



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I724291 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：107111229

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/02 (2019.01)****B32B27/28 (2006.01)**

(30)優先權：2017/03/31 日本

2017-070658

(71)申請人：日商協立化學產業股份有限公司(日本) KYORITSU CHEMICAL & CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：白井大晃 USUI, TAIKOU (JP)；宮崎健介 MIYAZAKI, KENSUKE (JP)；白石大
輔 SHIRAISHI, DAISUKE (JP)；吉川竜一 KIKKAWA, RYUICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 103140535B

JP 2004-43575A

JP 2017-2204A

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 63 頁

(54)名稱

改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物

(57)摘要

本發明係提供一種貼合基材彼此之時，發揮高的接著強度之改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物。一種改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物，其係使環氧樹脂，與作為必須成分之改質化合物，與作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐反應所得之改質樹脂；於此，前述改質化合物係選自由羧酸(但是，除了(甲基)丙烯酸以外)、羧酸酐(但是，除了(甲基)丙烯酸酐以外)、醇及硫醇所成之群中之 1 種以上之化合物。



I724291

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物

【中文】

本發明係提供一種貼合基材彼此之時，發揮高的接著強度之改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物。

一種改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物，其係使環氧樹脂，與作為必須成分之改質化合物，與作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐反應所得之改質樹脂；於此，前述改質化合物係選自由羧酸(但是，除了(甲基)丙烯酸以外)、羧酸酐(但是，除了(甲基)丙烯酸酐以外)、醇及硫醇所成之群中之1種以上之化合物。

【指定代表圖】無
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物。

【先前技術】

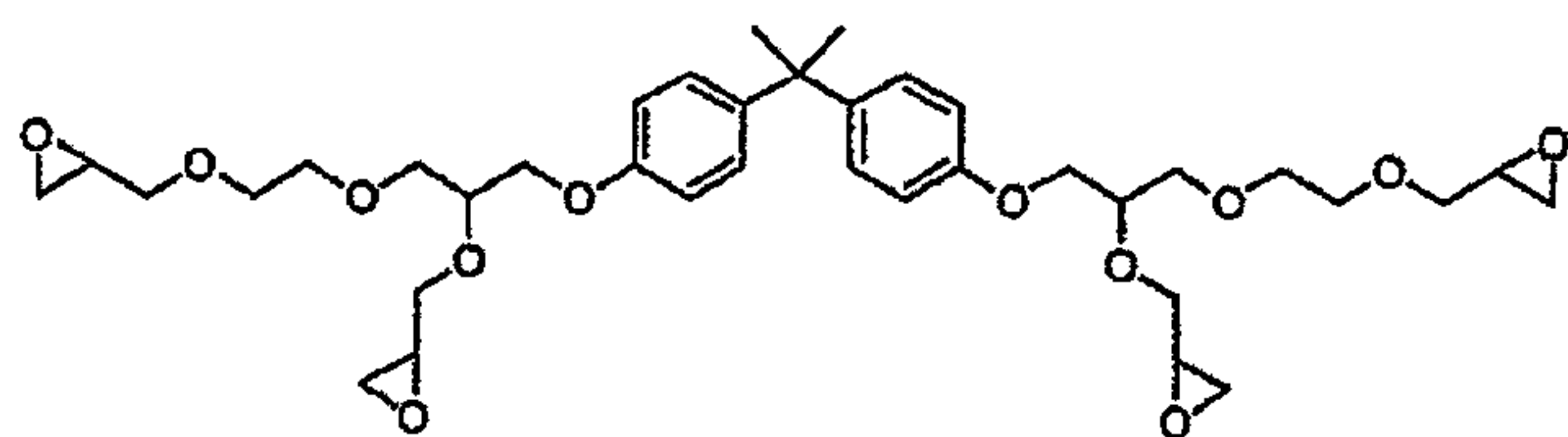
【0002】液晶顯示元件之製造方法中，滴下工法為藉由在真空下於密封劑的閉環內直接滴下液晶，進行貼合、真空開放而可製造面板之工法。在該滴下工法中，有液晶之使用量降低、液晶注入面板的時間縮短等之許多優點，成為使用現在大型基板的液晶面板之製造方法的主流。在包含滴下工法之方法中，例如使用分配器來塗佈密封劑，滴下液晶，貼合後，設置間隔，進行位置對齊，而密封劑之硬化藉由能量線硬化及/或熱硬化進行。

【0003】在專利文獻1中，作為密封劑的原料，提案藉由使二官能的酚性酚醛清漆型環氧樹脂以(甲基)丙烯酸衍生物進行部分改質，來改善液晶之配向特性。又，在專利文獻2中，作為密封劑的原料，提案將使二官能的雙酚A型環氧樹脂與乙二醇反應所得之環氧樹脂之乙二醇開環物之羥基，縮水甘油基氧基化後，以下述式所示之環氧樹脂及將該環氧樹脂以(甲基)丙烯酸衍生物進行部分改質之(甲

基)丙烯酸酯樹脂。

【 0004 】

【化 1】



[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0005 】

[專利文獻 1] 日本特開 2008-179796 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2013-241488 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【 0006 】 根據本發明者們之知識，專利文獻 1 及專利文獻 2 記載之(甲基)丙烯酸酯樹脂，於貼合液晶顯示元件之基材彼此時，有接著強度為低的問題。本發明係提供於貼合基材彼此時，發揮高的接著強度之改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物作為課題。

[用以解決問題之手段]

