



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115996959 B

(45) 授权公告日 2024.09.17

(21) 申请号 202180043468.7
 (22) 申请日 2021.09.24
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 115996959 A
 (43) 申请公布日 2023.04.21
 (30) 优先权数据
 2020-164804 2020.09.30 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.12.16
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2021/035089 2021.09.24
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02022/071116 JA 2022.04.07
 (73) 专利权人 积水化学工业株式会社
 地址 日本大阪府

(72) 发明人 梁信烈 山胁大辉 大浦刚
 林秀幸
 (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
 公司 11021
 专利代理师 吴磊
 (51) Int.Cl.
 C08F 4/00 (2006.01)
 G02F 1/1339 (2006.01)
 C08F 2/46 (2006.01)
 C09K 3/10 (2006.01)
 C07D 335/16 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 105683225 A, 2016.06.15
 CN 106831817 A, 2017.06.13
 CN 110759918 A, 2020.02.07
 审查员 陈双刚

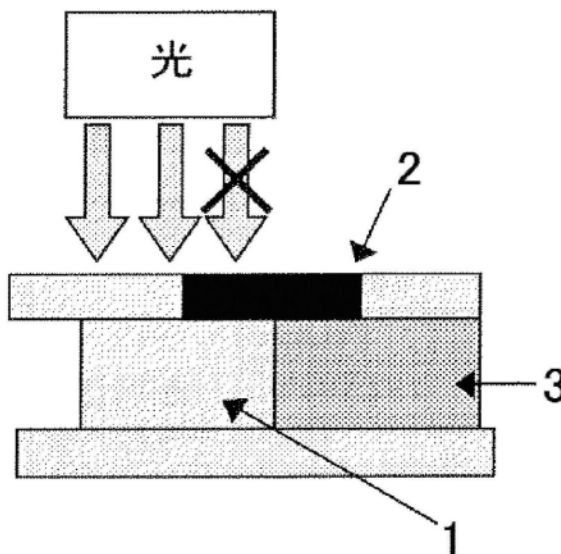
权利要求书3页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

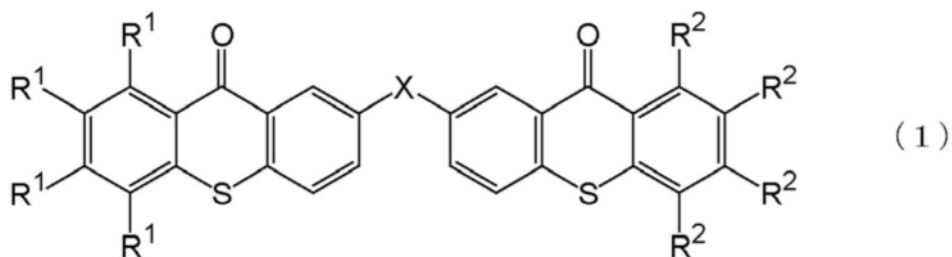
噻吨酮化合物、光聚合引发剂、固化性树脂组合物、显示元件用组合物、液晶显示元件用密封剂、上下导通材料及液晶显示元件

(57) 摘要

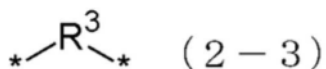
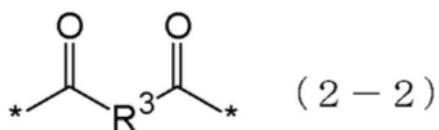
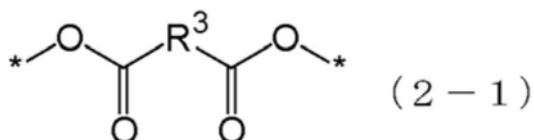
本发明的目的是提供对于长波长的光的反应性优异的噻吨酮化合物,本发明涉及包含该噻吨酮化合物的光聚合引发剂、含有该光聚合引发剂且保存稳定性及遮光部固化性优异的固化性树脂组合物、使用该固化性树脂组合物而成的显示元件用组合物、以及、使用该固化性树脂组合物而成且低液晶污染性优异的液晶显示元件用密封剂、使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料及液晶显示元件。



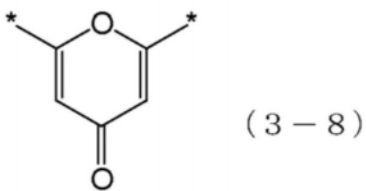
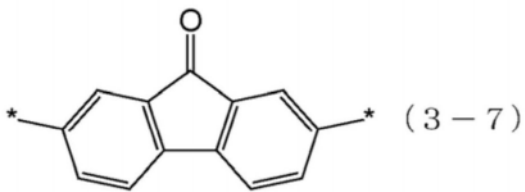
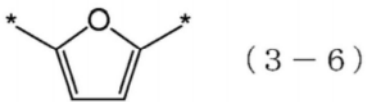
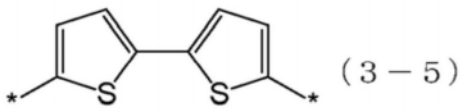
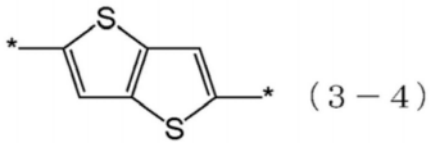
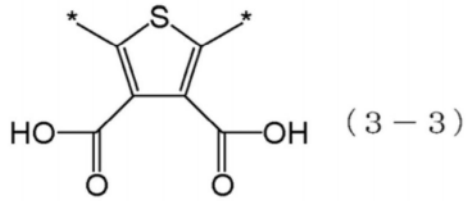
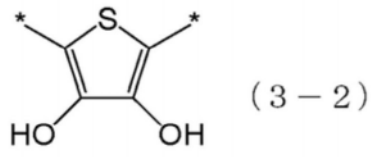
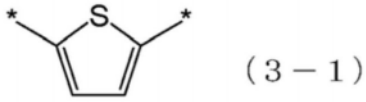
1. 一种噻吨酮化合物, 其特征在于, 其由下述式(1)表示,



式(1)中, X表示下述式(2-1)、(2-2)或(2-3)所示的结构, R^1 各自独立并且表示氢原子、甲基、乙基或硝基, R^2 各自独立并且表示氢原子、甲基、乙基或硝基,



式(2-1)、(2-2)及(2-3)中, R^3 表示下述式(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(3-5)、(3-6)、(3-7)或(3-8)所示的结构, *表示键合位置,



式(3-1) ~ (3-8)中,*表示键合位置;式(3-1) ~ (3-8)中,除式(3-2)、(3-3)的OH基所含的氢原子以外的氢原子任选被取代。

2. 根据权利要求1所述的噻吨酮化合物,其中,所述 R^3 为所述式(3-1)所示的结构。
3. 根据权利要求1或2所述的噻吨酮化合物,其中,所述式(1)中的至少1个 R^1 为甲基或乙基,且所述式(1)中的至少1个 R^2 为甲基或乙基。
4. 一种光聚合引发剂,其包含权利要求1、2或3所述的噻吨酮化合物。
5. 一种固化性树脂组合物,其含有固化性树脂和权利要求4所述的光聚合引发剂。
6. 一种显示元件用组合物,其是使用权利要求5所述的固化性树脂组合物而成的。
7. 一种液晶显示元件用密封剂,其是使用权利要求5所述的固化性树脂组合物而成的。
8. 一种上下导通材料,其含有权利要求7所述的液晶显示元件用密封剂和导电性微粒。
9. 一种液晶显示元件,其是使用权利要求7所述的液晶显示元件用密封剂或权利要求8所述的上下导通材料而成的。

噻吨酮化合物、光聚合引发剂、固化性树脂组合物、显示元件用组合物、液晶显示元件用密封剂、上下导通材料及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及噻吨酮化合物。另外,本发明涉及包含该噻吨酮化合物的光聚合引发剂、含有该光聚合引发剂的固化性树脂组合物、使用该固化性树脂组合物而成的显示元件用组合物、以及、使用该固化性树脂组合物而成的液晶显示元件用密封剂。此外,本发明涉及使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 近年来,作为液晶显示单元等液晶显示元件的制造方法,从缩短生产节拍时间、使用液晶量的最优化之类的观点出发,使用了作为密封剂而使用专利文献1、专利文献2中公开那样的光热并用固化型的固化性树脂组合物的被称为滴下工艺的液晶滴下方式。

