 所示，使基板 12 與基板 18 經由密封圖案 14 而重疊後，使密封圖案 14 熱硬化。由此獲得具有注入口 22A 的液晶注入用單元 22 (2) 及 3) 之步驟)。如圖 2c 所示，經由注入口 22A 將液晶 16 注入至液晶注入用單元 22 中。如圖 2d 所示，將液晶密封劑等封入至注入口 22A 中而進行密封 (5) 之步驟)。

如上所述，在液晶注入法中，於準備液晶注入用單元時，使液晶密封劑熱硬化。因此，未硬化的液晶密封劑與液晶接觸的時間較短。然而，亦存在下述情形：即使液晶密封劑的硬化並不充分，亦可將液晶注入至液晶注入用單元中。即使在此種情形時，由於本發明的液晶密封劑於液晶中的溶解性低，因而難以污染液晶。其結果藉由使用了本發明的液晶密封劑的液晶注入法而獲得的液晶顯示面板的顯示可靠性亦優異。

並且，本發明的液晶密封劑的硬化物具有柔軟性，因而可使液晶顯示面板上所產生的內部應力降低，具有高密封性。因此，包含本發明的液晶密封劑的硬化物作為密封部材的液晶顯示面板在高溫高濕條件下的顯示可靠性亦優異。

[實例]

[合成例 1]

液狀環氧樹脂 A (環氧樹脂  $\alpha 1$ ) 的合成

使 0.1 mol 的木糖醇溶解於 100 ml 的二甲基亞砜 (dimethyl sulphoxide) 中。於該溶液中添加 0.4 mol 的顆粒狀的氫氧化鉀，一面攪拌一面在 25°C 下滴下 0.3 mol 的表氯醇。滴下結束後，進一步攪拌 12 小時使其反應。於反應結束後，於所獲得的反應液中添加 300 ml 的純水，以己烷萃取 5 次，回收萃取液。自萃取液中餾去己烷，藉由矽膠層析法 (silica gel chromatography) 進行純化，獲得 16.8 g 的透明液狀環氧樹脂 A。

藉由電解解離質量分析法 (FD-MS 法) 測定液狀環氧樹脂 A 的分子量，分子量為 320。並且使液狀環氧樹脂 A 的羥基當量溶解於含乙酸酐的吡啶溶液中，以水使其水解。水解後，用 KOH 滴定所生成的乙酸，藉此進行測定。液狀環氧樹脂 A 的羥基當量為 160 g/eq。進一步藉由鹽酸二噁烷法 (dioxane hydrochloride method) 來測定液狀環氧樹脂 A 的環氧當量。環氧當量為 109 g/eq。根據液狀環氧樹脂 A 的環氧當量與分子量，算出液狀環氧樹脂 A 的環氧基數為  $320/109 = \text{約 } 3$ 。

#### [合成例 2]

##### 液狀環氧樹脂 B (環氧樹脂 $\alpha 1$ ) 的合成

使 0.1 mol 的山梨糖醇溶解於 100 ml 的二甲基亞砜中。於該溶液中添加 0.4 mol 的顆粒狀的氫氧化鉀，一面攪拌一面在 25°C 下滴下 0.4 mol 的表氯醇。滴下結束後，進一步攪拌 12 小時使其反應。反應結束後，於所獲得的反應液中添加 300 ml 的純水，用己烷萃取 5 次，回收萃取液。



自萃取液中餾去己烷，藉由矽膠層析法加以純化，獲得 19.2 g 的透明液狀環氧樹脂 B。

與合成例 1 同樣地對所獲得的液狀環氧樹脂 B 的分子量、羥基當量及環氧當量進行測定。液狀環氧樹脂 B 的分子量為 406。液狀環氧樹脂 B 的羥基當量為 203 g/eq，環氧當量為 102 g/eq。根據液狀環氧樹脂 B 的環氧當量與分子量，算出液狀環氧樹脂 B 的環氧基數為  $406/102 = \text{約 } 4$ 。

#### [合成例 3]

##### 液狀環氧樹脂 C 的合成

使 0.1 mol 的季戊四醇溶解於 100 ml 的二甲基亞碸中。於該溶液中添加 0.4 mol 的顆粒狀的氫氧化鉀，一面攪拌一面在 25°C 下滴下 0.2 mol 的表氯醇。滴下結束後，進一步攪拌 12 小時而使其反應。反應結束後，於所獲得的反應液中添加 300 ml 的純水，用己烷萃取 5 次，回收萃取液。自萃取液中餾去己烷，藉由矽膠層析法加以純化，獲得 24.8 g 的透明液狀環氧樹脂 C。

與合成例 1 同樣地對所獲得的液狀環氧樹脂 C 的分子量、羥基當量及環氧當量進行測定。液狀環氧樹脂 C 的分子量為 248。液狀環氧樹脂 C 的羥基當量為 124 g/eq，環氧當量為 124 g/eq。根據液狀環氧樹脂 C 的環氧當量與分子量，算出液狀環氧樹脂 C 的環氧基數為  $248/124 = 2$ 。

#### [合成例 4]

##### 液狀環氧樹脂 D 的合成

於 0.1 mol 的 4 官能液狀環氧樹脂 (YH-434：東都化

成公司製造) 中添加 0.1 mol 的乙酸與 2 mmol 的三乙醇胺 (triethanolamine), 在 130°C 下加熱攪拌 6 小時, 獲得 48.2 g 的具有羥基的芳香族環氧樹脂 D。