【 0007 】 本發明係具有以下之構成，

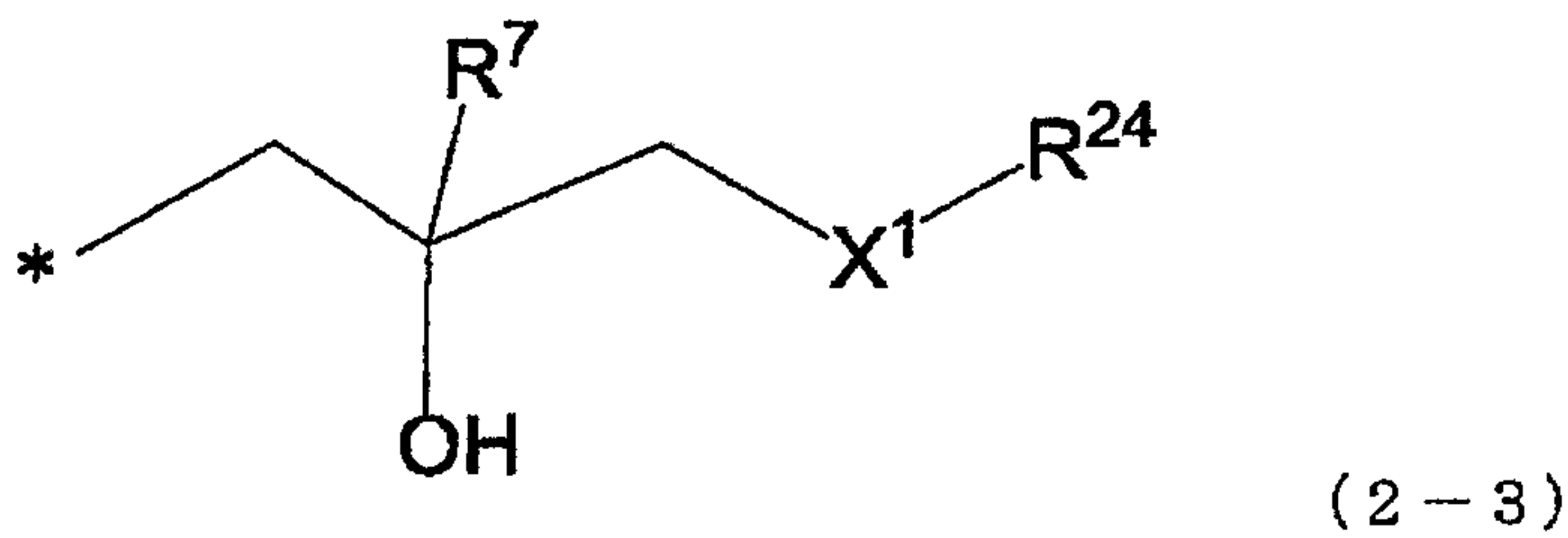
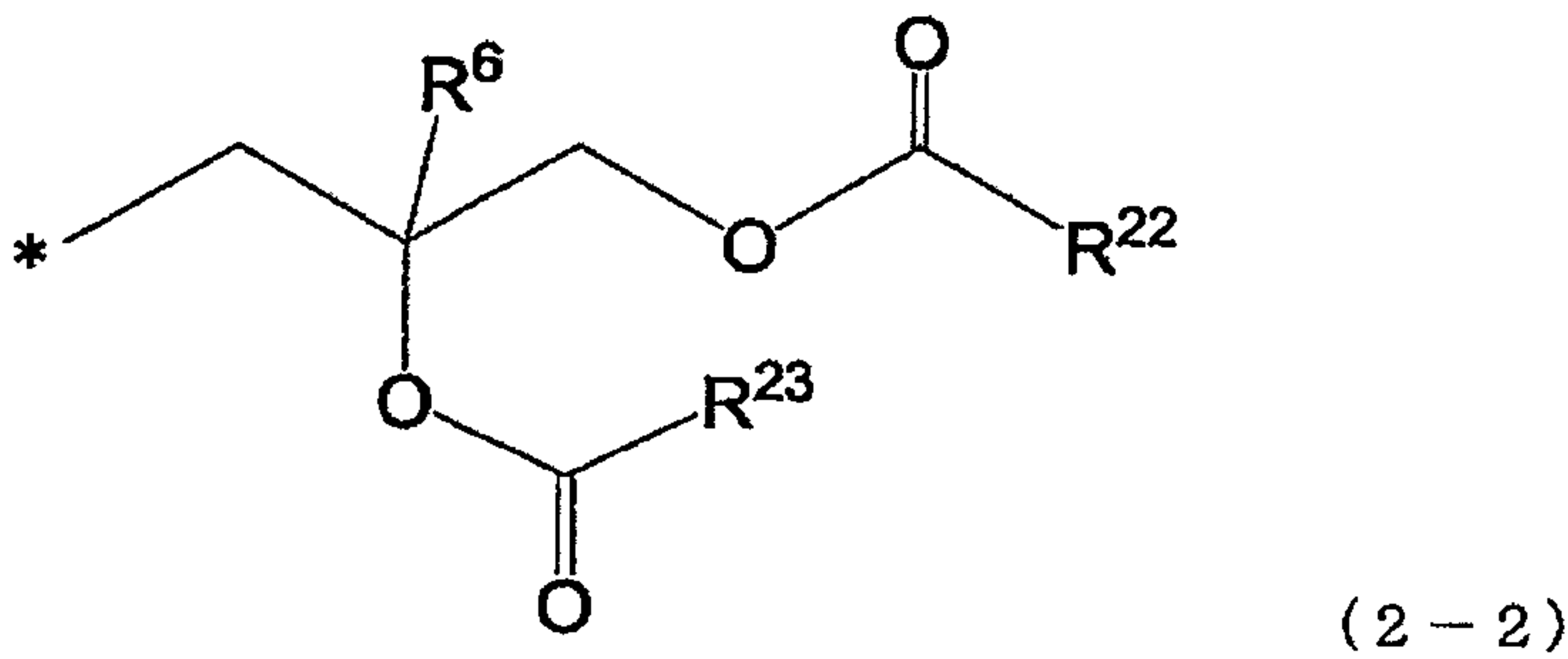
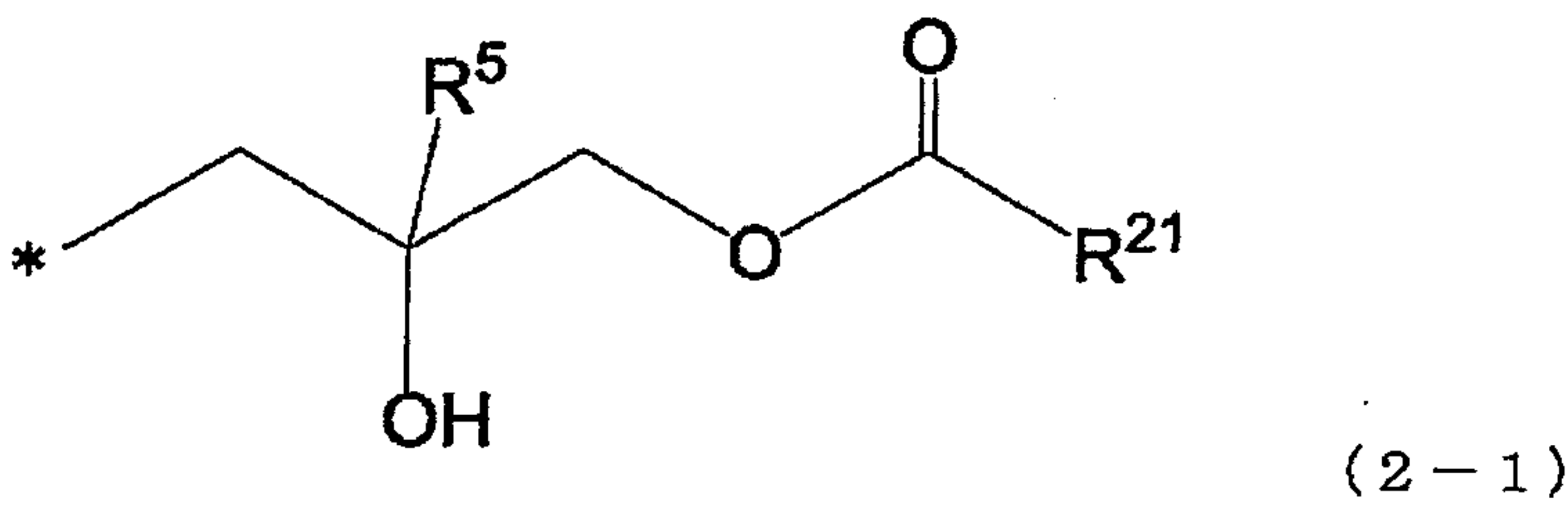
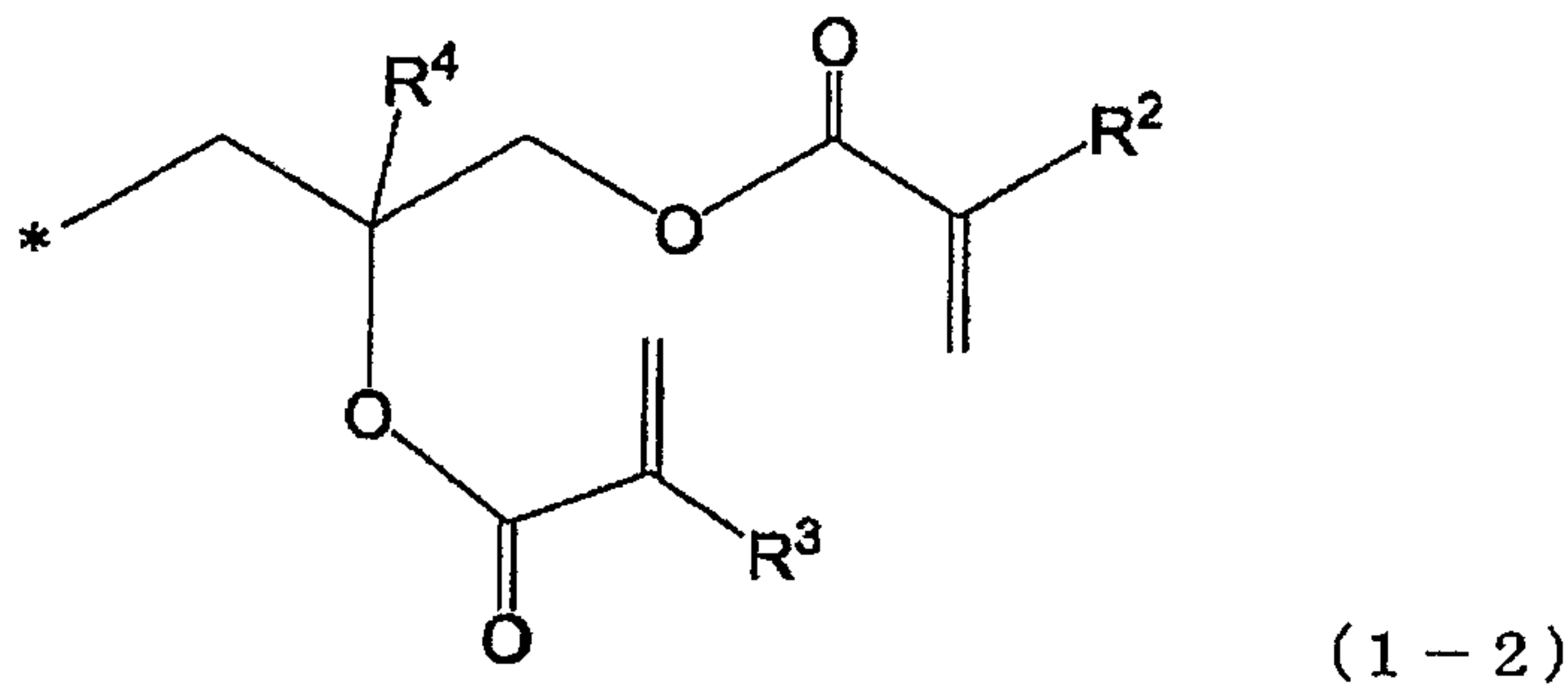
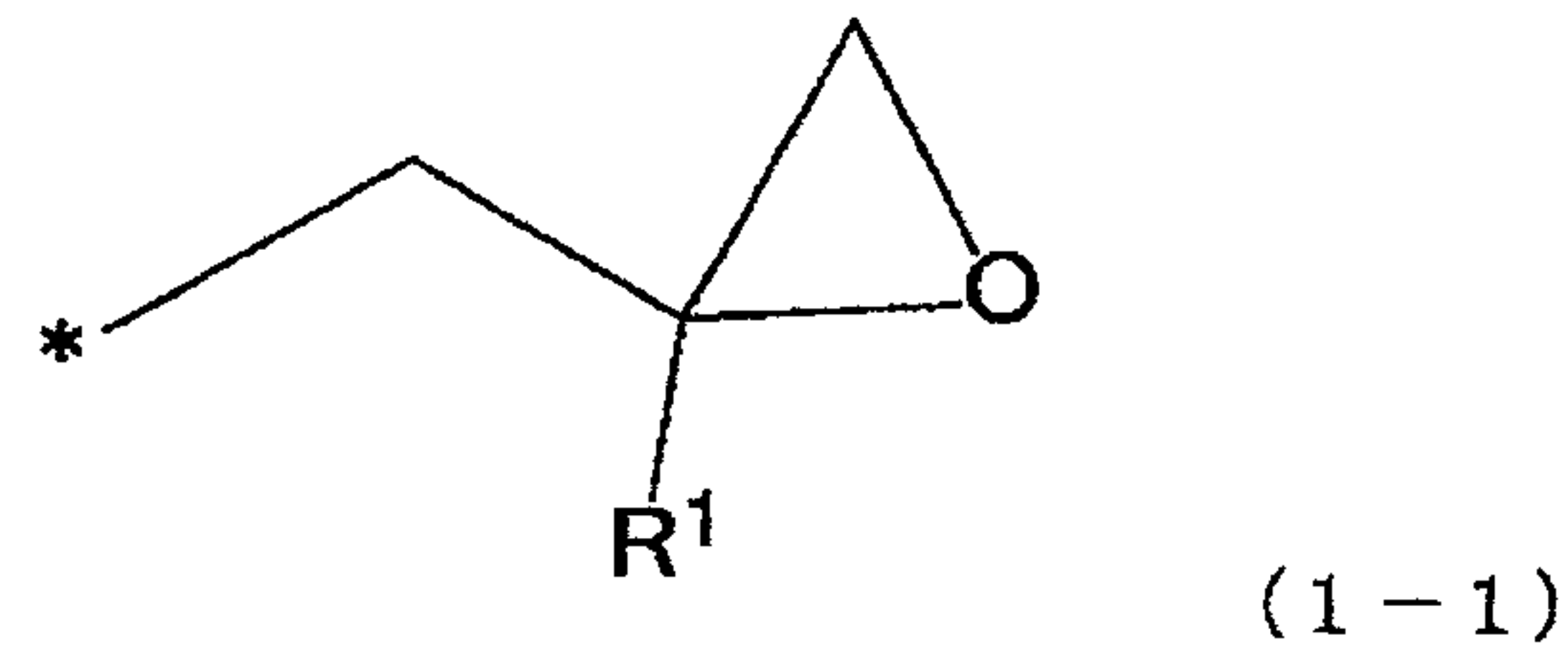
[1] 一種硬化性樹脂組成物，其特徵為，含有：

於分子中，具有選自由以下述式(1-1)表示之基及以下

述式(1-2)表示之基所組成之群中之1以上之基，且具有選自由以下述式(2-1)表示之基、以下述式(2-2)表示之基及以下述式(2-3)表示之基所成之群中之1以上之基之改質樹脂、與