[0003] 在滴下工艺中,首先,在2片带电极的透明基板中的一个透明基板上通过分配形成框状的密封图案。接下来,在密封剂未固化的状态下将液晶的微小滴滴下到透明基板的框内整个面,立即贴合另一个透明基板,对密封部照射紫外线等光来进行预固化。然后,在液晶退火时进行加热而进行正式固化,制作液晶显示元件。在减压下进行基板的贴合时,能够以极高的效率制造液晶显示元件,目前该滴下工艺成为液晶显示元件的制造方法的主流。

[0004] 然而,在移动电话、便携式游戏机等各种带液晶面板的移动设备普及的现代,装置的小型化是最需要的课题。作为装置的小型化的方法,可举出液晶显示部的窄边框化,例如,将密封部的位置配置于黑色矩阵下(以下,也称为窄边框设计)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2001-133794号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第02/092718号

[0009] 专利文献3:日本特开2017-125033号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2017/130594号

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 在窄边框设计中,密封剂配置于黑色矩阵的正下方,因此在进行滴下工艺时,使密封剂光固化时所照射的光被遮挡。今后,在进行窄边框化或变更液晶材料的情况下,即使是以往没有问题的密封剂,也有因未固化的密封剂成分溶出至液晶中而引起液晶污染的发生的担心。因此,要求低液晶污染性更优异的密封剂。

[0013] 另外,通常,作为使密封剂光固化的方法而进行紫外线的照射,但特别是在液晶滴下工艺中,在滴下液晶后使密封剂固化,因此会有因照射紫外线而液晶易于劣化的问题。因此,为了防止由紫外线引起的液晶的劣化,而进行利用借助截止滤波器等的可见光区域的

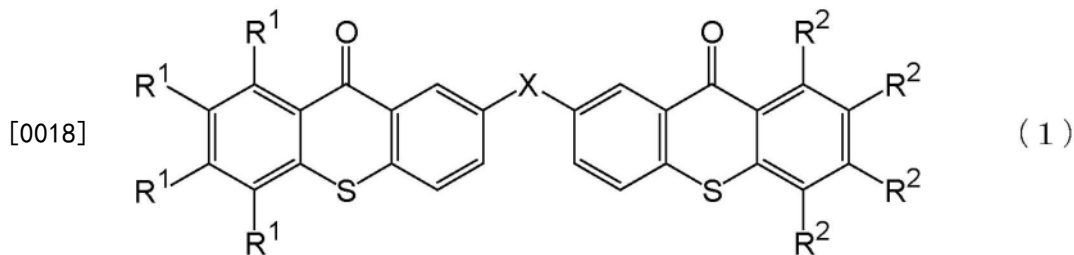
长波长的来进行光固化的操作。作为利用长波长的光将密封剂光固化的方法,考虑将对于长波长的光的灵敏度高的敏化剂与光聚合引发剂组合使用的方法。例如,专利文献3及专利文献4中公开了将光聚合引发剂与敏化剂组合配合的固化性树脂组合物。然而,在将这些固化性树脂组合物用作液晶显示元件用密封剂的情况下,会有为了利用长波长的光充分地进行光固化而使光聚合引发剂和敏化剂的合计量成为大量,从而导致发生液晶污染、或保存稳定性降低的担心。

[0014] 本发明的目的是,提供对于长波长的光的反应性优异的噻吨酮化合物。另外,本发明的目的是,提供包含该噻吨酮化合物的光聚合引发剂、含有该光聚合引发剂且保存稳定性及遮光部固化性优异的固化性树脂组合物、使用该固化性树脂组合物而成的显示元件用组合物、以及、使用该固化性树脂组合物而成且低液晶污染性优异的液晶显示元件用密封剂。此外,本发明的目的是,提供使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料及液晶显示元件。

[0015] 用于解决问题的方案

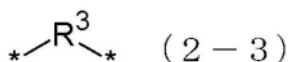
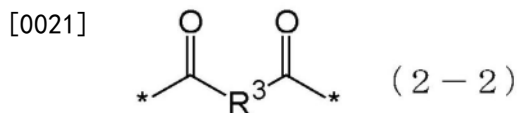
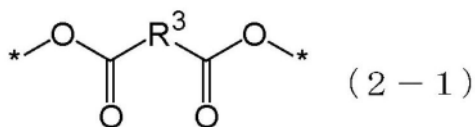
[0016] 本发明是下述式(1)所示的噻吨酮化合物。

[0017] [化学式1]



[0019] 式(1)中,X表示下述式(2-1)、(2-2)或(2-3)所示的结构,R¹各自独立并且表示氢原子、甲基、乙基或硝基,R²各自独立并且表示氢原子、甲基、乙基或硝基。

[0020] [化学式2]



[0022] 式(2-1)、(2-2)及(2-3)中,R³表示包含杂原子且包含芳香环的结构,*表示键合位置。

[0023] 以下对本发明进行详细叙述。

[0024] 本发明人等对于通过在固化性树脂组合物中配合对于长波长的光的反应性优异的光聚合引发剂来提高遮光部固化性的方案进行了研究。然而,在使用这样的光聚合引发

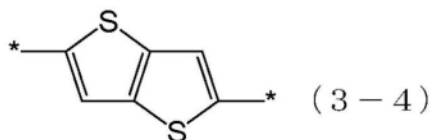
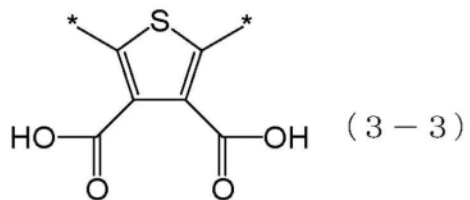
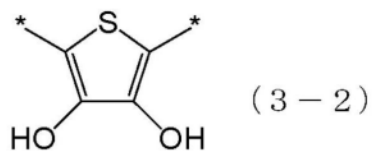
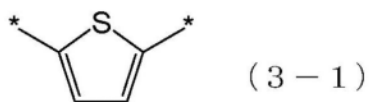
剂的情况下,有时得到的固化性树脂组合物的保存稳定性变差、或者在将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下产生液晶污染。因此,本发明人等对于将具有特定的结构的噻吨酮化合物用作光聚合引发剂进行了研究。其结果,发现能够得到保存稳定性、遮光部固化性、及用于液晶显示元件用密封剂的情况下的低液晶污染性全部优异的固化性树脂组合物,从而完成了本发明。

[0025] 需要说明的是,本说明书中,上述“长波长”,是指波长400nm以上的光。

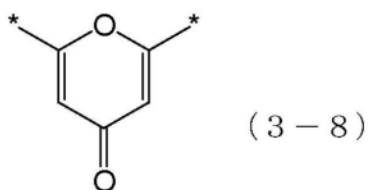
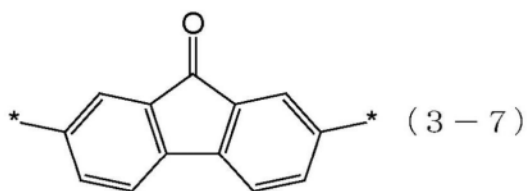
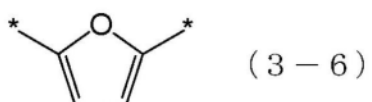
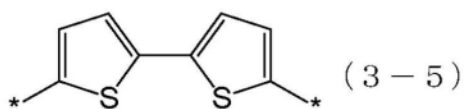
[0026] 本发明的噻吨酮化合物由上述式(1)表示。

[0027] 上述式(1)中,X表示上述式(2-1)、(2-2)或(2-3)所示的结构,上述式(2-1)、(2-2)及(2-3)中, R^3 表示包含杂原子且包含芳香环的结构。通过使上述 R^3 为包含杂原子且包含芳香环的结构从而噻吨酮骨架的共轭被扩张,由此,本发明的噻吨酮化合物对于长波长的光的反应性优异。其结果,在将本发明的噻吨酮化合物作为光聚合引发剂用于固化性树脂组合物的情况下,该固化性树脂组合物的遮光部固化性优异。特别是,从对于长波长的光的反应性更优异的方面出发,优选上述 R^3 为下述式(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(3-5)、(3-6)、(3-7)或(3-8)所示的结构,从电子密度变高从而在用于液晶显示元件用密封剂的情况下低液晶污染性更优异的方面出发,更优选上述 R^3 为下述式(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)或(3-5)所示的结构,进一步优选为下述式(3-1)所示的结构。