與合成例 1 同樣地對所獲得的芳香族環氧樹脂 D 的分子量、羥基當量及環氧當量進行測定。芳香族環氧樹脂 D 的分子量為 482。芳香族環氧樹脂 D 的羥基當量為 482 g/eq, 環氧當量為 161 g/eq。根據芳香族環氧樹脂 D 的環氧當量與分子量, 算出芳香族環氧樹脂 D 的環氧基數為  $482/161 = \text{約 } 3$ 。

除上述化合物以外, 準備以下材料。

環氧樹脂 E: 脂肪族環氧單體、1,6-己二醇二縮水甘油醚 (Nagase chemteX 公司製造: EX-212L, 環氧當量為 135 g/eq)

環氧樹脂 F: 含羥基的環氧單體 (DIC 公司製造: EXA-7120)

環氧樹脂 G: 芳香族環氧單體、鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 (日本化藥公司製造: EOCN-1020-75, 環氧當量為 215 g/eq)

[合成例 5]

甲基丙烯酸改質環氧樹脂 A (環氧樹脂  $\alpha 2$ ) 的合成將合成例 1 中所獲得的 0.5 mol 的液狀環氧樹脂 A 與 0.5 mol 的甲基丙烯酸, 在 2 mmol 的三乙醇胺之存在下、在乾燥空氣起泡 (bubbling) 下、在 110°C 下加熱攪拌 6 小時, 獲得 203 g 的甲基丙烯酸改質環氧樹脂 A。

與合成例 1 同樣地對所獲得的甲基丙烯酸改質環氧樹脂 A 的分子量、羥基當量及環氧當量進行測定。甲基丙烯酸改質環氧樹脂 A 的分子量為 406，羥基當量為 135 g/eq，環氧當量為 203 g/eq。

[合成例 6]

甲基丙烯酸改質環氧樹脂 B (環氧樹脂  $\alpha 2$ ) 的合成  
將 0.5 mol 的雙酚 F 型環氧樹脂 (Epotohto YDF-8170C: 東都化成公司製造) 與 0.5 mol 的甲基丙烯酸，在 2 mmol 的三乙醇胺之存在下、在乾燥空氣下一面起泡一面在 110°C 下加熱攪拌 6 小時而使該些化合物反應。將該反應液用甲苯 (toluene) 稀釋後，用純水清洗 12 次，餾去甲苯，藉此獲得 146 g 的甲基丙烯酸改質環氧樹脂 B。

與合成例 1 同樣地對所獲得的甲基丙烯酸改質環氧樹脂 B 的分子量、羥基當量及環氧當量進行測定。甲基丙烯酸改質環氧樹脂 B 的分子量為 396，羥基當量為 396 g/eq，環氧當量為 396 g/eq。

將液狀環氧樹脂 A~G 及(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂 A~B 的特性示於表 1 中。

[表 1]

		主骨架	分子量	羥基當量 (g/eq)	環氧當量 (g/eq)	羥基 (個/分子)	環氧基 (個/分子)	(甲基)丙烯酸 (個/分子)
環氧樹脂 A	合成例 1	脂肪族	320	160	109	2	3	0
環氧樹脂 B	合成例 2	脂肪族	406	203	102	2	4	0
環氧樹脂 C	合成例 3	脂肪族	248	124	124	2	2	0
環氧樹脂 D	合成例 4	芳香族	482	482	161	1	3	0
環氧樹脂 E	市售品	脂肪族	270	-	135	0	2	0
環氧樹脂 F	市售品	芳香族	430	430	215	1	2	0
環氧樹脂 G	市售品	芳香族	-	-	215	0	3 以上	0
(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂 A	合成例 5	脂肪族	406	135	203	2	2	1
(甲基)丙烯酸改質環氧樹脂 B	合成例 6	芳香族	396	396	396	1	1	1

## [合成例 7]

## 環氧改質粒子的合成

使 0.625 mol 的雙酚 F 型環氧樹脂 (Epotohto YDF-8170C: 東都化成公司製造) 與 0.12 mol 的甲基丙烯酸, 在 8.2 mmol 的三乙醇胺之存在下, 於 50 ml 的甲苯中、在乾燥空氣下一面進行起泡, 一面使該些化合物在 110°C 下反應 5 小時。於該反應液中添加 0.16 mol 的丙烯酸丁酯、0.16 mol 的甲基丙烯酸縮水甘油酯、7.7 mmol 的二乙炔基苯、7 mmol 的偶氮雙甲基戊腈 (azobis methylvaleronitrile)、14 mmol 的偶氮雙異丁腈。使該反應液在 70°C 下聚合 3 小時, 進一步在 90°C 下聚合 1 小時, 獲得環氧改質粒子。

另外準備以下材料。

潛伏性硬化劑 A (環氧硬化劑 A): 1,3-雙(肼基羰乙基)-5-異丙基乙內醯脲 (AJINOMOTO 公司製造 Amicure VDH, 熔點 120°C)

潛伏性硬化劑 B (環氧硬化劑 B): 二甲苯苯酚酚醛清漆樹脂 (三井化學公司製造, MILEX XLC-LL, 熔點 120°C)

潛伏性硬化劑 C (環氧硬化劑 C): 2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物 (四國化成工業公司製造, Curezol 2PZ-OK)

丙烯酸系樹脂: 雙酚 A 型環氧樹脂改質二丙烯酸酯

填料: 球狀二氧化矽 (日本觸媒公司製造, SEAHOSTAR S-30)