熱硬化劑及/或聚合起始劑，

【化2】



[式中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各自獨立之氫原子或甲基，

R^{21} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

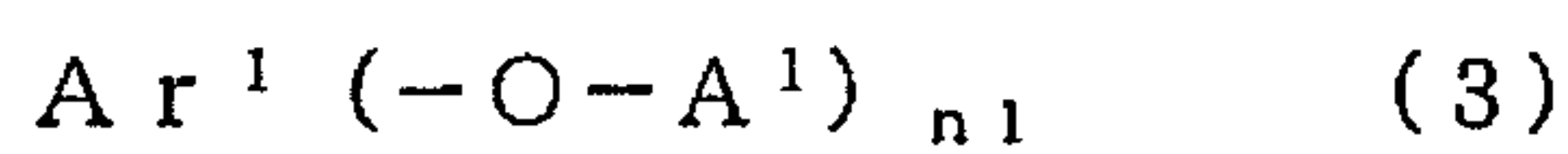
R^{22} 及 R^{23} 係各自獨立之烷基、烯基、炔基或芳基，或 R^{22} 及 R^{23} 係一起形成環構造，

X^1 係氧原子或硫原子，

R^{24} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

但是， R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 係並非乙烯基或1-甲基乙烯基]。

[2] 一種改質樹脂，其特徵為以下述式(3)表示，



[式中，