[0028] [化学式3]



[0029]



[0030] 式(3-1) ~ (3-8)中,*表示键合位置。式(3-1) ~ (3-8)中,除式(3-2)、(3-3)的OH基所含的氢原子以外的氢原子可以被取代。

[0031] 上述式(1)中, R^1 各自独立并且表示氢原子、甲基、乙基或硝基, R^2 各自独立并且表示氢原子、甲基、乙基或硝基。其中,从对于后述的固化性树脂的溶解性的观点出发,优选式(1)中的至少1个 R^1 为甲基或乙基、且上述式(1)中的至少1个 R^2 为甲基或乙基。

[0032] 本发明的噻吨酮化合物的分子量的优选的下限为500,优选的上限为1000。通过使上述分子量为该范围,从而在将本发明的噻吨酮化合物作为光聚合引发剂用于液晶显示元件用密封剂的情况下,低液晶污染性更优异。本发明的噻吨酮化合物的分子量的更优选的下限为550,更优选的上限为800。

[0033] 需要说明的是,本说明书中,就上述“分子量”而言,针对分子结构特定的化合物,是由结构式求出的分子量,针对聚合度的分布广的化合物及改性部位不特定的化合物,有时使用数均分子量来表示。另外,本说明书中,上述“数均分子量”是利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用四氢呋喃作为溶剂进行测定、并通过聚苯乙烯换算而求出的值。作为通过GPC测定基于聚苯乙烯换算的数均分子量时所用的柱,例如可举出Shodex LF-804(昭和电工公司制)等。

[0034] 本发明的噻吨酮化合物适合用作光聚合引发剂。包含本发明的噻吨酮化合物的光聚合引发剂也是本发明之一。

[0035] 含有固化性树脂和本发明的光聚合引发剂的固化性树脂组合物也是本发明之一。

[0036] 本发明的光聚合引发剂对于长波长的光的反应性优异,因此,在将本发明的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下,通过在能够维持遮光部固化性的范围内减少本发明的光聚合引发剂的含量,从而能够使该液晶显示元件用密封剂的低液晶污染性更优异。

[0037] 本发明的固化性树脂组合物中的本发明的光聚合引发剂的含量相对于固化性树脂100重量份,优选的下限为0.05重量份,优选的上限为3重量份。通过使本发明的光聚合引发剂的含量为0.05重量份以上,从而得到的固化性树脂组合物的遮光部固化性更优异。通过使本发明的光聚合引发剂的含量为3重量份以下,从而得到的固化性树脂组合物的保存稳定性更优异,并且在将该固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下低液晶污染性更优异。本发明的光聚合引发剂的含量的更优选的下限为0.1重量份,更优选的上限为2重量份。

[0038] 本发明的固化性树脂组合物在不阻碍本发明的目的的范围内,可以包含除本发明的光聚合引发剂以外的其它的光聚合引发剂。

[0039] 作为上述其它的光聚合引发剂,例如可举出二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、酰基氧化膦化合物、二茂钛化合物、脲酯化合物、苯偶姻醚化合物、除本发明的光聚合引发剂以外的其它的噻吨酮化合物等。

[0040] 作为上述其它的光聚合引发剂,具体而言,例如可举出1-羟基环己基苯基酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮、1,2-(二甲氨基)-2-((4-甲基苯基)甲基)-1-(4-(4-吗啉基)苯基)-1-丁酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、1-(4-(2-羟基乙氧基)-苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1-(4-(苯硫基)苯基)-1,2-辛二酮2-(0-苯甲酰基脲)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。

[0041] 上述其它的光聚合引发剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0042] 本发明的固化性树脂组合物含有固化性树脂。

[0043] 上述固化性树脂优选包含(甲基)丙烯酸类化合物,更优选包含(甲基)丙烯酸类化合物和环氧化合物。

[0044] 需要说明的是,本说明书中,上述“(甲基)丙烯酸类”意指丙烯酸类或甲基丙烯酸类,上述“(甲基)丙烯酸类化合物”意指具有(甲基)丙烯酰基的化合物,上述“(甲基)丙烯酰基”意指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0045] 作为上述(甲基)丙烯酸类化合物,例如可举出(甲基)丙烯酸酯化合物、环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选为环氧(甲基)丙烯酸酯。另外,从反应性的观点出发,上述(甲基)丙烯酸类化合物优选在1分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基。

[0046] 需要说明的是,本说明书中,上述“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,上述“环氧(甲基)丙烯酸酯”意指使环氧化合物中的全部环氧基与(甲基)丙烯酸反应而得的化合物。

[0047] 作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物中的单官能化合物,例如可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯、酰亚胺(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、琥珀酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、六氢邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0048] 另外,作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物中的2官能的化合物,例如可举出:1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊二烯基二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、碳酸酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚醚二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚己内酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0049] 另外,作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物中的3官能以上的化合物,例如可举出:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0050] 作为上述环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出:按照常规方法在碱性催化剂的存在下使环氧化合物与(甲基)丙烯酸反应而得到的物质等。

[0051] 作为成为用于合成上述环氧(甲基)丙烯酸酯的原料的环氧化合物,例如可举出:双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、双酚S型环氧化合物、2,2'-二烯丙基双酚A型环氧化合物、氢化双酚型环氧化合物、环氧丙烷加成双酚A型环氧化合物、间苯二酚型环氧化合物、联苯型环氧化合物、硫醚型环氧化合物、二苯基醚型环氧化合物、二环戊二烯型环氧化合物、萘型环氧化合物、苯酚酚醛型环氧化合物、邻甲酚酚醛型环氧化合物、二环戊二烯酚醛型环氧化合物、联苯酚醛型环氧化合物、萘酚酚醛型环氧化合物、缩水甘油基胺型环氧化合物、烷基多元醇型环氧化合物、橡胶改性型环氧化合物、缩水甘油酯化合物等。

[0052] 作为上述双酚A型环氧化合物中的市售品,例如可举出jER828EL、jER1004(均为三菱化学公司制)、EPICLON EXA-850CRP(DIC公司制)等。

[0053] 作为上述双酚F型环氧化合物中的市售品,例如可举出jER806、jER4004(均为三菱化学公司制)等。

[0054] 作为上述双酚S型环氧化合物中的市售品,例如可举出EPICLON EXA1514(DIC公司制)等。

[0055] 作为上述2,2'-二烯丙基双酚A型环氧化合物中的市售品,例如可举出RE-810NM(日本化药公司制)等。

[0056] 作为上述氢化双酚型环氧化合物中的市售品,例如可举出EPICLON EXA7015(DIC公司制)等。

[0057] 作为上述环氧丙烷加成双酚A型环氧化合物中的市售品,例如可举出EP-4000S(ADEKA公司制)等。

[0058] 作为上述间苯二酚型环氧化合物中的市售品,例如可举出EX-201(Nagase Chemtex公司制)等。

[0059] 作为上述联苯型环氧化合物中的市售品,例如可举出jER YX-4000H(三菱化学公司制)等。

[0060] 作为上述硫醚型环氧化合物中的市售品,例如可举出YSLV-50TE(NIPPON STEEL Chemical&Material公司制)等。

[0061] 作为上述二苯基醚型环氧化合物中的市售品,例如可举出YSLV-80DE(NIPPON STEEL Chemical&Material公司制)等。

[0062] 作为上述二环戊二烯型环氧化合物中的市售品,例如可举出EP-4088S(ADEKA公司制)等。

[0063] 作为上述萘型环氧化合物中的市售品,例如可举出EPICLON HP4032、EPICLON

EXA-4700 (均为DIC公司制) 等。

[0064] 作为上述苯酚酚醛型环氧化合物中的市售品,例如可举出EPICLON N-770 (DIC公司制) 等。

[0065] 作为上述邻甲酚酚醛型环氧化合物中的市售品,例如可举出EPICLON N-670-EXP-S (DIC公司制) 等。

[0066] 作为上述二环戊二烯酚醛型环氧化合物中的市售品,例如可举出EPICLON HP7200 (DIC公司制) 等。

[0067] 作为上述联苯酚醛型环氧化合物中的市售品,例如可举出NC-3000P (日本化药公司制) 等。

[0068] 作为上述萘酚酚醛型环氧化合物中的市售品,例如可举出ESN-165S (NIPPON STEEL Chemical&Material公司制) 等。

[0069] 作为上述缩水甘油基胺型环氧化合物中的市售品,例如可举出jER630 (三菱化学公司制)、EPICLON 430 (DIC公司制)、TETRAD-X (三菱瓦斯化学公司制) 等。