光自由基產生劑：Irgacure 184 (Ciba Specialty Chemicals 公司製造)

偶合劑： $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製造 KBM-403)

溶劑：丙二醇二乙酸酯

#### [實例 1]

利用 DULTON 混合機將 75 重量份的液狀環氧樹脂 B、15 重量份的環氧樹脂 G、10 重量份的潛伏性硬化劑 A、2 重量份的潛伏性硬化劑 C、30 重量份的填料、10 重量份的環氧改質粒子、1 重量份的偶合劑及 8 重量份的溶劑加以混合後，使用三輥研磨機充分地混練而獲得漿液狀的液晶密封劑。

藉由以下方法，對液晶密封劑的 1) 黏度、2) 黏度穩定性、3) 耐洩漏性、4) 滴塗 (dispense) 塗佈性、5) 網版印刷塗佈性、6) 液晶顯示面板的顯示特性、7) 密封觀察及 8) 接著強度進行評價。並且對 9) 液晶密封劑的硬化物的玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 進行測定。將該些結果示於表 2 中。

#### 1) 黏度測定

液晶密封劑的黏度是使用 E 型旋轉型黏度計 (BROOKFIELD 公司製造:數位流變計(digital rheometer) 型號 DV-III ULTRA) 進行測定。具體而言，將液晶密封劑在 25°C 下放置 5 分鐘後，使用半徑 12 mm、角度 3° 的 CP-52 型錐-板型感測器 (cone plate sensor)，以轉速 2.5 rpm 進行

測定。實例 1 的糊狀液晶密封劑的利用 E 型黏度計在 25 °C 下、2.5 rpm 下測定的黏度為 50 Pa · s。

## 2) 黏度穩定性

稱量液晶密封劑以使滴塗用注射器內的液晶密封劑的質量成為 10 g，然後實施消泡處理。使用其中 2 g，藉由與 1) 同樣的方法來測定初始黏度 a。接著，對在 23°C、50%RH 下保存了一週後的液晶密封劑的黏度 b 進行再次測定。將一週後的黏度 b 相對於初始黏度 a 的上升率設為  $(b-a)/a$ 。黏度穩定性按照以下基準進行評價。

上述上升率小於等於 1.5 倍：優異（標號◎）

上述上升率超過 1.5 倍、且小於等於 2 倍：稍差（標號△）

上述上升率超過 2 倍：差（標號×）

## 3) 耐洩漏性

於上述漿液中進一步添加 5  $\mu\text{m}$  的球狀間隔物 1 重量份後，進行消泡處理，獲得含有間隔物的液晶密封劑。利用以下方法來測定該液晶密封劑的黏度穩定性。

將上述含有間隔物的液晶密封劑填充於滴塗用注射器中。接著，使用滴塗裝置（日立 Plant Technology 公司製造）在 360 mm×470 mm 的液晶顯示面板用玻璃基板（日本電氣硝子公司製造）上製作液晶密封劑的密封圖案（剖面積 3500  $\mu\text{m}^2$ ）50 個。在密封圖案的一部分上設置 35 mm×40 mm 見方的液晶注入口。描繪速度為 100 mm/s。

將該玻璃基板在 80°C 的烘箱（oven）中放置 10 分鐘

後，取出後與對向的玻璃基板重疊。使用信越 ENGINEERING 公司製造的真空熱壓裝置，將所貼合的兩張玻璃基板在 150°C 下熱壓 10 分鐘。藉此調整兩張玻璃基板間的單元間隙。其後將該兩張玻璃基板在烘箱內以 150°C 加熱 60 分鐘，使密封圖案硬化。

利用以下方法對所獲得的密封圖案的直線性（密封線（seal line）的直線性）進行評價。密封線的直線性是耐洩漏性的指標。

密封線的最大寬度與最小寬度的比率（%）=（密封線的最小寬度/密封線的最大寬度）×100

上述比率大於等於 95%：◎（優異）

上述比率大於等於 80%、未滿 95%：○（稍稍優異）

上述比率未滿 80%：×（差）

在密封圖案內進入氣泡時，由於耐洩漏性差而記為×。

#### 4) 滴塗塗佈性

於真空下，將 20 g 的上述 3) 中調製的液晶密封劑填充於滴塗用注射器中。接著，自滴塗用注射器的口徑為 0.35 mm 的針尖（needlepoint）噴出 1 g 的液晶密封劑後，在 23°C 下放置 1 天。接著，將滴塗用注射器設置於滴塗裝置（日立 Plant Technology 公司製造）上，在 360 mm×470 mm 的液晶顯示面板用玻璃基板（日本電氣硝子公司製造）上描繪 35 mm×40 mm 的密封圖案 50 個。將注射器的噴出壓力設為 0.3 MPa。密封圖案的剖面積為 3000  $\mu\text{m}^2$ ，將描繪速度設為 100 mm/s。觀察所獲得的密封圖案，以如下方式



進行評價。

完全沒有發生密封破裂及密封擦傷的密封圖案數量為 50 個：◎（優異）

完全沒有發生密封破裂及密封擦傷的密封圖案數量為 48 個～49 個：△（稍差）

完全沒有發生密封破裂及密封擦傷的密封圖案數量未滿 48 個：×（差）

#### 5) 網版印刷塗佈性

藉由使用網版印刷機（東海精機公司製造）塗佈上述 3) 中調製的液晶密封劑，在 360 mm×470 mm 的液晶顯示面板用玻璃基板（日本電氣硝子公司製造）上製作 35 mm×40 mm 的密封圖案 50 個。觀察印刷 80 次後的密封圖案，以如下方式進行評價。