Ar^1 係碳原子數及雜原子數之合計為5以上，且包含1個以上之芳香環或雜芳香環之 $n1$ 價之基，

$n1$ 係1以上，

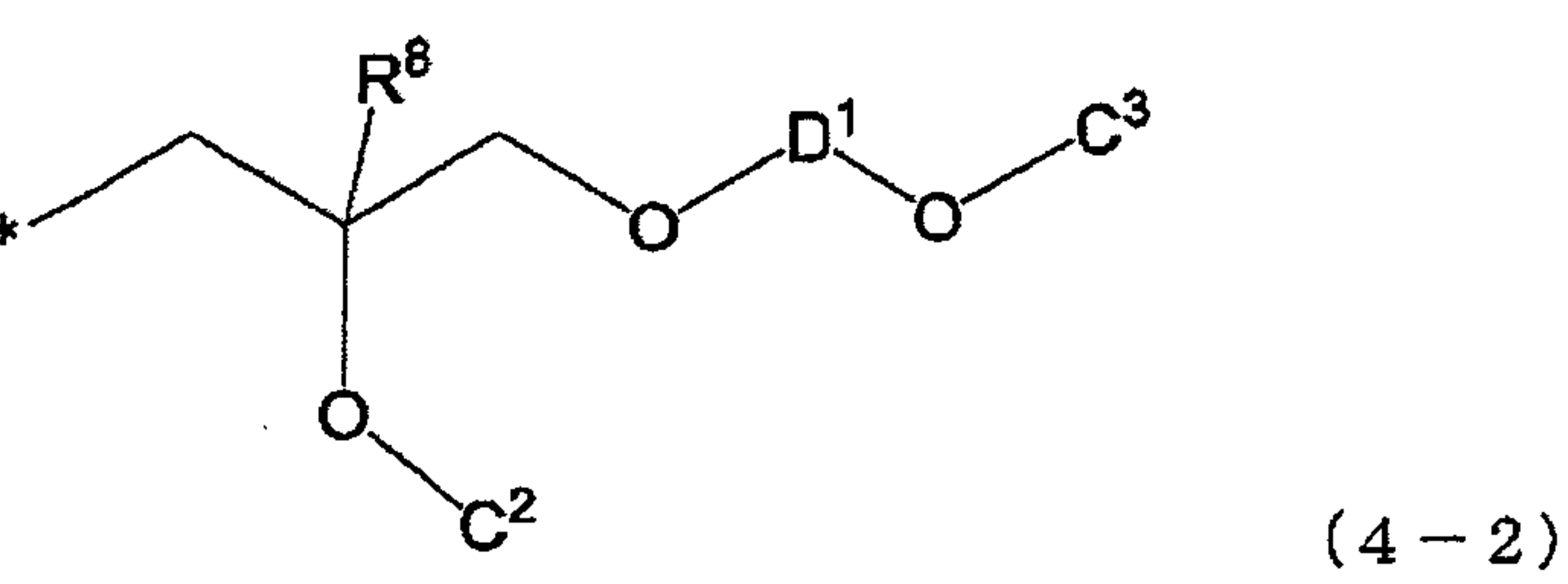
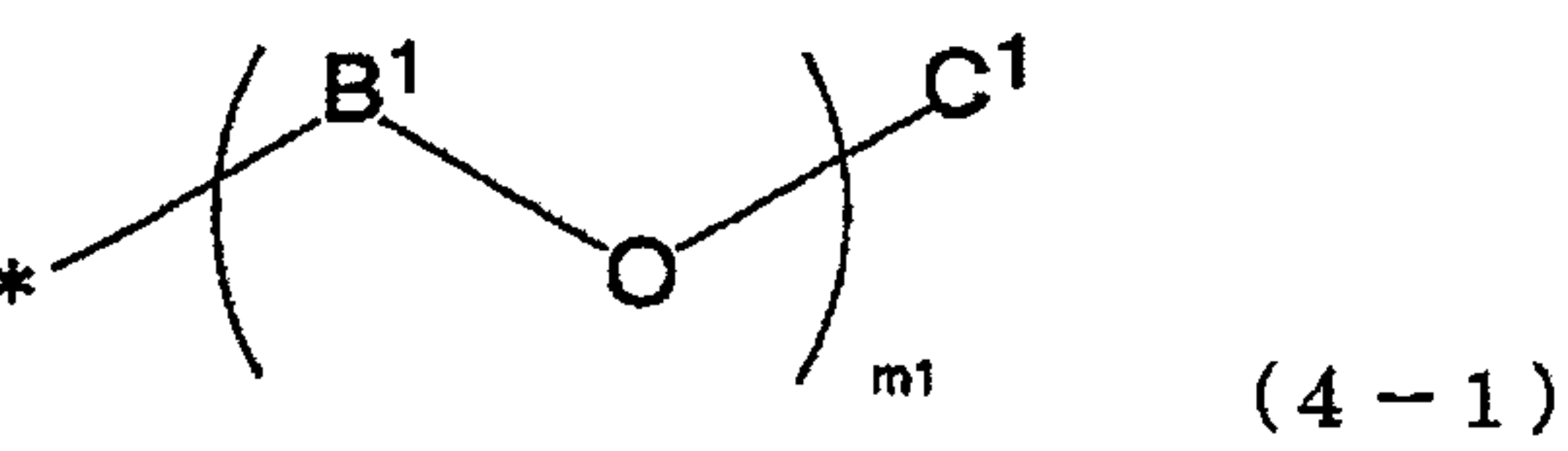
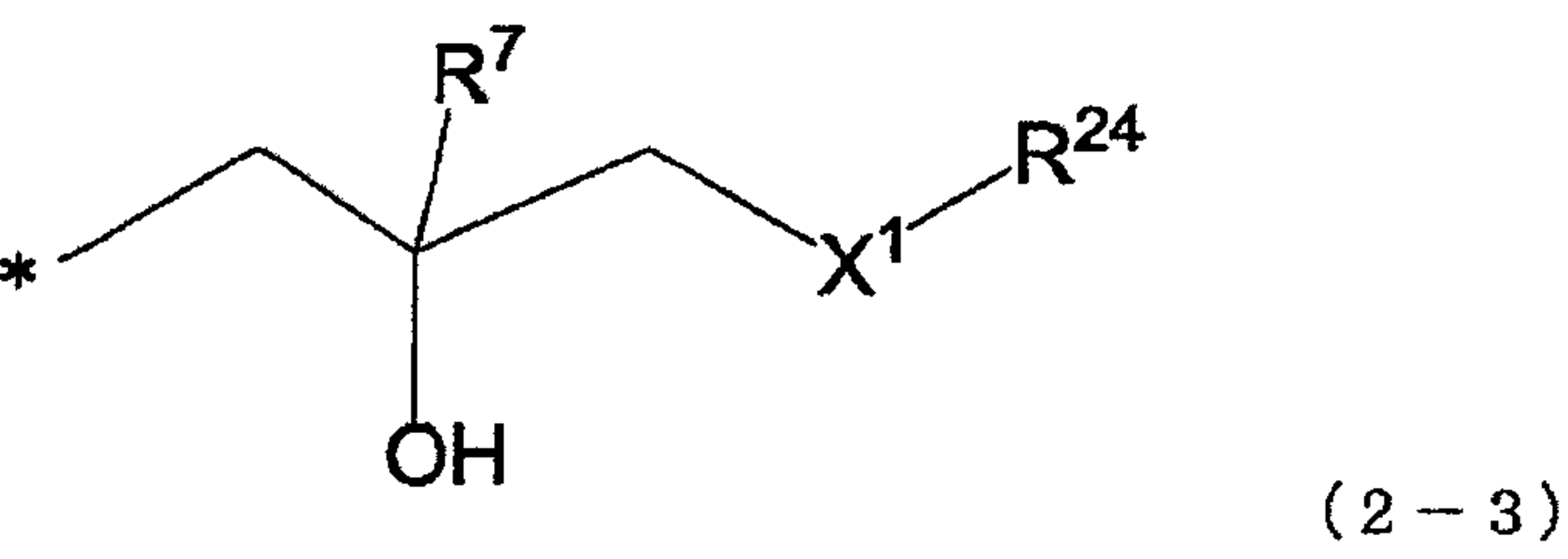
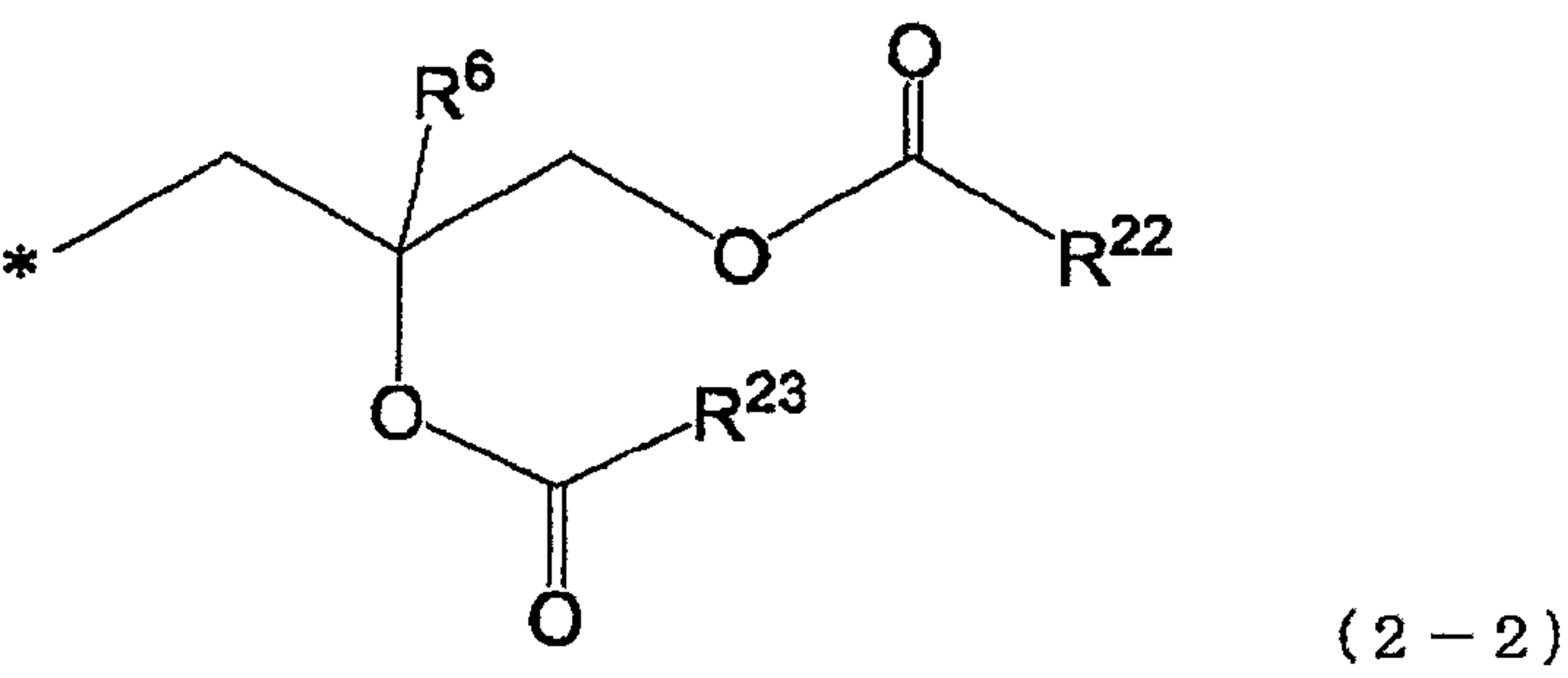
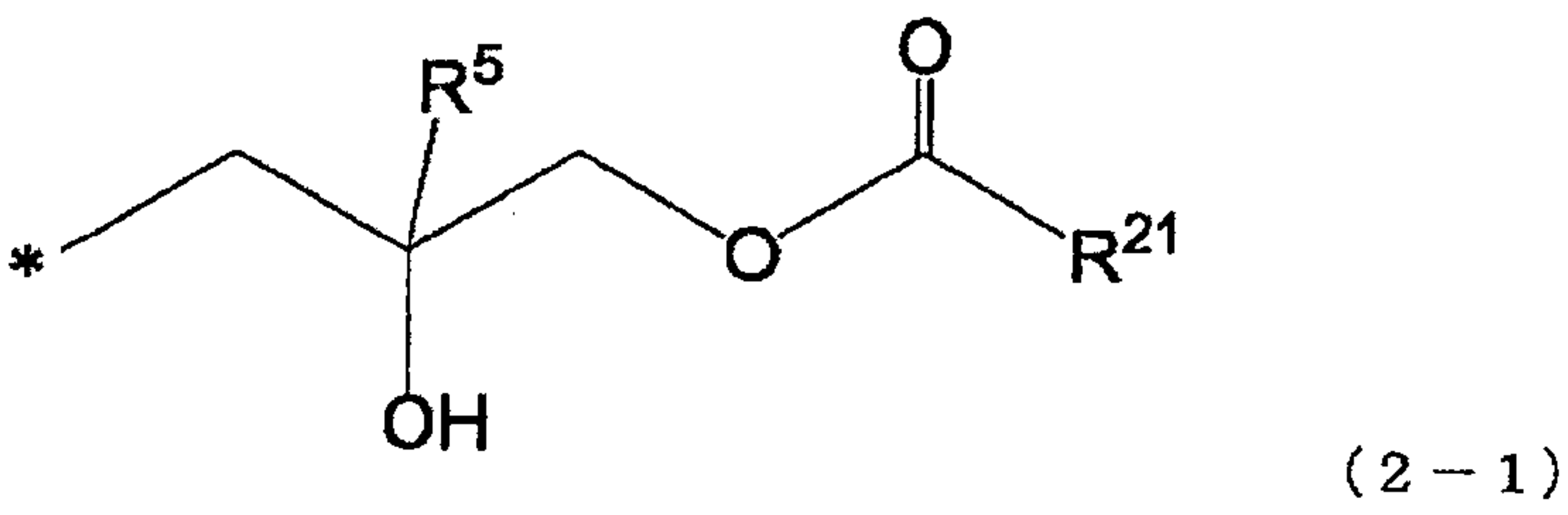
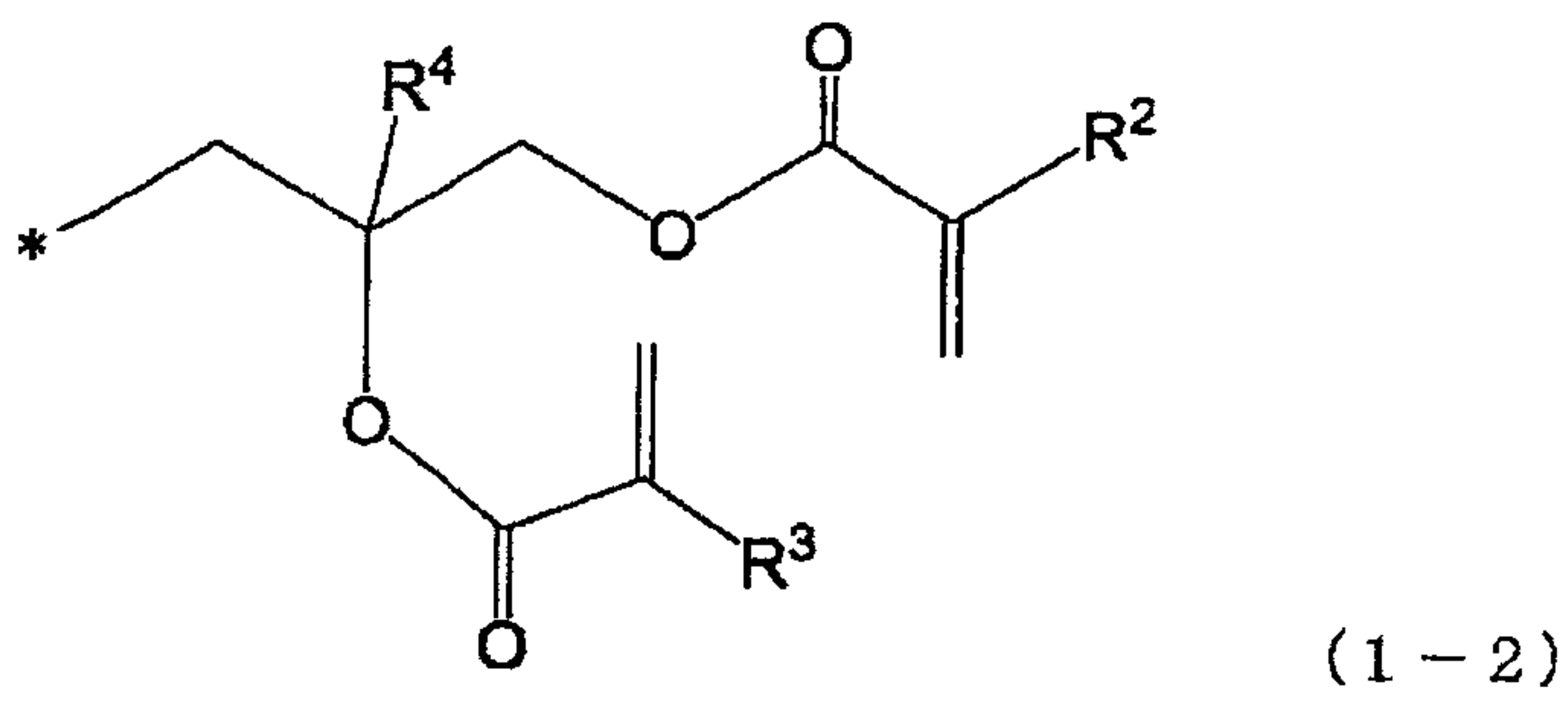
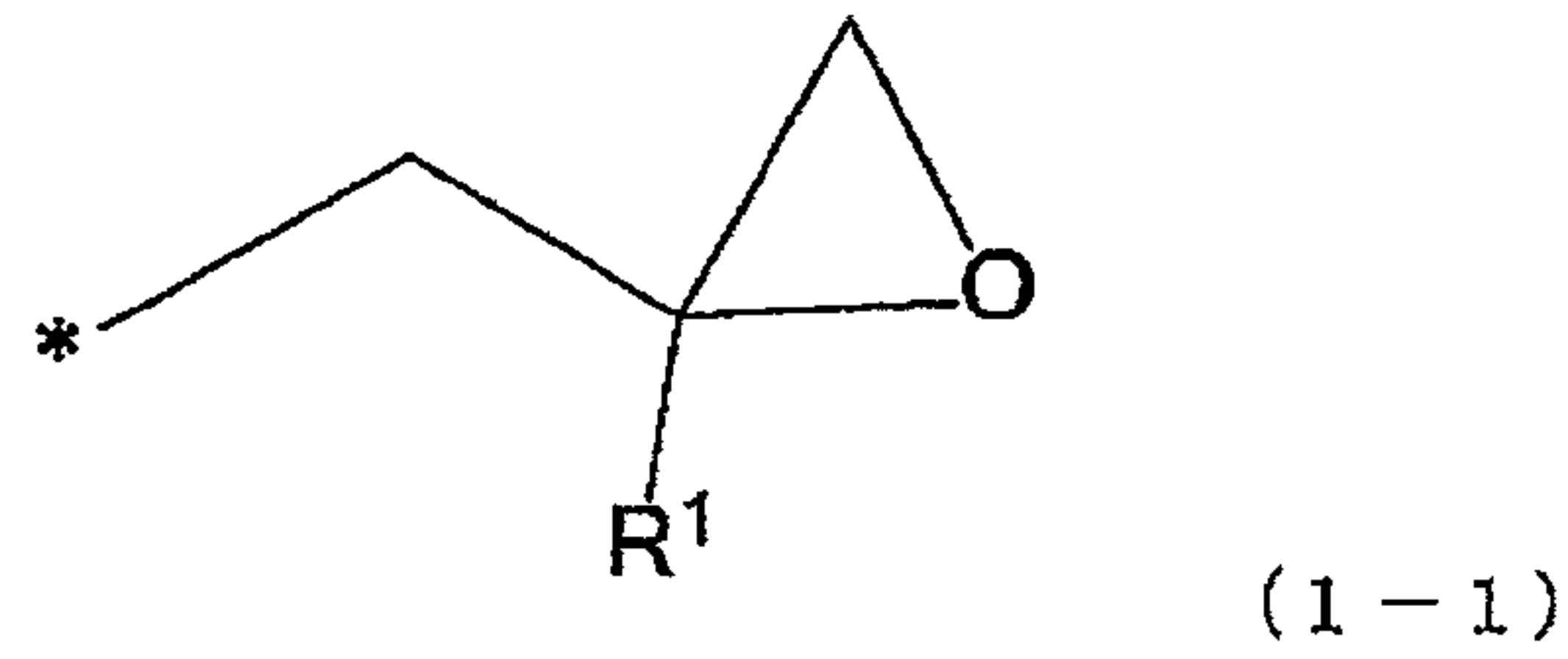
A^1 係獨立之氫原子、以下述式(1-1)表示之基、以下述式(1-2)表示之基、以下述式(2-1)表示之基、以下述式(2-2)表示之基、以下述式(2-3)表示之基、以下述式(4-1)表示之基或以下述式(4-2)表示之基，