[0070] 作为上述烷基多元醇型环氧化合物中的市售品,例如可举出ZX-1542 (NIPPON STEEL Chemical&Material公司制)、EPICLON 726 (DIC公司制)、Epolight 80MFA (共荣社化学公司制)、Denacol EX-611 (Nagase ChemteX公司制) 等。

[0071] 作为上述橡胶改性型环氧化合物中的市售品,例如可举出YR-450、YR-207 (均为NIPPON STEEL Chemical&Material公司制)、Epolead PB (DAICEL公司制) 等。

[0072] 作为上述缩水甘油酯化合物中的市售品,例如可举出Denacol EX-147 (Nagase ChemteX公司制) 等。

[0073] 作为上述环氧化合物中的其他市售品,例如可举出YDC-1312、YSLV-80XY、YSLV-90CR (均为NIPPON STEEL Chemical&Material公司制)、XAC4151 (旭化成公司制)、jER1031、jER1032 (均为三菱化学公司制)、EXA-7120 (DIC公司制)、TEPIC (日产化学公司制) 等。

[0074] 作为上述环氧(甲基)丙烯酸酯中的市售品,例如可举出DAICEL ALLNEX公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯、新中村化学工业公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯、共荣社化学公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯、Nagase ChemteX公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0075] 作为上述DAICEL ALLNEX公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出EBECRYL860、EBECRYL3200、EBECRYL3201、EBECRYL3412、EBECRYL3600、EBECRYL3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL3708、EBECRYL3800、EBECRYL6040、EBECRYL RDX63182 等。

[0076] 作为上述新中村化学工业公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出EA-1010、EA-1020、EA-5323、EA-5520、EA-CHD、EMA-1020等。

[0077] 作为上述共荣社化学公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出Epoxy Ester M-600A、Epoxy Ester 40EM、Epoxy Ester 70PA、Epoxy Ester 200PA、Epoxy Ester 80MFA、Epoxy Ester 3002M、Epoxy Ester 3002A、Epoxy Ester 1600A、Epoxy Ester 3000M、Epoxy Ester 3000A、Epoxy Ester 200EA、Epoxy Ester 400EA等。

[0078] 作为上述Nagase ChemteX公司制的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出Denacol Acrylate DA-141、Denacol Acrylate DA-314、Denacol Acrylate DA-911等。

[0079] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯例如可以通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生

物在催化剂量的锡系化合物存在下与异氰酸酯化合物反应而得到。

[0080] 作为上述异氰酸酯化合物,例如可举出:异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化MDI、聚合MDI、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化XDI、赖氨酸二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯等。

[0081] 另外,作为上述异氰酸酯化合物,也可以使用通过多元醇与过量的异氰酸酯化合物的反应而得到的经链延长的异氰酸酯化合物。

[0082] 作为上述多元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、甘油、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇、聚己内酯二醇等。

[0083] 作为上述具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物,例如可举出单(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、二元醇的单(甲基)丙烯酸酯、三元醇的单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0084] 作为上述单(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,例如可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0085] 作为上述二元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇等。

[0086] 作为上述三元醇,例如可举出三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油等。

[0087] 作为上述环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出双酚A型环氧丙烯酸酯等。

[0088] 作为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯中的市售品,例如可举出东亚合成公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、DAICEL ALLNEX公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、根上工业公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、新中村化学工业公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、共荣社化学公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0089] 作为上述东亚合成公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如可举出M-1100、M-1200、M-1210、M-1600等。

[0090] 作为上述DAICEL ALLNEX公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如可举出EBECRYL210、EBECRYL220、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL1290、EBECRYL2220、EBECRYL4827、EBECRYL4842、EBECRYL4858、EBECRYL5129、EBECRYL6700、EBECRYL8402、EBECRYL8803、EBECRYL8804、EBECRYL8807、EBECRYL9260等。

[0091] 作为上述根上工业公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如可举出ArtResin UN-330、ArtResin SH-500B、ArtResin UN-1200TPK、ArtResin UN-1255、ArtResin UN-3320HB、ArtResin UN-7100、ArtResin UN-9000A、ArtResin UN-9000H等。

[0092] 作为上述新中村化学工业公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如可举出U-2HA、U-2PHA、U-3HA、U-4HA、U-6H、U-6HA、U-6LPA、U-10H、U-15HA、U-108、U-108A、U-122A、U-122P、U-324A、U-340A、U-340P、U-1084A、U-2061BA、UA-340P、UA-4000、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-5201P、UA-7100、UA-7200、UA-W2A等。

[0093] 作为上述共荣社化学公司制的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如可举出AH-600、AI-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T等。

[0094] 作为上述环氧化合物,例如可举出:成为用于合成上述的环氧(甲基)丙烯酸酯的原料的环氧化合物、部分(甲基)丙烯酸改性环氧化合物等。

[0095] 需要说明的是,本说明书中,上述部分(甲基)丙烯酸改性环氧化合物是指例如:能够通过使在1分子中具有2个以上环氧基的环氧化合物的一部分环氧基与(甲基)丙烯酸反应而得到的、在1分子中具有环氧基和(甲基)丙烯酰基各1个以上的化合物。

[0096] 在作为上述固化性树脂而含有上述(甲基)丙烯酸类化合物和上述环氧化合物的情况下、或者含有上述部分(甲基)丙烯酸改性环氧化合物的情况下,优选使上述固化性树脂中的(甲基)丙烯酰基和环氧基的合计中的(甲基)丙烯酰基的比率为30摩尔%以上且95摩尔%以下。通过使上述(甲基)丙烯酰基的比率为该范围,从而抑制将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下的液晶污染的发生、并且粘接性更优异。

[0097] 从将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下的低液晶污染性更优异的观点出发,上述固化性树脂优选具有-OH基、-NH-基、-NH₂基等氢键性的单元。

[0098] 上述固化性树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0099] 本发明的固化性树脂组合物可以含有敏化剂。上述敏化剂具有进一步提高上述光聚合引发剂的聚合引发效率、进一步促进本发明的固化性树脂组合物的固化反应的作用。

[0100] 作为上述敏化剂,例如可举出4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯、9,10-二丁氧基蒽、2,4-二乙基噻吨酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、二苯甲酮、2,4-二氯二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚等。

[0101] 上述敏化剂的含量相对于上述固化性树脂100重量份,优选的下限为0.01重量份,优选的上限为3重量份。通过使上述敏化剂的含量为0.01重量份以上,敏化效果进一步发挥。通过使上述敏化剂的含量为3重量份以下,能够将光传递到深部而不会使吸收变得过大。上述敏化剂的含量的更优选的下限为0.1重量份,更优选的上限为1重量份。

[0102] 本发明的固化性树脂组合物可以在不阻碍本发明的目的的范围内含有热聚合引发剂。

[0103] 作为上述热聚合引发剂,例如可举出由偶氮化合物、有机过氧化物等构成的热聚合引发剂。其中,从抑制将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下的液晶污染的观点出发,优选由偶氮化合物构成的引发剂(以下,也称为“偶氮引发剂”),更优选由高分子偶氮化合物构成的引发剂(以下,也称为“高分子偶氮引发剂”)。

[0104] 上述热聚合引发剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0105] 需要说明的是,本说明书中,上述“高分子偶氮化合物”是指,具有偶氮基、且通过热而生成能够使(甲基)丙烯酰氧基固化的自由基的数均分子量为300以上的化合物。

[0106] 上述高分子偶氮化合物的数均分子量的优选的下限为1000,优选的上限为30万。通过使上述高分子偶氮化合物的数均分子量为该范围,从而能够在将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下防止对液晶的不良影响、并且容易与固化性树脂混合。上述高分子偶氮化合物的数均分子量的更优选的下限为5000,更优选的上限为10万,进一步优选的下限为1万,进一步优选的上限为9万。