完全沒有發生密封破裂、密封擦傷的密封圖案數量為 50 個：◎（優異）

完全沒有發生密封破裂、密封擦傷的密封圖案數量為 48 個～49 個：△（稍差）

完全沒有發生密封破裂、密封擦傷的密封圖案數量未滿 48 個：×（差）

#### 6) 液晶顯示面板的顯示特性

藉由分配器（dispenser）（SHOTMASTER：武藏高科技股份有限公司製造），於配置了透明電極及配向膜的 40 mm×45 mm 玻璃基板（EHC 公司製造，RT-DM88-PIN）上噴出上述 3) 中調製的液晶密封劑，描繪 35 mm×40 mm 的

四角形的密封圖案（剖面積  $3500 \mu\text{m}^2$ ）。在密封圖案的一部分上設置液晶注入口。

將該玻璃基板在  $80^\circ\text{C}$  的烘箱中放置 10 分鐘後取出，與對向的玻璃基板重疊。使用真空熱壓裝置（信越 ENGINEERING 公司製造）將所貼合的兩張玻璃基板在  $150^\circ\text{C}$  下熱壓 10 分鐘。藉此調整兩張玻璃基板間的單元間隙。其後將該兩張玻璃基板在烘箱內在  $150^\circ\text{C}$  下加熱 60 分鐘，使密封圖案硬化。藉此獲得液晶注入用單元。

經由液晶注入口，將液晶材料（MLC-11900-000：MERCK 公司製造）注入至液晶注入用單元中。其後將紫外線硬化樹脂封入至液晶注入口中。藉此獲得液晶顯示面板。

將該液晶顯示面板在  $70^\circ\text{C}$ 、95%RH 下放置 500 小時，以目視觀察放置前後之液晶顯示面板的密封部周邊的液晶所產生的色不均。接著，使用直流電源裝置，以 5 V 的施加電壓驅動該液晶顯示面板。此時，藉由液晶密封劑附近的液晶顯示功能是否自驅動初期正常地發揮功能來評價液晶顯示面板的顯示特性。評價基準如下所示。

直至密封時可發揮液晶顯示功能之情形：顯示特性良好（標號◎）

在密封時的附近未滿 0.3 mm 處發現顯示功能異常之情形：顯示特性差（標號△）

在密封時的附近超過 0.3 mm 處發現顯示功能異常之情形：顯示特性明顯較差（標號×）

### 7) 密封的觀察

利用網版將上述 3) 中調製的液晶密封劑塗佈於 25 mm×45 mm 之厚 0.7 mm 的無鹼玻璃基板上，獲得直徑為 1 mm 的圓狀密封圖案。

將該玻璃基板在 80°C 的烘箱中放置 10 分鐘後取出，與對向的無鹼玻璃基板重疊而進行固定。使用真空熱壓裝置（信越 ENGINEERING 公司製造），將所固定的兩張無鹼玻璃基板在 150°C 下熱壓 60 分鐘而進行貼合。將所貼合的兩張無鹼玻璃基板（以下稱為「試片」）在 25°C、濕度 50% 的恆溫槽中保管 24 小時。利用目視及光學顯微鏡觀察保管後的密封狀態。

以如下方式評價密封狀態。

利用目視觀察有流出及空隙：×（差）

利用目視觀察有少量的空隙或流出：△（稍差）

利用目視未觀察到空隙及流出，但利用光學顯微鏡觀察到有密封分離：○（良好）

利用目視未觀察到空隙及流出，另外利用光學顯微鏡觀察未觀察到密封分離：◎（優異）

### 8) 接著強度

使用拉伸試驗裝置（INTESCO 製造），對自上述 7) 的恆溫槽中取出的試片的平面拉伸強度（接著強度）進行測定。拉伸速度設為 2 mm/min。以如下方式評價接著強度。

接著強度大於等於 15 MPa：◎（優異）

接著強度大於等於 7 Mpa、且未滿 15 MPa：△（稍差）

接著強度未滿 7 MPa : × (差)

#### 9) 液晶密封劑的硬化物的玻璃轉移溫度

將液晶密封劑塗佈於支持體上後，使其加熱（硬化），製作厚度 100  $\mu\text{m}$  的膜（film）。藉由動黏彈性測定法（DMS），以 5°C/min 的升溫速度測定該膜的玻璃轉移溫度。於未測定玻璃轉移溫度之情形時，在表 2 中表示為「-」。

#### [實例 2~4]

除了設為表 2 所示的組成以外，與實例 1 同樣地獲得液晶密封劑。另外，與實例 1 同樣地進行液晶密封劑的評價。將該些結果示於表 2 中。

#### [實例 5]

利用 DULTON 混合機將 40 重量份的液狀環氧樹脂 B、10 重量份的環氧樹脂 G、5 重量份的潛伏性硬化劑 A、20 重量份的丙烯酸系樹脂、25 重量份的甲基丙烯酸改質環氧樹脂 B、1 重量份的光自由基產生劑、20 重量份的填料及 1 重量份的偶合劑加以混合後，使用三輥研磨機充分地混練，獲得漿液狀的液晶密封劑。利用與上述相同的方法來測定液晶密封劑的黏度。液晶密封劑的利用 E 型黏度計（2.5 rpm）測定的 25°C 下的黏度為 300 Pa·s。