但是，於分子中，具有選自由具有以式(1-1)表示之基或以式(1-2)表示之基之以式(4-1)表示之基；具有以式(1-1)表示之基及/或以式(1-2)表示之基之以式(4-2)表示之基；以式(1-1)表示之基及以式(1-2)表示之基所成之群中

之 1 以上之基，且

具有選自由具有以式 (2-1) 表示之基、以式 (2-2) 表示之基或以式 (2-3) 表示之基之以式 (4-1) 表示之基；具有以式 (2-1) 表示之基、以式 (2-2) 表示之基及 / 或以式 (2-3) 表示之基之以式 (4-2) 表示之基；以式 (2-1) 表示之基；以式 (2-2) 表示之基及以式 (2-3) 表示之基所成之群中之 1 以上之基]，

【化 3】



[式中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 係各自獨立之氫原子或甲基，

R^{21} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

R^{22} 及 R^{23} 係各自獨立之烷基、烯基、炔基或芳基，或 R^{22} 及 R^{23} 係一起形成環構造，

X^1 係氧原子或硫原子，

R^{24} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

但是， R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 係並非乙烯基或1-甲基乙烯基，

B^1 係獨立之亞烷基， m_1 係1以上，

D^1 係亞芳基、亞烷基-亞芳基-亞烷基、亞烷基-亞芳基、亞芳基-亞烷基-亞芳基或基： $-B^2-(O-B^2)_{m_2}-$ ， B^2 係獨立之亞烷基， m_2 係0或1以上，

C^1 、 C^2 及 C^3 係各自獨立之氫原子、以式(1-1)表示之基、以式(1-2)表示之基、以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基或以式(2-3)表示之基]。

[3]如[1]之硬化性樹脂組成物，其中，改質樹脂為如[2]之改質樹脂。

[4]如[1]或[3]之硬化性樹脂組成物，其中，進一步包含選自由環氧樹脂(但是，除了如[1]之改質樹脂以外)，

環氧樹脂之環氧基之一部分或全部被(甲基)丙烯酸酐改質之改質環氧樹脂，

環氧樹脂之環氧基之全部被改質化合物改質之改質環氧樹脂所成之群中之1以上之樹脂；

於此，前述改質化合物係選自由羧酸(但是，除了(甲基)丙烯酸以外)、羧酸酐(但是，除了(甲基)丙烯酸酐以外)、醇及硫醇所成之群中之1以上之化合物。

[5]如[1]、[3]或[4]之硬化性樹脂組成物，其係液晶用密封劑。

[6]如[2]之改質樹脂之製造方法，其中，包含使環氧樹脂，與作為必須成分之改質化合物，與作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐反應之步驟；於此，前述改質化合物係選自由羧酸(但是，除了(甲基)丙烯酸以外)、羧酸酐(但是，除了(甲基)丙烯酸酐以外)、醇及硫醇所成之群中之1種以上之化合物。

[發明之效果]

【0008】依據本發明，提供一種貼合基材彼此之時，發揮高的接著強度之改質樹脂及含有其之硬化性樹脂組成物。

【實施方式】

[用以實施本發明之形態]

【0009】以下，對於本發明之最佳的實施形態進行說明。

[說明書之定義]

本說明書中，「縮水甘油基」係指2,3-環氧基丙基。

本說明書中，「甲基縮水甘油基」係指 2,3-環氧基-2-甲基丙基。本說明書中，「環氧基」係指包含縮水甘油基及甲基縮水甘油基之至少一者。本說明書中，「(甲基)丙烯醯基」係指包含丙烯醯基($\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$)及甲基丙烯醯基($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-$)之至少一者。「可經取代的」係指「取代或非取代」。

【0010】本說明書中，使用「~」表示之數值範圍係表示分別包含「~」之前後所記載之數值作為最小值及最大值之範圍。在本說明書中，組成物中之各成分之量係在組成物中存在多種屬於各成分之物質之時，只要沒有特別註明，即指組成物中存在之該多種物質之總量。在本說明書中「步驟」這種用語不僅包含獨立之步驟，在無法明確地與其他之步驟進行區分之時，如果達到該步驟所期待之目的，則亦包含在本用語中。

【0011】本說明書中，在單獨或其他用語之組合中，「烷基」係直鏈狀或分枝狀之 1 價之基。烷基之碳原子數係 1~20 為佳，1~18 為較佳，1~10 為更佳，1~4 為特別佳。烷基係可舉例甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基等。

【0012】本說明書中，在單獨或與其他用語之組合中，「亞烷基」係直鏈狀或分枝狀之 2 價之基。亞烷基之碳原子數係 1~20 為佳，1~8 為特別佳。亞烷基係可舉例如亞甲基、仲乙基、亞乙基(乙烷-1,1-二基)、三亞甲基、仲

丙基(丙烷-1,2-二基)、亞丙基(丙烷-1,1-二基)、異亞丙基(丙烷-2,2-二基)、四亞甲基、亞丁基(丁烷-1,1-二基)、異亞丁基(2-甲基丙烷-1,1-二基)、五亞甲基、2-甲基戊烷-1,5-二基、六亞甲基、2-乙基己烷-1,6-二基、七亞甲基、八亞甲基等。

【0013】本說明書中，在單獨或與其他用語之組合中，「烯基」係直鏈狀或分枝狀之1價之基。烯基所具有之不飽和鍵之數係1~5為佳，1或2為特別佳。烯基之碳原子數係2~20為佳，3~20為較佳，3~15為更佳，3~10為特別佳。又，烯基包含乙烯基或1-甲基乙烯基之時，烯基之碳原子數可為2~20、2~15或2~10。烯基係可舉例乙烯基、1-甲基乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、9-癸烯基。

【0014】本說明書中，在單獨或與其他用語之組合中，「炔基」係直鏈狀或分枝狀之1價之基。炔基之碳原子數係2~20為佳，2~15為特別佳。炔基係可舉例乙炔基、丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基等。

【0015】烷基、亞烷基、烯基及炔基可被取代基取代。取代基並不特別限定，可舉例鹵原子、胺基等。

【0016】本說明書中，在單獨或與其他用語之組合中，「芳基」係具有單環或多環之芳香族環之1價之基。

芳基之碳原子數係6~20為佳。芳基係可舉例苯基、聯苯基、萘基、三苯基、蒽基、芴基等，以苯基為佳。

【0017】本說明書中，在單獨或與其他用語之組合中，「亞芳基」係具有單環或多環之芳香族環之2價之基。亞芳基之碳原子數係6~20為佳。亞芳基係可舉例伸苯基、伸萘基、蒽基、菲基等，以伸苯基，伸萘基為佳。

【0018】芳基及亞芳基可被取代基取代。取代基並不特別限定，可舉例烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基巰基、環烷基、鹵原子。烷基之碳原子數係1~4為佳。烷氧基中之烷基部分係碳原子數為1~4之烷基為佳。作為烷氧基係可舉例甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。烷基羰基及烷基巰基中之烷基部分有碳原子數為1~4之烷基為佳。作為烷基羰基係可舉例乙醯基、丙醯基、2-甲基丙醯基、丁醯基等。作為烷基巰基係可舉例甲基巰基、乙基巰基、丙基巰基、異丙基巰基、丁基巰基、異丁基巰基、仲丁基巰基、叔丁基巰基等。環烷基係碳原子數3~20之單環或多環之脂肪族烴基，且可舉例環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基、金剛烷基等。

【0019】

[硬化性樹脂組成物]