[0107] 作为上述高分子偶氮化合物,例如可举出:具有借助偶氮基将多个聚环氧烷、聚二甲基硅氧烷等单元键合而得的结构的高分子偶氮化合物。

[0108] 作为上述具有借助偶氮基将多个聚环氧烷等单元键合而得的结构的高分子偶氮

化合物,优选为具有聚环氧乙烷结构的高分子偶氮化合物。

[0109] 作为上述高分子偶氮化合物,具体而言,例如可举出4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)与聚亚烷基二醇的缩聚物、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)与具有末端氨基的聚二甲基硅氧烷的缩聚物等。

[0110] 作为上述高分子偶氮引发剂中的市售品,例如可举出VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-0501、VPS-1001(均为富士胶片和光纯药公司制)等。

[0111] 另外,作为不是高分子的偶氮引发剂,例如可举出V-65、V-501(均为富士胶片和光纯药公司制)等。

[0112] 作为上述有机过氧化物,例如可举出过氧化酮、过氧化缩酮、过氧化氢、二烷基过氧化物、过氧化酯、二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯等。

[0113] 上述热聚合引发剂的含量相对于上述固化性树脂100重量份,优选的下限为0.01重量份,优选的上限为10重量份。通过使上述热聚合引发剂的含量为该范围,从而抑制在将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下的液晶污染、并且保存稳定性、热固化性更优异。上述热聚合引发剂的含量的更优选的下限为0.1重量份,更优选的上限为5重量份。

[0114] 本发明的固化性树脂组合物可以含有热固化剂。

[0115] 作为上述热固化剂,例如可举出有机酸酐肼、咪唑衍生物、胺化合物、多元酚系化合物、酸酐等。其中,适合使用有机酸酐肼。

[0116] 上述热固化剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0117] 作为上述有机酸酐肼,例如可举出癸二酸二酐肼、间苯二甲酸二酐肼、己二酸二酐肼、丙二酸二酐肼等。

[0118] 作为上述有机酸酐肼中的市售品,例如可举出大塚化学公司制的有机酸酐肼、Ajinomoto Fine-Techno公司制的有机酸酐肼等。

[0119] 作为上述大塚化学公司制的有机酸酐肼,例如可举出SDH、ADH等。

[0120] 作为上述Ajinomoto Fine-Techno公司制的有机酸酐肼,例如可举出Amicure VDH、Amicure VDH-J、Amicure UDH、Amicure UDH-J等。

[0121] 上述热固化剂的含量相对于上述固化性树脂100重量份,优选的下限为1重量份,优选的上限为50重量份。通过使上述热固化剂的含量为该范围,从而能够在不使得到的固化性树脂组合物的涂布性等恶化的情况下使热固化性更优异。上述热固化剂的含量的更优选的上限为30重量份。

[0122] 出于粘度调整、基于应力分散效果的进一步粘接性的提高、线膨胀系数的改善、固化物的耐湿性的提高等目的,本发明的固化性树脂组合物优选含有填充剂。

[0123] 作为上述填充剂,能够使用无机填充剂、有机填充剂。

[0124] 作为上述无机填充剂,例如可举出二氧化硅、滑石、玻璃珠、石棉、石膏、硅藻土、蒙脱土、膨润土、蒙脱石、绢云母、活性白土、氧化铝、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化锡、氧化钛、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化镁、氢氧化铝、氮化铝、氮化硅、硫酸钡、硅酸钙等。

[0125] 作为上述有机填充剂,例如可举出聚酯微粒、聚氨酯微粒、乙烯基聚合物微粒、丙烯酸系聚合物微粒等。

[0126] 上述填充剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0127] 本发明的固化性树脂组合物100重量份中的上述填充剂的含量的优选的下限为10重量份,优选的上限为70重量份。通过使上述填充剂的含量为该范围,从而在不使涂布性等恶化的情况下使粘接性的改善等效果更优异。上述填充剂的含量的更优选的下限为20重量份,更优选的上限为60重量份。

[0128] 本发明的固化性树脂组合物可以含有硅烷偶联剂。上述硅烷偶联剂主要具有作为用于将固化性树脂组合物和基板等被粘物良好地粘接的粘接助剂的作用。

[0129] 作为上述硅烷偶联剂,例如适合使用3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷等。它们使与基板等的粘接性提高的效果优异,通过与固化性树脂进行化学键合,从而在将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下能够抑制固化性树脂向液晶中的流出。

[0130] 上述硅烷偶联剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0131] 本发明的固化性树脂组合物100重量份中的上述硅烷偶联剂的含量的优选的下限为0.1重量份,优选的上限为10重量份。通过使上述硅烷偶联剂的含量为该范围,从而在将得到的固化性树脂组合物用于液晶显示元件用密封剂的情况下抑制液晶污染的发生,并且使粘接性提高的效果更优异。上述硅烷偶联剂的含量的更优选的下限为0.3重量份,更优选的上限为5重量份。

[0132] 本发明的固化性树脂组合物可以含有遮光剂。通过含有上述遮光剂,本发明的固化性树脂组合物能够适合用作遮光密封剂。

[0133] 本发明的固化性树脂组合物由于含有对于长波长的光的反应性优异的本发明的光聚合引发剂,因此,即使在含有上述遮光剂的情况下对于长波长的光的固化性也优异。

[0134] 作为上述遮光剂,例如可举出氧化铁、钛黑、苯胺黑、花青黑、富勒烯、炭黑、树脂被覆型炭黑等。其中,优选绝缘性高的物质,更优选钛黑。

[0135] 上述钛黑即使未经表面处理也会发挥出充分的效果,但也可以使用:表面被偶联剂等有机成分处理后的钛黑、被氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化锆、氧化镁等无机成分被覆的钛黑等经表面处理的钛黑。其中,从能够进一步提高绝缘性的观点出发,优选为利用有机成分处理后的钛黑。

[0136] 另外,使用含有上述钛黑作为遮光剂的本发明的固化性树脂组合物所制造的显示元件具有充分的遮光性,因此能够实现不漏光而具有高对比度、具有优异的图像显示品质的显示元件。

[0137] 作为上述钛黑中的市售品,例如可举出12S、13M、13M-C、13R-N、14M-C(均为三菱MATERIALS公司制)、Tilack D(赤穗化成公司制)等。

[0138] 上述钛黑的比表面积的优选的下限为 $13\text{m}^2/\text{g}$,优选的上限为 $30\text{m}^2/\text{g}$,更优选的下限为 $15\text{m}^2/\text{g}$,更优选的上限为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0139] 另外,上述钛黑的体积电阻的优选的下限为 $0.5\Omega\cdot\text{cm}$,优选的上限为 $3\Omega\cdot\text{cm}$,更优选的下限为 $1\Omega\cdot\text{cm}$,更优选的上限为 $2.5\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0140] 上述遮光剂的一次粒径的优选的下限为1nm,优选的上限为5000nm。通过使上述遮光剂的一次粒径为该范围,能够在不使所得到的固化性树脂组合物的描绘性等变差的情况下使遮光性更优异。上述遮光剂的一次粒径的更优选的下限为5nm,更优选的上限为200nm,进一步优选的下限为10nm,进一步优选的上限为100nm。

[0141] 需要说明的是,上述遮光剂的一次粒径可以使用NICOMP 380ZLS (PARTICLE SIZING SYSTEMS公司制),使上述遮光剂分散在溶剂(水、有机溶剂等)中来进行测定。

[0142] 本发明的固化性树脂组合物100重量份中的上述遮光剂的含量的优选的下限为5重量份,优选的上限为80重量份。通过使上述遮光剂的含量为该范围,从而能够在不使所得到的固化性树脂组合物对于基板等被粘物的粘接性、固化后的强度、描绘性降低的情况下发挥出更优异的遮光性。上述遮光剂的含量的更优选的下限为10重量份,更优选的上限为70重量份,进一步优选的下限为30重量份,进一步优选的上限为60重量份。

[0143] 本发明的固化性树脂组合物可以进一步根据需要含有应力松弛剂、反应性稀释剂、触变剂、间隔物、固化促进剂、流平剂、阻聚剂等添加剂。

[0144] 作为制造本发明的固化性树脂组合物的方法,例如可举出:使用混合机,将固化性树脂、光聚合引发剂、和根据需要使用到的硅烷偶联剂等添加剂混合的方法等。

[0145] 作为上述混合机,例如可举出均质分散机、均质混合机、万能混合机、行星式混合机、捏合机、三辊机等。

[0146] 本发明的固化性树脂组合物能够适合用于显示元件用组合物,能够特别适合用于液晶显示元件用密封剂。使用本发明的固化性树脂组合物而成的显示元件用组合物及液晶显示元件用密封剂各自也是本发明之一。