另外，與上述同樣地對液晶密封劑的 2) 黏度穩定性、4) 滴塗塗佈性、5) 網版印刷塗佈性進行測定及評價。並且，以如下方式對液晶密封劑的 3) 耐洩漏性、6) 液晶顯示面板的顯示特性、7) 密封觀察及 8) 接著強度進行評價。

將該些結果示於表 2 中。

### 3) 耐液晶洩漏性 (耐洩漏性)

於液晶密封劑中進一步添加 5  $\mu\text{m}$  的球狀間隔物 1 重量份，進行消泡處理，獲得含有間隔物的液晶密封劑。於黃燈 (yellow lamp) 下，將該液晶密封劑填充於滴塗用注射器中。進一步使用滴塗裝置 (日立 Plant Technology 公司製造)，在 360 mm×470 mm 的液晶顯示面板用玻璃基板 (日本電氣硝子公司製造) 上製作 35 mm×40 mm 見方的四角形密封圖案 (剖面積為 3500  $\mu\text{m}^2$ ) 50 個。描繪速度設為 100 mm/s。在與上述相同的條件下，在 50 個密封圖案的各外周上進一步製作密封圖案，獲得兩重框的密封圖案。

使用滴塗裝置 (日立 Plant Technology 公司製造)，於玻璃基板的密封圖案的內側精密地滴下相當於所貼合後的面板內容量的液晶材料 (MLC-11900-000: MERCK 公司製造)。

使用真空貼合裝置 (信越 ENGINEERING 公司製造)，在 5 Pa 的減壓下將上述玻璃基板與對向的玻璃基板重疊。將所貼合的兩張玻璃基板在遮光箱內保持 3 分鐘後，照射 2000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  的紫外線而使其暫時硬化，接著在 120°C 下加熱 60 分鐘而使其硬化。

利用以下方法對所獲得的液晶顯示面板的密封圖案直線性 (密封線的直線性) 加以評價。密封線的直線性是耐洩漏性的指標。

密封線的最大寬度與最小寬度的比率 (%) = (密封線的最小寬度/密封線的最大寬度) × 100

上述比率大於等於 95% : ◎ (優異)

上述比率大於等於 80%、未滿 95% : ○ (稍稍優異)

上述比率未滿 80% : × (差)

在密封線內進入液晶之情形時，耐洩漏性差而記為×。

#### 6) 液晶顯示面板的顯示特性

使用分配器 (SHOTMASTER : 武藏高科技股份有限公司製造)，在附有透明電極及配向膜的 40 mm×45 mm 玻璃基板 (EHC 公司製造，RT-DM88-PIN) 上描繪液晶密封劑的 35 mm×40 mm 的四角形密封圖案 (剖面積 3500  $\mu\text{m}^2$ ) (主密封)。並且在該主密封的外周描繪與主密封相似形的密封圖案。接著，使用分配器在主密封的框內精密地滴下相當於貼合後的面板內容量的液晶材料 (MLC-11900-000 : MERCK 公司製造)。

於減壓下在該玻璃基板上貼合對向的玻璃基板後，開放大氣，在遮光箱內保持 3 分鐘。其後，對所貼合的玻璃基板照射 2000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  的紫外線。接著，將所貼合的玻璃基板在 120°C 下加熱 1 小時而使密封圖案硬化，獲得液晶顯示面板。

將該液晶顯示面板在 70°C、95%RH 下放置 500 小時，以目視觀察放置前後之密封部周邊的液晶中所產生的色不均。使用直流電源裝置，以 5 V 的施加電壓驅動該液晶顯示面板。根據此時的液晶密封劑附近的液晶顯示功能是否

自驅動初期正常地發揮功能，來評價液晶顯示面板的顯示特性。評價基準如下所示。

直至密封時可發揮液晶顯示功能之情形：顯示特性良好（標號◎）

在密封時的附近未滿 0.3 mm 處發現顯示功能異常之情形：顯示特性差（標號△）

在密封時的附近超過 0.3 mm 處發現顯示功能異常之情形：顯示特性明顯較差（標號×）

#### 7) 密封的觀察

利用網版，使用上述 3) 中調製的液晶密封劑在 25 mm x 45 mm 之厚 0.7 mm 的無鹼玻璃板上塗佈直徑為 1 mm 的圓狀密封圖案。接著，將成對的無鹼玻璃板重疊為十字而加以固定。對該重疊固定的兩張玻璃板照射紫外線 2000 mJ/cm<sup>2</sup> 後，在 120°C 下加熱 60 分鐘而加以貼合。將所貼合的兩張玻璃板（以下稱為「試片」）在 25°C、濕度 50% 的恆溫槽中保管 24 小時。利用目視及光學顯微鏡觀察保管後的密封狀態。

以如下方式評價密封狀態。

利用目視觀察有流出及空隙：×（差）

利用目視觀察有少量的空隙或流出：△（稍差）

利用目視未觀察到空隙及流出，但利用光學顯微鏡觀察到密封分離：○（良好）

利用目視未觀察到空隙及流出，且利用光學顯微鏡觀察未觀察到密封分離：◎（優異）

## 8) 接著強度

使用拉伸試驗裝置 (INTESCO 製造), 對自 7) 的恆溫槽中取出的試片的平面拉伸強度(接著強度)進行測定。拉伸速度設為 2 mm/min。以如下方式評價接著強度。

接著強度大於等於 15 MPa : ◎ (優異)

接著強度大於等於 7 Mpa、未滿 15 Mpa : △ (稍差)