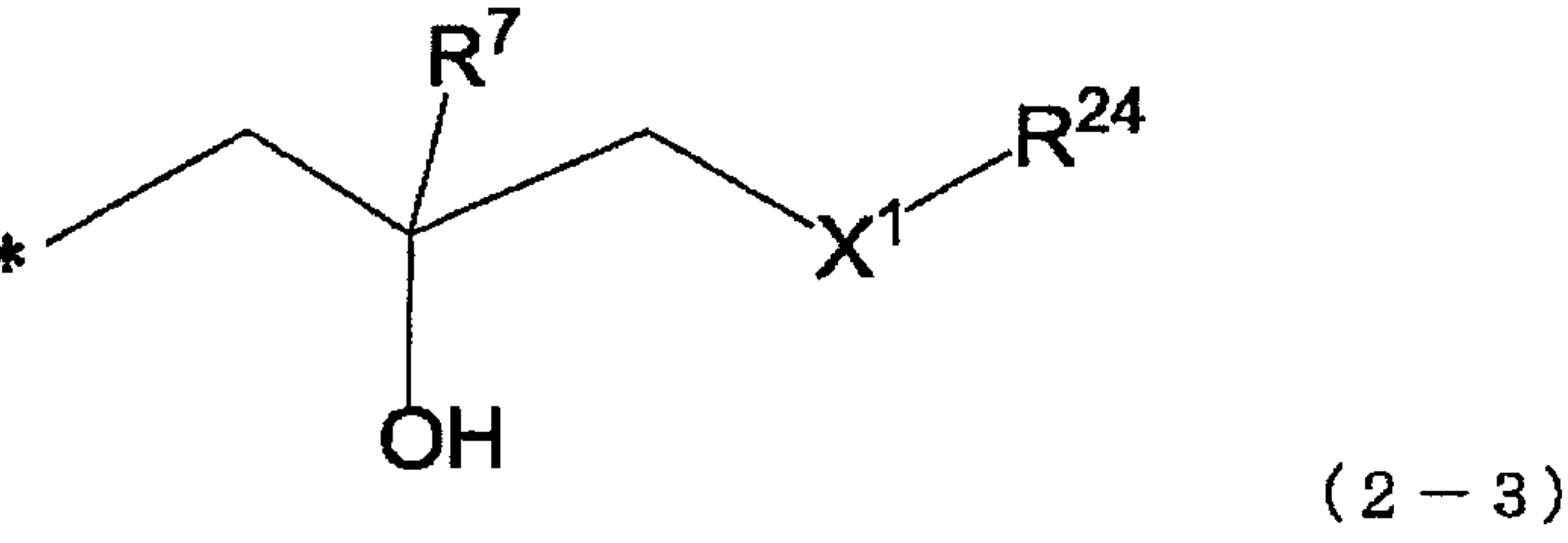
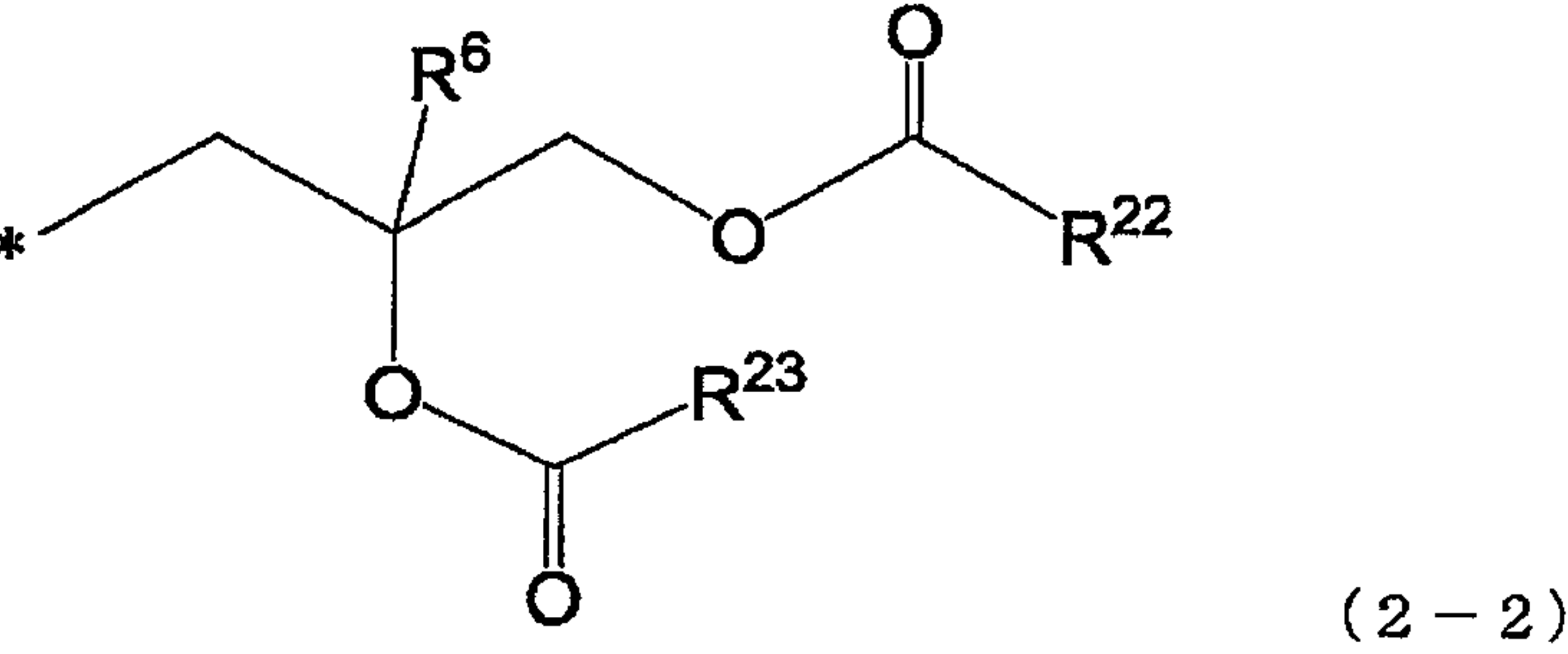
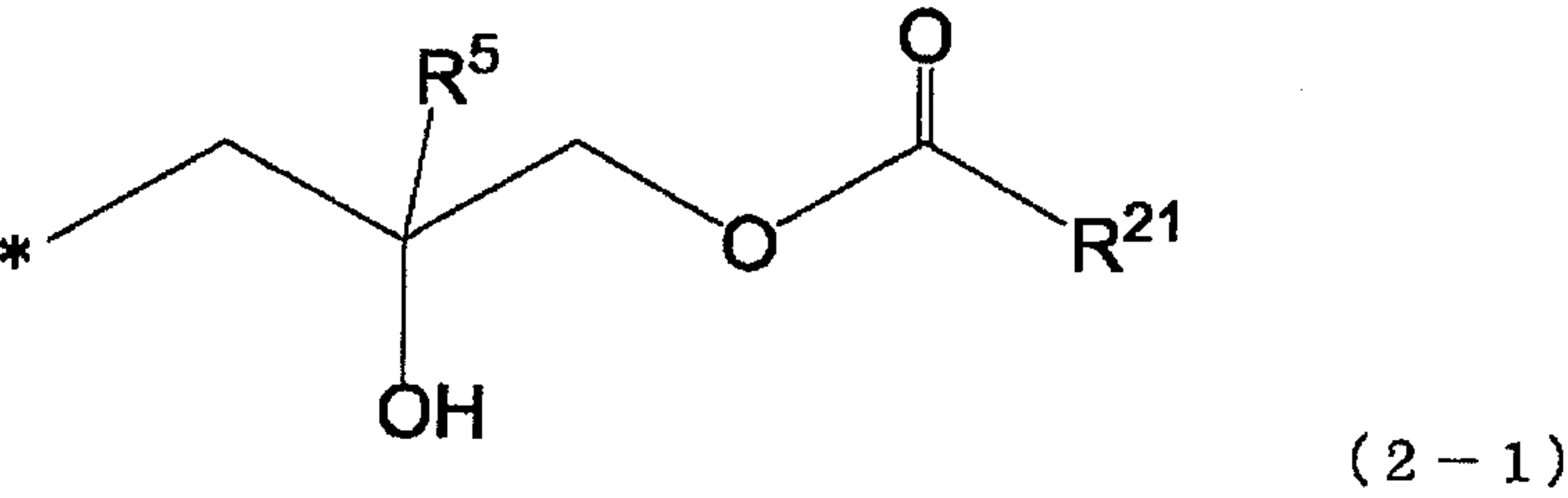
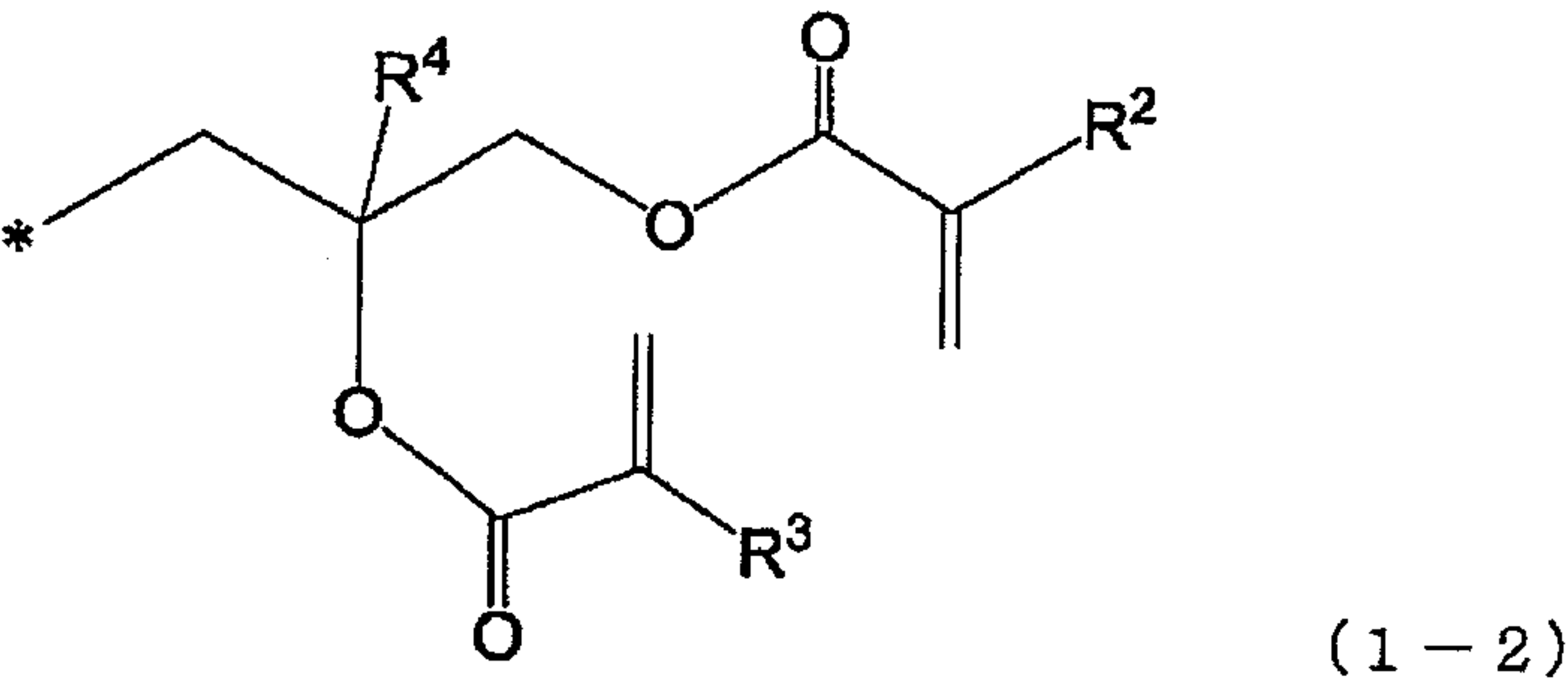
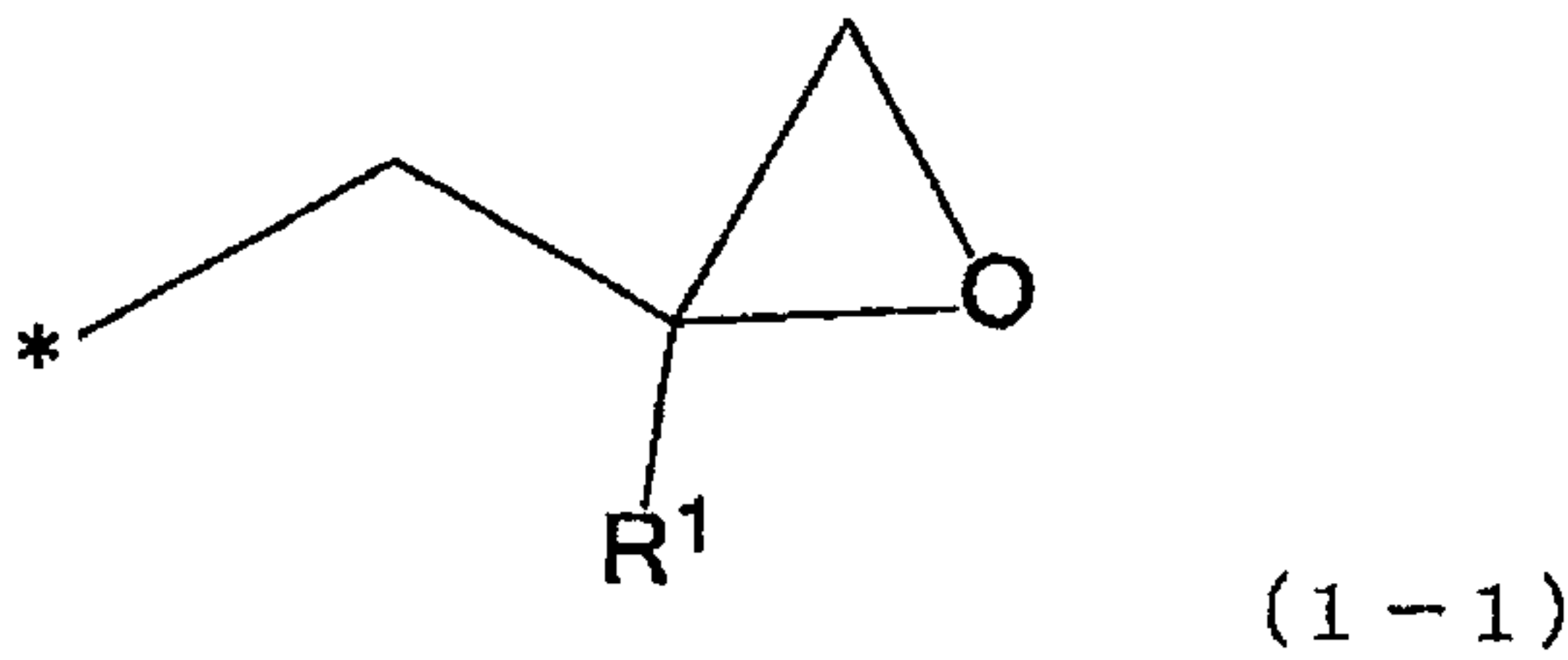
一種硬化性樹脂組成物，其特徵為，含有：