[0147] 通过在本发明的液晶显示元件用密封剂中配合导电性微粒,从而能够制造上下导通材料。含有本发明的液晶显示元件用密封剂和导电性微粒的上下导通材料也是本发明之一。

[0148] 作为上述导电性微粒,可以使用金属球、在树脂微粒的表面形成有导电金属层的微粒等。其中,在树脂微粒的表面形成有导电金属层的微粒因树脂微粒的优异的弹性而能够在不损伤透明基板等的情况下进行导电连接,因此合适。

[0149] 使用本发明的液晶显示元件用密封剂或本发明的上下导通材料而成的液晶显示元件也是本发明之一。

[0150] 本发明的液晶显示元件用密封剂能够适合用于基于液晶滴下工艺的液晶显示元件的制造。作为通过液晶滴下工艺来制造本发明的液晶显示元件的方法,例如可举出以下的方法等。

[0151] 首先,进行在基板涂布本发明的液晶显示元件用密封剂、形成框状的密封图案的工序。接下来,进行在本发明的液晶显示元件用密封剂等未固化的状态下将液晶的微小滴滴下涂布于密封图案的框内整个面、并立即重叠另一个基板的工序。然后,进行对密封图案部分照射光从而使密封剂光固化的工序,通过上述方法,能够得到液晶显示元件。通过将进行照射的光设为可见光等长波长的光,从而能够缓和因光照射对周边构件的损害,此外即使在将密封剂配置于遮光部的情况下也能够充分地使密封剂光固化。另外,也可以除了使密封剂光固化的工序以外还进行将密封剂加热而使其固化的工序。

[0152] 发明效果

[0153] 根据本发明,能够提供对于长波长的光的反应性优异的噻吨酮化合物。另外,根据本发明,能够提供包含该噻吨酮化合物的光聚合引发剂、含有该光聚合引发剂且保存稳定性及遮光部固化性优异的固化性树脂组合物、使用该固化性树脂组合物而成的显示元件用组合物、以及、使用该固化性树脂组合物而成且低液晶污染性优异的液晶显示元件用密封

剂。此外,根据本发明,能够提供使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料及液晶显示元件。

附图说明

[0154] 图1是示意性地示出使用在实施例及比较例中得到的各固化性树脂组合物在无遮光部的状态下制作的液晶显示元件的截面图。

[0155] 图2是示意性地示出使用在实施例及比较例中得到的各固化性树脂组合物在有遮光部的状态下制作的液晶显示元件的截面图。

具体实施方式

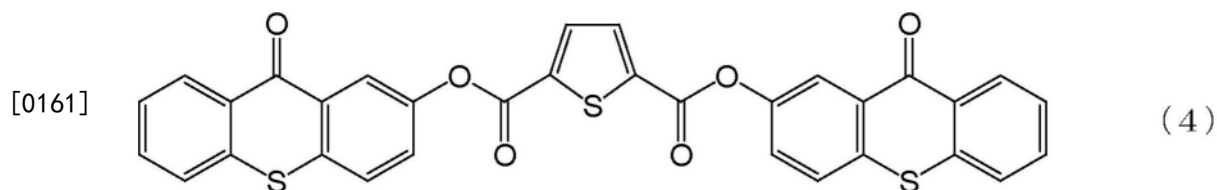
[0156] 以下列举实施例来更详细地说明本发明,但本发明不仅限于这些实施例。

[0157] (化合物A的制作)

[0158] 在脱水四氢呋喃100mL中的2,5-噻吩二甲酸5.0重量份中加入2-羟基9-氧代噻吨20.0重量份、及对甲苯磺酸0.1重量份,进行12小时回流。接下来,将生成物用乙酸乙酯萃取。将乙酸乙酯层用饱和碳酸氢钠水溶液及食盐水清洗,然后,用无水硫酸镁干燥,由此,得到作为本发明的光聚合引发剂的化合物A(淡黄色固体)1.2重量份。

[0159] 通过¹H-NMR、GPC及FT-IR分析,确认所得的化合物A为下述式(4)所示的化合物。

[0160] [化学式4]

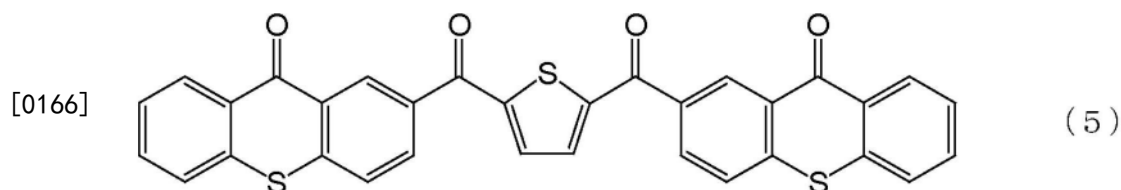


[0162] (化合物B的制作)

[0163] 在二氯甲烷100mL中的9-氧代噻吨5.0重量份中加入噻吩-2,5-二羰基二氯化物2.7重量份及氯化铝3.7重量份,在室温下搅拌一晚。接下来,将反应混合物注入冰水中,将生成物用乙酸乙酯萃取。将乙酸乙酯层用饱和碳酸氢钠水溶液及食盐水清洗,然后,用无水硫酸镁干燥,由此,得到作为本发明的光聚合引发剂的化合物B(淡黄色固体)4.3重量份。

[0164] 通过¹H-NMR、GPC及FT-IR分析,确认所得的化合物B为下述式(5)所示的化合物。

[0165] [化学式5]

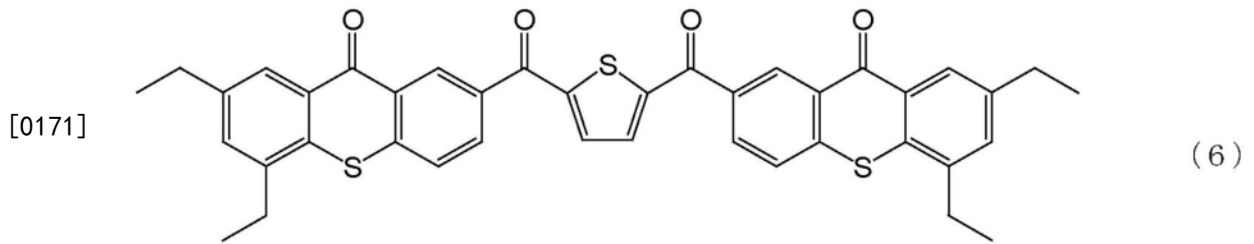


[0167] (化合物C的制作)

[0168] 替代9-氧代噻吨而使用2,4-二乙基-9-氧代噻吨,除此以外,与上述“(化合物B的制作)”同样地操作,得到作为本发明的光聚合引发剂的化合物C。

[0169] 通过¹H-NMR、GPC及FT-IR分析,确认所得的化合物C为下述式(6)所示的化合物。

[0170] [化学式6]

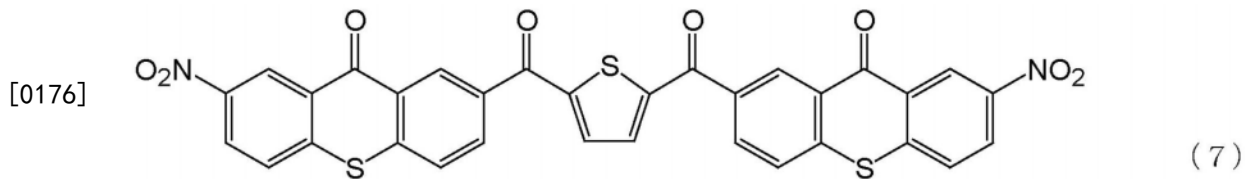


[0172] (化合物D的制作)

[0173] 替代9-氧代噻吨而使用2-硝基-9-氧代噻吨,除此以外,与上述“(化合物B的制作)”同样地操作,得到作为本发明的光聚合引发剂的化合物D。

[0174] 通过¹H-NMR、GPC及FT-IR分析,确认所得的化合物D为下述式(7)所示的化合物。

[0175] [化学式7]