接著強度未滿 7 MPa : × (差)

[實例 6~10]

除了設為表 2 所示的組成以外, 與實例 5 同樣地獲得液晶密封劑。另外, 與實例 5 同樣地進行液晶密封劑的評價。將該些結果示於表 2 中。

[比較例 1~6]

除了設為表 3 所示的組成以外, 與實例 1 同樣地獲得液晶密封劑。另外, 與實例 1 同樣地進行液晶密封劑的評價。將該些結果示於表 3 中。

[比較例 7~12]

除了設為表 3 所示的組成以外, 與實例 5 同樣地獲得液晶密封劑。另外, 與實例 5 同樣地進行液晶密封劑的評價。將該些結果示於表 3 中。





[表 3]

	骨架/OH/ 環氧基/丙烯酸	比較例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
環氧樹脂 A (重量份)	脂/2/3/0													
環氧樹脂 B (重量份)	脂/2/4/0													
環氧樹脂 C (重量份)	脂/2/2/0					75						40		
環氧樹脂 D (重量份)	芳/1/3/0													40
環氧樹脂 E (重量份)	脂/0/2/0	75		75					20	30				
環氧樹脂 F (重量份)	芳/1/2/0		65						20					
環氧樹脂 G (重量份)	芳/0/3 以上/0	15	25	15	25	15	15	10	10	15	10	10	10	10
潛伏性硬化劑 A (重量份)		10	10						5	5	5	5	5	5
潛伏性硬化劑 B (重量份)				10	10									
潛伏性硬化劑 C (重量份)		2	2	2	2	2	2							
丙烯酸樹脂 (重量份)														
改質環氧樹脂 A (重量份)	脂/2/2/1								20	20	20	20	20	20
改質環氧樹脂 B (重量份)	芳/1/1/1								25	25	45	25	25	25
光自由基起始劑 (重量份)									1	1	1	1	1	1
填料 (重量份)		30	30	30	30	30	30							
環氧改質粒子 (重量份)		10	10	10	10	10	10							
偶合劑 (重量份)		1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1
溶劑 (重量份)		8	20	4	15	8	8							
面版的製造方式		注入	注入	注入	注入	注入	注入	注入	滴下	滴下	滴下	滴下	滴下	滴下
黏度 (Pa·s)		40	55	45	60	50	55	300	320	270	280	270	280	280
黏度穩定性		◎	△	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
耐洩漏性		x	◎	x	◎	x	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
滴塗塗佈性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
網版印刷性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
顯示特性		x	△	x	△	△	x	x	x	x	△	△	△	x
密封觀察 (目視及光學顯微鏡)		△	◎	x	◎	△	◎	◎	△	◎	△	◎	△	◎
接著強度 (Mpa)		17	8	19	10	8	15	19	12	16	11	9	17	17
		◎	△	◎	△	△	◎	◎	△	◎	△	△	◎	◎

可知於實例 1~實例 10 中，液晶顯示面板的高溫高濕條件下的顯示特性均優異。

並且，根據實例 5 與實例 6、實例 9 與實例 10 的比較可看到如下傾向：若液晶密封劑中所含的環氧樹脂的 1 分子中所含的環氧基數多，則其硬化物的接著強度變強。可認為其原因在於環氧樹脂中所含的環氧基與玻璃基板表面的官能基反應而使接著性提高。

相對於此，比較例 1~比較例 12 中沒有顯示出液晶顯示面板的高溫高濕條件下的良好顯示特性。可知例如使用了含有環氧樹脂 C 的液晶密封劑的比較例 5 中，液晶顯示面板的高溫高濕條件下的顯示特性低。可認為其原因在於液晶密封劑的硬化物的耐洩漏性低。可知比較例 6 與比較例 12 中，液晶顯示面板的顯示特性低。可認為其原因在於比較例 6 與比較例 12 的液晶密封劑較多含有芳香族環氧樹脂 D，因而其硬化物的柔軟性降低，導致密封性降低。可知比較例 1、比較例 3、比較例 7 及比較例 8 中，液晶顯示面板的顯示特性及耐洩漏性低。可認為其原因在於比較例 1、比較例 3、比較例 7 及比較例 8 的液晶密封劑含有不含羥基的環氧樹脂 E 或環氧樹脂 G，從而易溶解於液晶中。

本申請案主張依據 2008 年 9 月 30 日申請的日本專利特願 2008-253612 的優先權。該申請案說明書及圖式中記載的內容全部引用於本申請案說明書中。

#### [產業上之可利用性]

本發明的液晶密封劑的硬化物的交聯密度高，硬化性

優異。並且，若將本發明的液晶密封劑的硬化物應用為密封部材（液晶密封部），則可提供一種不會出現密封部材變形或液晶向密封部材中洩漏，且顯示可靠性優異的液晶面板。因此，本發明的液晶密封劑適於製造液晶顯示面板。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1a、圖 1b、圖 1c 及圖 1d 是表示利用液晶滴下法的本發明之液晶顯示面板之製造方法之一例的圖。

圖 2a、圖 2b、圖 2c 及圖 2d 是表示利用液晶注入法的本發明之液晶顯示面板之製造方法之一例的圖。

#### 【主要元件符號說明】

12、18：基板

14：密封圖案

16：液晶

20：積層體

22：液晶注入用單元

22A：注入口

## 七、申請專利範圍：

1.一種液晶密封劑，其含有脂肪族環氧樹脂  $\alpha$ ，該脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  在 1 分子內具有 1 個以上的羥基、合計 3 個以上的環氧基及(甲基)丙烯酸基，且