於分子中，具有選自由以下述式(1-1)表示之基及以下述式(1-2)表示之基所組成之群中之1以上之基，且具有選

自由以下述式(2-1)表示之基、以下述式(2-2)表示之基及
以下述式(2-3)表示之基所成之群中之1以上之基之改質樹
脂、與

熱硬化劑及/或聚合起始劑，

【化4】



[式中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 係各自獨立之氫原子或甲基，

R^{21} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

R^{22} 及 R^{23} 係各自獨立之烷基、烯基、炔基或芳基，或 R^{22} 及 R^{23} 係一起形成環構造，

X^1 係氧原子或硫原子，

R^{24} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

但是， R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 係並非乙烯基或1-甲基乙烯基]。

【0020】

(改質樹脂)

改質樹脂係於分子中，具有選自由以式(1-1)表示之基及以式(1-2)表示之基所成之群中之1以上之基，且具有選自由以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基及以式(2-3)表示之基所成之群中之1以上之基(以下，亦稱為「第一之改質樹脂」)。

【0021】第一之改質樹脂為具有選自由以式(1-1)表示之基及以式(1-2)表示之基所成之群中之1以上之基，故具有環氧樹脂及/或環氧樹脂之作為(甲基)丙烯酸酐改質樹脂之特性。又，除了以式(1-1)表示之基及/或以式(1-2)表示之基之外，第一之改質樹脂為藉由具有選自由以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基及以式(2-3)表示之基所成之群中之1以上之基，除了前述之環氧樹脂等之特性之外，亦可具有藉由選自由改質化合物(即，羧酸(但是，除了(甲

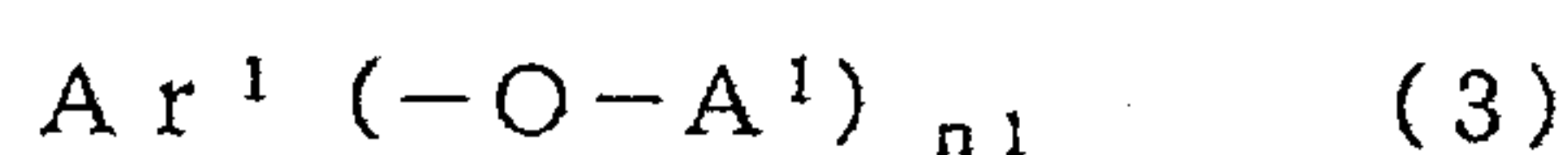
基)丙烯酸之外)、羧酸酐(但是，(除了甲基)丙烯酸酐之外)、醇及硫醇所成之群中之1種以上之化合物)被賦予之另外之特性。

【0022】以式(1-1)表示之基、以式(1-2)表示之基、以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基及以式(2-3)表示之基係指一價之基，且此等之基中之「*」係指鍵結位置。對於後述之以式(4-1)表示之基、以式(4-2)表示之基、以式(4-3)表示之基及以式(4-4)表示之基亦同樣。

【0023】式(2-2)中，一起形成環構造之 R^{22} 及 R^{23} 係指與 R^{22} 及 R^{23} 所鍵結之 $C(=O)OC^*CH_2OC(=O)$ 基一起形成環構造。於此， C^* 係 R^6 所鍵結之碳原子。此時， $-R^{22}R^{23}-$ 係不特別限定，但可舉例被亞烷基；伸烯基；伸炔基；亞芳基；環亞烷基；亞芳基或是環亞烷基中斷之亞烷基、伸烯基或伸炔基等。於此，伸烯基及伸炔基係可舉例由烯基及炔基，除去1個之氫原子之基。

【0024】第一之改質樹脂中，除了以式(1-1)表示之基、以式(1-2)表示之基、以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基及以式(2-3)表示之基以外之部分為任意，且可例如芳香族或脂肪族之基。