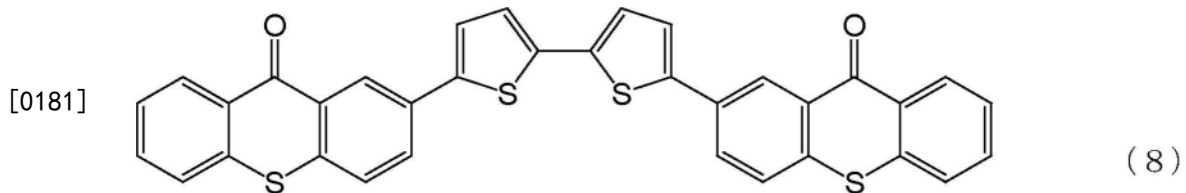


[0177] (化合物E的制作)

[0178] 在四氢呋喃100mL中的9-氧代噻吨-2-三氟甲烷磺酸酯5.0重量份中加入PdCl₂(dppf) 0.1重量份、K₂PO₄ 1.0重量份及2-二噻吩-5-硼酸2.7重量份,进行3小时回流。接下来,将生成物用乙酸乙酯萃取。将乙酸乙酯层用饱和碳酸氢钠水溶液及食盐水清洗,然后用无水硫酸镁干燥,由此,得到作为本发明的光聚合引发剂的化合物E(淡黄色固体)1.9重量份。

[0179] 通过¹H-NMR、GPC及FT-IR分析,确认所得的化合物E为下述式(8)所示的化合物。

[0180] [化学式8]

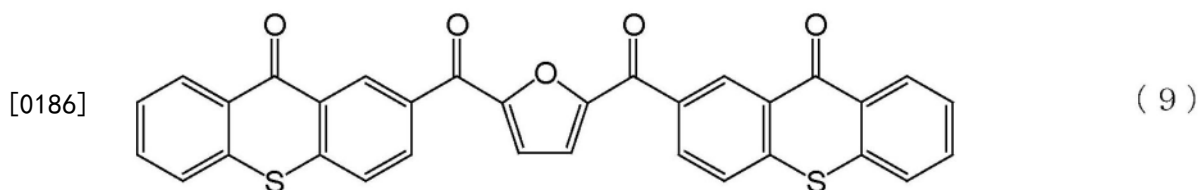


[0182] (化合物F的制作)

[0183] 替代噻吩-2,5-二羰基二氯化物而使用呋喃-2,5-二甲酰二氯化物(日文:ジカルボキシジクロライド),除此以外,与上述“(化合物B的制作)”同样地操作,得到作为本发明的光聚合引发剂的化合物F。

[0184] 通过¹H-NMR、GPC及FT-IR分析,确认所得的化合物F为下述式(9)所示的化合物。

[0185] [化学式9]



[0187] (实施例1~15、比较例1~4)

[0188] 使用行星式搅拌机(THINKY公司制,“脱泡炼太郎”)根据表1~3中记载的配合比将

各材料混合后,进一步用三辊机进行混合,由此制备实施例1~15及比较例1~4的固化性树脂组合物。

[0189] <评价>

[0190] 针对在实施例及比较例中所得的固化性树脂组合物进行以下的评价。将结果示于表1~3。

[0191] (保存稳定性)

[0192] 针对在实施例及比较例中所得的各固化性树脂组合物,测定刚制造后的初始粘度、以及在制造后在25°C、50%RH的气氛下保管24小时后的粘度。将(保管后的粘度)/(初始粘度)设为增粘率,将增粘率小于1.05的情况记为“◎”,将增粘率为1.05以上且小于1.10的情况记为“○”,将增粘率为1.10以上且小于1.15的情况记为“△”,将增粘率为1.15以上的情况记为“×”,评价保存稳定性。

[0193] 需要说明的是,固化性树脂组合物的粘度是使用E型粘度计(BROOK FIELD公司制、“DV-III”)、在25°C在旋转速度1.0rpm的条件下进行测定。

[0194] (光固化性)

[0195] 使用间隔物微粒(积水化学工业公司制、“Micropearl SI-H050”)1重量份分散于在实施例及比较例中所得的各固化性树脂组合物100重量份。接下来,将固化性树脂组合物填充于分配用的注射器(Musashi Engineering公司制、“PSY-10E”)中,进行脱泡处理,然后利用分配器(Musashi Engineering公司制、“SHOTMASTER300”)涂布于玻璃基板上。利用真空贴合装置在5Pa的减压下将同尺寸的玻璃基板贴合于该基板。使用金属卤化物灯对贴合的玻璃基板的固化性树脂组合物部分照射100mW/cm²的光10秒。光照射是借助将波长400nm以下的光截止的截止滤波器(400nm截止滤波器)而进行的。

[0196] 使用红外分光装置(BIORAD公司制、“FTS3000”)进行固化性树脂组合物的FT-IR测定,测定源自(甲基)丙烯酸酯基的峰在光照射前后的变化量。将光照射后源自(甲基)丙烯酸酯基的峰减少95%以上的情况记为“◎”,将减少85%以上且小于95%的情况记为“○”,将减少80%以上且小于85%的情况记为“△”,将光照射后的源自(甲基)丙烯酸酯基的峰的减少小于80%的情况记为“×”,评价光固化性。

[0197] (低液晶污染性)

[0198] 将间隔物微粒(积水化学工业公司制、“Micropearl SI-H050”)1重量份分散于在实施例及比较例中所得的各固化性树脂组合物100重量份中。接下来,利用分配器将分散有间隔物微粒的固化性树脂组合物以线宽成为1mm的方式涂布于带有摩擦过的取向膜及透明电极的基板。

[0199] 接下来,将液晶(Chisso公司制、“JC-5004LA”)的微小滴滴下涂布于带透明电极的基板上的固化性树脂组合物的框内整个面,立即贴合带透明电极的彩色滤色器基板。然后,使用金属卤化物灯对固化性树脂组合物部分照射100mW/cm²的光30秒使其固化,进一步地,在120°C加热1小时,得到液晶显示元件。光照射是借助将波长400nm以下的光截止的截止滤波器(400nm截止滤波器)而进行的。

[0200] 对于液晶显示元件,利用分配器控制固化性树脂组合物的涂布位置,制作光完全照射到固化性树脂组合物的液晶显示元件(无遮光部)、和固化性树脂组合物在彩色滤色器基板的黑色矩阵上以施加线宽的50%的方式涂布的液晶显示元件(有遮光部)这2种。图1是

示意性地示出使用在实施例及比较例中所得的各固化性树脂组合物在无遮光部的状态下制作的液晶显示元件的截面图,图2是示意性地示出使用在实施例及比较例中所得的各固化性树脂组合物在有遮光部的状态下制作的液晶显示元件的截面图。如图1所示,在固化性树脂组合物1上无遮光部的状态是固化性树脂组合物1完全被光照射到的状态,另一方面,如图2所示,对于在固化性树脂组合物1上有遮光部的状态而言,是与液晶3相接的部分的固化性树脂组合物1被黑色矩阵2遮挡从而光几乎无法达到。

[0201] 针对所得的液晶显示元件,进行100小时工作试验后,目视确认设为在80℃下施加1000小时电压状态后的液晶取向紊乱(显示不均)。

[0202] 将在液晶显示元件完全没有观察到显示不均的情况记为“◎”,将在液晶显示元件的固化性树脂组合物附近(周边部)观察到稍淡的显示不均的情况记为“○”,将在周边部有明显的浓的显示不均的情况记为“△”,将明显的浓的显示不均不仅在周边部、而且扩散至中央部的情况记为“×”,评价低液晶污染性。

[0203] 需要说明的是,评价为“◎”、“○”的液晶显示元件是实用上完全没有问题的等级,“△”的液晶显示元件是根据显示设计而有成为问题的可能性的等级,“×”的液晶显示元件是无法实用的等级。

[0204] [表1]

[0205]