上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量為  $0.3 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ ，羥基當量為 100 g/eq $\sim$ 300 g/eq，且環氧當量為 50 g/eq $\sim$ 150 g/eq，且芳香環當量大於等於 400 g/eq。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之液晶密封劑，其更含有潛伏性硬化劑與填料。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之液晶密封劑，其中上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  是含有環氧基與(甲基)丙烯酸基這兩種基的脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  2。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之液晶密封劑，其更含有丙烯酸系樹脂與光自由基聚合起始劑。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之液晶密封劑，其中相對於液晶密封劑，上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的合計量為 5 重量百分比 $\sim$ 65 重量百分比。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之液晶密封劑，其更含有芳香族環氧樹脂  $\beta$ 。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之液晶密封劑，其中上述芳香族環氧樹脂  $\beta$  的軟化點大於等於 50 $^{\circ}$ C。

8.如申請專利範圍第 6 項所述之液晶密封劑，其中相對於上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的合計量，上述芳香族環氧樹脂  $\beta$  的含量為 5 重量百分比 $\sim$ 40 重量百分比。

9. 一種液晶密封劑，其含有包含脂肪族環氧樹脂  $\alpha 1$  及脂肪族環氧樹脂  $\alpha 2$  的任一種或兩種的脂肪族環氧樹脂  $\alpha$ ，

上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha 1$  是使 1 莫耳的  $n$  元 ( $n$  表示 4 以上的整數) 的多元醇化合物、與大於等於 3 莫耳且小於等於  $(n-1)$  莫耳的環氧化化合物反應而獲得，

上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha 2$  是使上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha 1$  與(甲基)丙烯酸反應而獲得，且含有環氧基與(甲基)丙烯酸基這兩種基，並且

上述脂肪族環氧樹脂  $\alpha$  的重量平均分子量為  $0.3 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^3$ ，且芳香環當量大於等於 400 g/eq。

10. 一種硬化物，其是將如申請專利範圍第 1 項所述之液晶密封劑硬化而成。

11. 一種液晶顯示面板的製造方法，其包含：

第 1 步驟，在第 1 基板上形成如申請專利範圍第 1 項所述之液晶密封劑的密封圖案；

第 2 步驟，在上述密封圖案未硬化的狀態下，向上述第 1 基板的由上述密封圖案所包圍的區域、或與由上述密封圖案所包圍的區域對向的第 2 基板的區域中滴下液晶；

第 3 步驟，使上述第 1 基板與上述第 2 基板經由上述密封圖案而重疊；及

第 4 步驟，使上述密封圖案熱硬化。

12. 一種液晶顯示面板的製造方法，其包含：

第 1 步驟，在第 1 基板上形成如申請專利範圍第 4 項

所述之液晶密封劑的密封圖案；

第 2 步驟，在上述密封圖案未硬化的狀態下，向上述第 1 基板的由上述密封圖案所包圍的區域、或與由上述密封圖案所包圍的區域對向的第 2 基板的區域中滴下液晶；

第 3 步驟，使上述第 1 基板與上述第 2 基板經由上述密封圖案而重疊；及

第 4 步驟，使上述密封圖案光硬化及熱硬化。

13. 一種液晶顯示面板的製造方法，其包含：

第 1 步驟，在第 1 基板上形成如申請專利範圍第 1 項所述之液晶密封劑的密封圖案；

第 2 步驟，使上述第 1 基板與第 2 基板經由上述密封圖案而重疊；

第 3 步驟，使上述密封圖案熱硬化，獲得具有用以注入液晶的注入口的液晶注入用單元；

第 4 步驟，經由上述注入口而將液晶注入至上述液晶注入用單元中；及

第 5 步驟，將上述注入口密封。

14. 一種液晶顯示面板，其包含：

顯示基板，

與上述顯示基板成對的對向基板，

介在於上述顯示基板與上述對向基板之間的框狀密封部材，

填充於上述顯示基板與上述對向基板之間的由上述密封部材所包圍的空間的液晶層；且

上述密封部材是如申請專利範圍第 10 項所述之硬化物。

15. 一種液晶顯示裝置，其包含如申請專利範圍第 14 項所述之液晶顯示面板。



圖 1 a

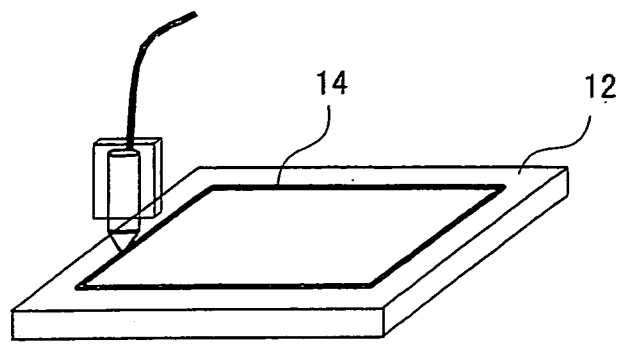


圖 1 b

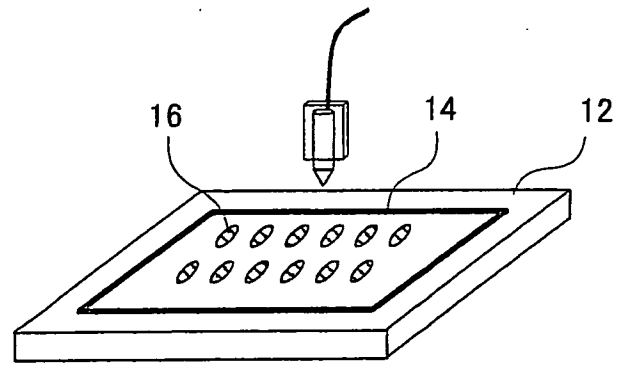


圖 1 c

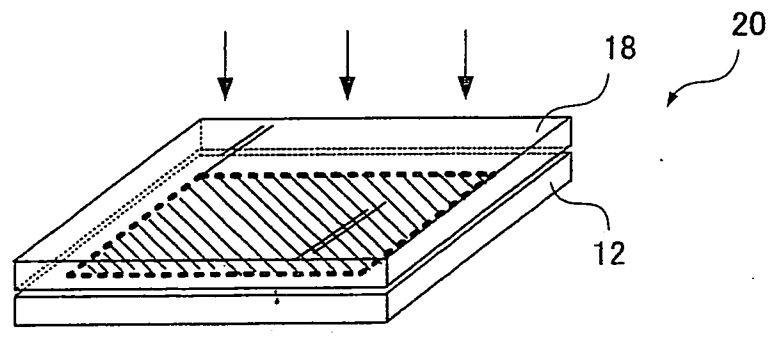


圖 1 d

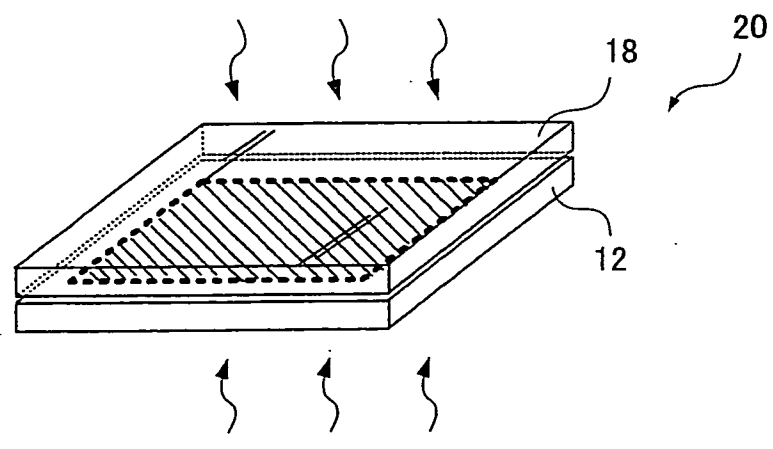


圖 2 a

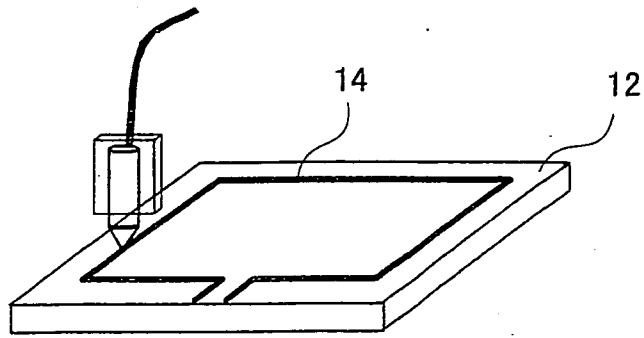


圖 2 b

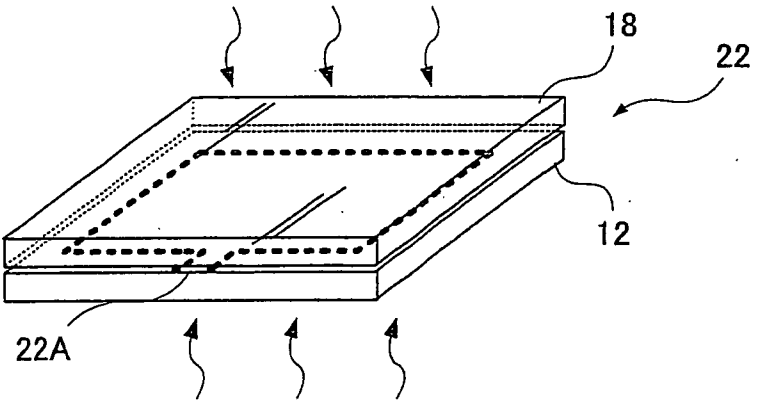


圖 2 c

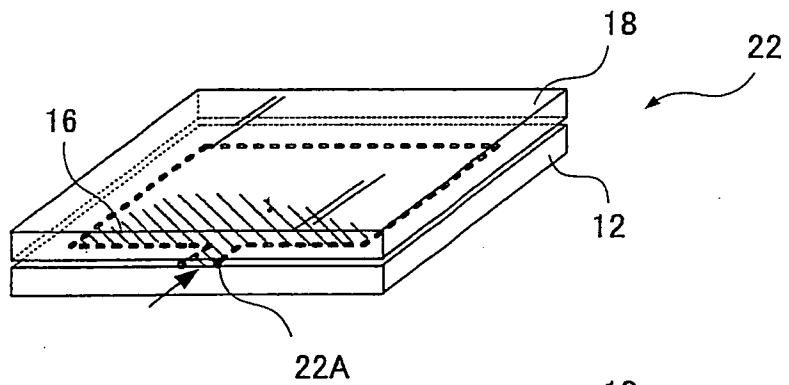


圖 2 d