			实施例					
			1	2	3	4	5	
组成 (重量份)	固化性树脂	双酚A型环氧树脂 (DAICEL ALLNEX公司制、“EBECRYL 3700”)	50	50	50	50	50	
		部分丙烯酸改性双酚F型环氧化物 (DAICEL ALLNEX公司制、“KRM8287”)	40	40	40	40	40	
		双酚A型环氧树脂 (DIC公司制、“EPICLON EXA-850CRP”)	10	10	10	10	10	
	光聚合 引发剂	本发明的 光聚合引发剂	化合物A	2	1	0.5	0.1	1
			化合物B	-	-	-	-	-
			化合物C	-	-	-	-	-
			化合物D	-	-	-	-	-
			化合物E	-	-	-	-	-
			化合物F	-	-	-	-	-
	其他	聚丁二醇 双(9-氧代-9H-噻吨酮基氧基)乙酸酯 (iGM公司制、“Omnipol TX”)	-	-	-	-	-	
		敏化剂 4-(二甲基氧基)苯甲酸乙酯 (iGM公司制、“Omnirad EDB”)	1	1	1	1	-	
		热固化剂 癸二酸二酰肼 (大塚化学公司制、“SDH”)	5	5	5	5	5	
		填充剂 二氧化硅 (Admatechs公司制、“Admafine S0-C2”)	35	35	35	35	35	
硅烷偶联剂 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业公司制、“KBM-403”)		1	1	1	1	1		
评价	保存稳定性		○	○	○	◎	○	
	光固化性		◎	◎	◎	○	○	
	低液晶污染性	无遮光部	◎	◎	◎	◎	◎	
有遮光部		○	○	○	◎	○		

[0206]

[表2]

组成 (重量份)	固性树脂	实施例													
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
光聚合 引发剂	双酚A型环氧丙烯酸酯 (DAICEL ALLNEX公司制, "EBECRYL 3700")	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	部分丙烯酸改性双酚F型环氧化合物 (DAICEL ALLNEX公司制, "KRM8287")	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	双酚A型环氧树脂 (DIC公司制, "EPICLON EXA-850CRP")	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	化合物A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物B	1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物C	-	-	1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
本发 明的 光聚 合 引发 剂	化合物D	-	-	-	-	1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.1	-	-	-
	化合物F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.5
	聚丁二醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	双(9-氧代-9H-嘌呤酮基氧基)乙酸酯 (iGM公司制, "Omnipol TX")	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯 (iGM公司制, "Omnirad EDB")	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
其他	敏化剂	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	热固化剂	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
填充剂	二氧化硅 (Admatechs公司制, "Admafine S0-C2")	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业公司制, "KBM-403")	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硅烷偶联剂	保存稳定性	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎
	光固化性	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
评价	低液晶污染性	无遮光部	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		有遮光部	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○

[0207]

[表3]

[0208]

			比较例						
			1	2	3	4			
组成 (重量份)	固化性树脂	双酚A型环氧丙烯酸酯 (DAICEL ALLNEX公司制、“EBECRYL 3700”)			50	50	50	50	
		部分丙烯酸改性双酚F型环氧化合物 (DAICEL ALLNEX公司制、“KRM8287”)			40	40	40	40	
		双酚A型环氧树脂 (DIC公司制、“EPICLON EXA-850CRP”)			10	10	10	10	
	光聚合 引发剂	本发明的 光聚合引发剂	化合物A			-	-	-	-
			化合物B			-	-	-	-
			化合物C			-	-	-	-
			化合物D			-	-	-	-
			化合物E			-	-	-	-
			化合物F			-	-	-	-
	其他	聚丁二醇 双(9-氧代-9H-噻吨酮基氧基)乙酸酯 (iGM公司制、“Omnipol TX”)			2	1	-	-	
		2,4-二乙基噻吨-9-酮 (富士胶片和光纯药公司制、“DETX”)			-	-	2	1	
	敏化剂		4-(二甲基氧基)苯甲酸乙酯 (iGM公司制、“Omnirad EDB”)			1	1	1	1
	热固化剂		癸二酸二酞肼 (大塚化学公司制、“SDH”)			5	5	5	5
填充剂		二氧化硅 (Admatechs公司制、“Admafine S0-C2”)			35	35	35	35	
硅烷偶联剂		3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业公司制、“KBM-403”)			1	1	1	1	
评价	保存稳定性			×	○	×	○		
	光固化性			○	×	○	×		
	低液晶污染性	无遮光部			△	○	△	○	
		有遮光部			×	△	×	△	

[0209] 产业上的可利用性

[0210] 根据本发明,能够提供对于长波长的光的反应性优异的噻吨酮化合物。另外,根据本发明,能够提供包含该噻吨酮化合物的光聚合引发剂、含有该光聚合引发剂且保存稳定性及遮光部固化性优异的固化性树脂组合物、使用该固化性树脂组合物而成的显示元件用组合物、以及、使用该固化性树脂组合物而成且低液晶污染性优异的液晶显示元件用密封剂。此外,根据本发明,能够提供使用该液晶显示元件用密封剂而成的上下导通材料及液晶显示元件。

[0211] 附图标记说明

[0212] 1 固化性树脂组合物

[0213] 2 黑色矩阵

[0214] 3 液晶

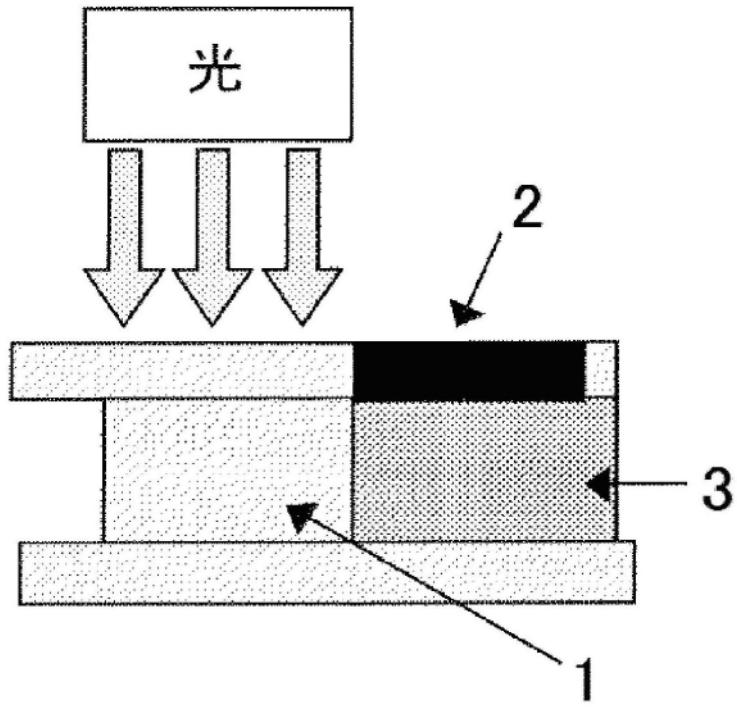


图1

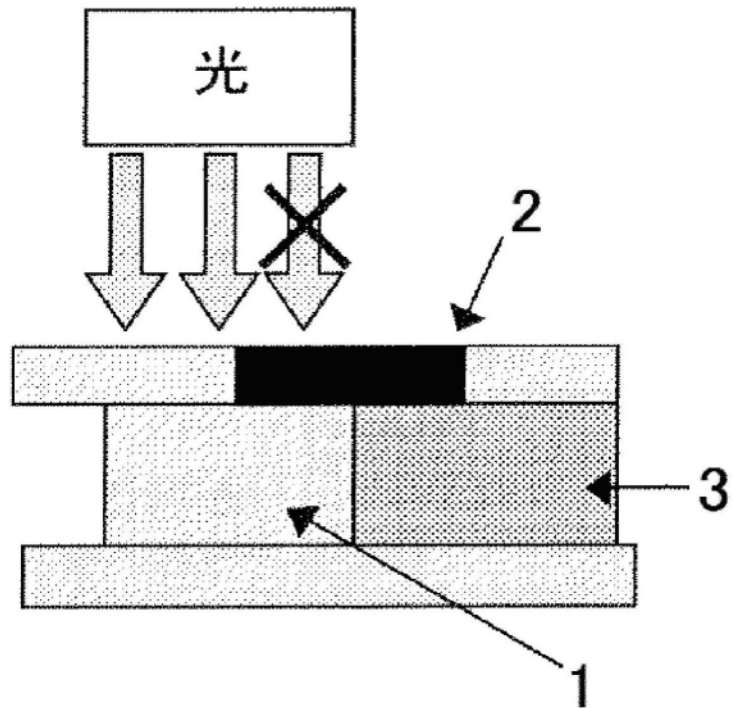


图2