【0025】作為第一之改質樹脂係可舉例以下述(3)表示之改質樹脂(以下，亦稱為「第二之改質樹脂」)，



[式中，

Ar^1 係碳原子數及雜原子數之合計為5以上，且包含1

個以上之芳香環或雜芳香環之 n_1 價之基，

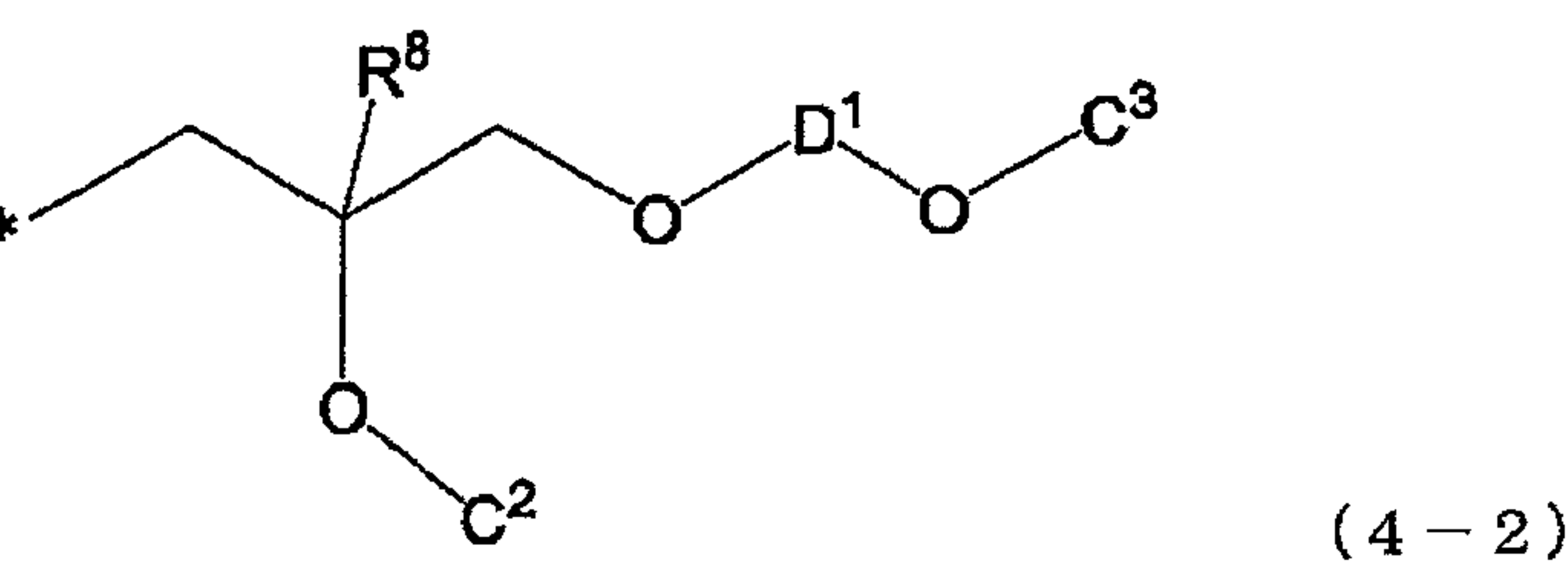
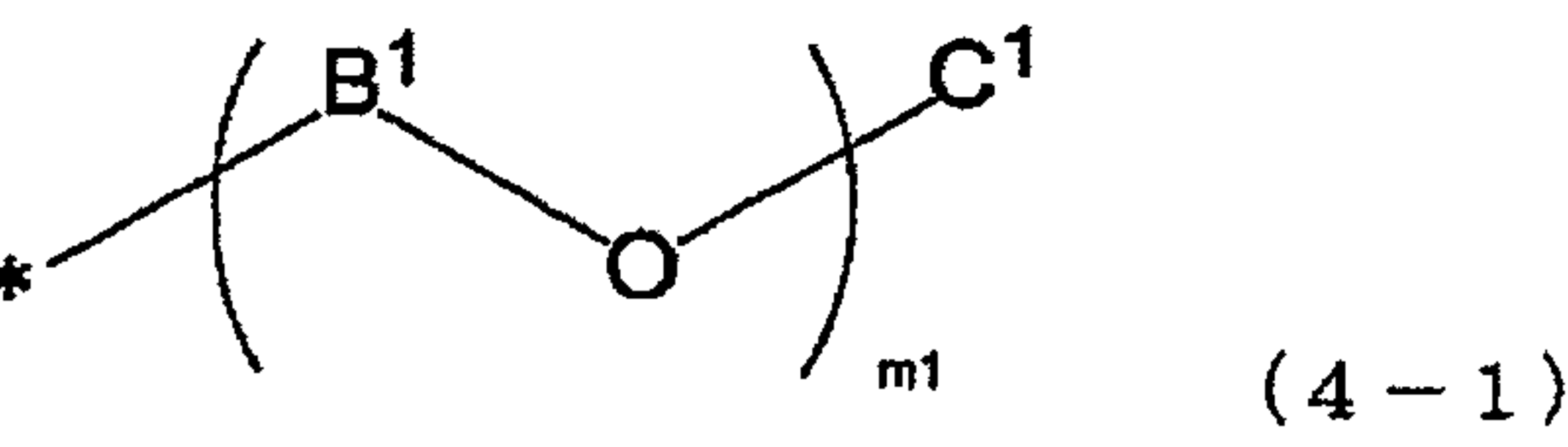
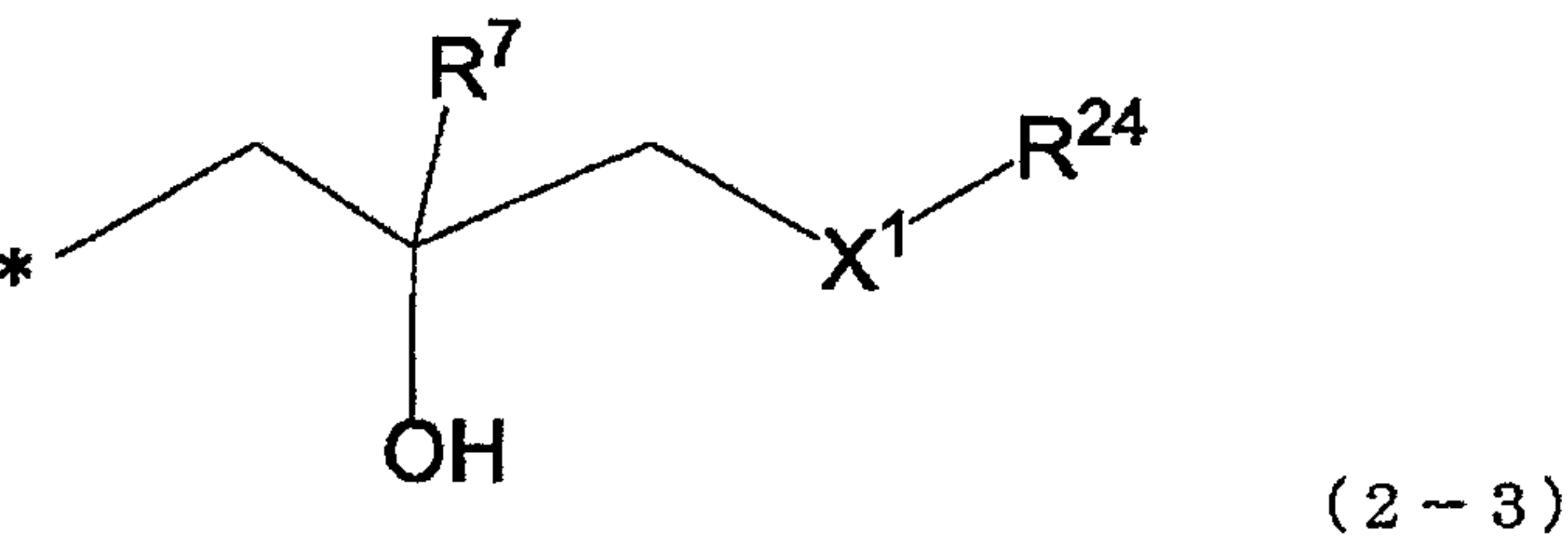
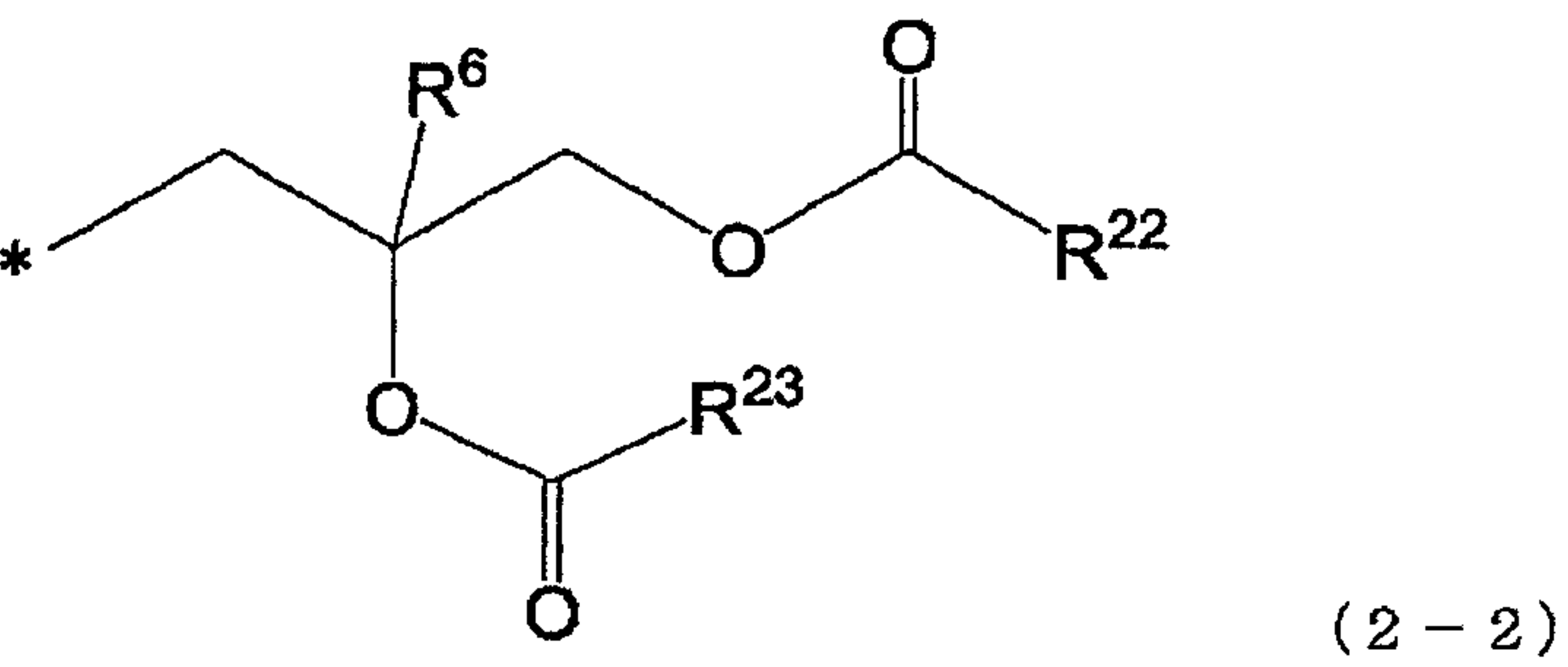
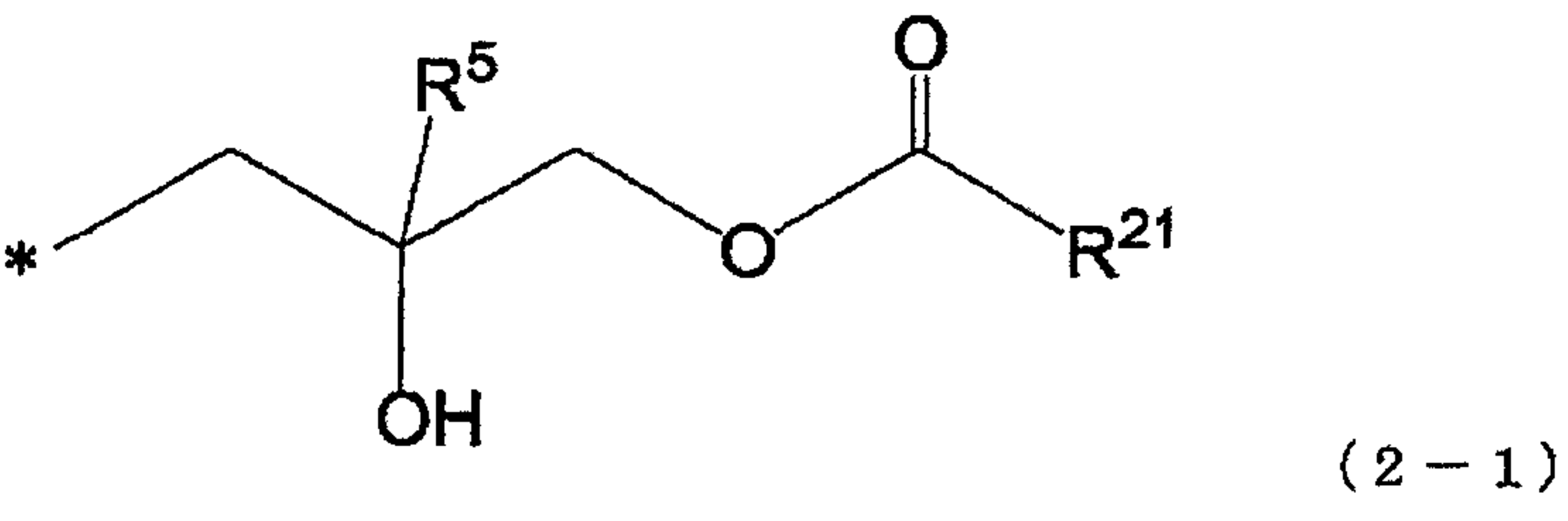
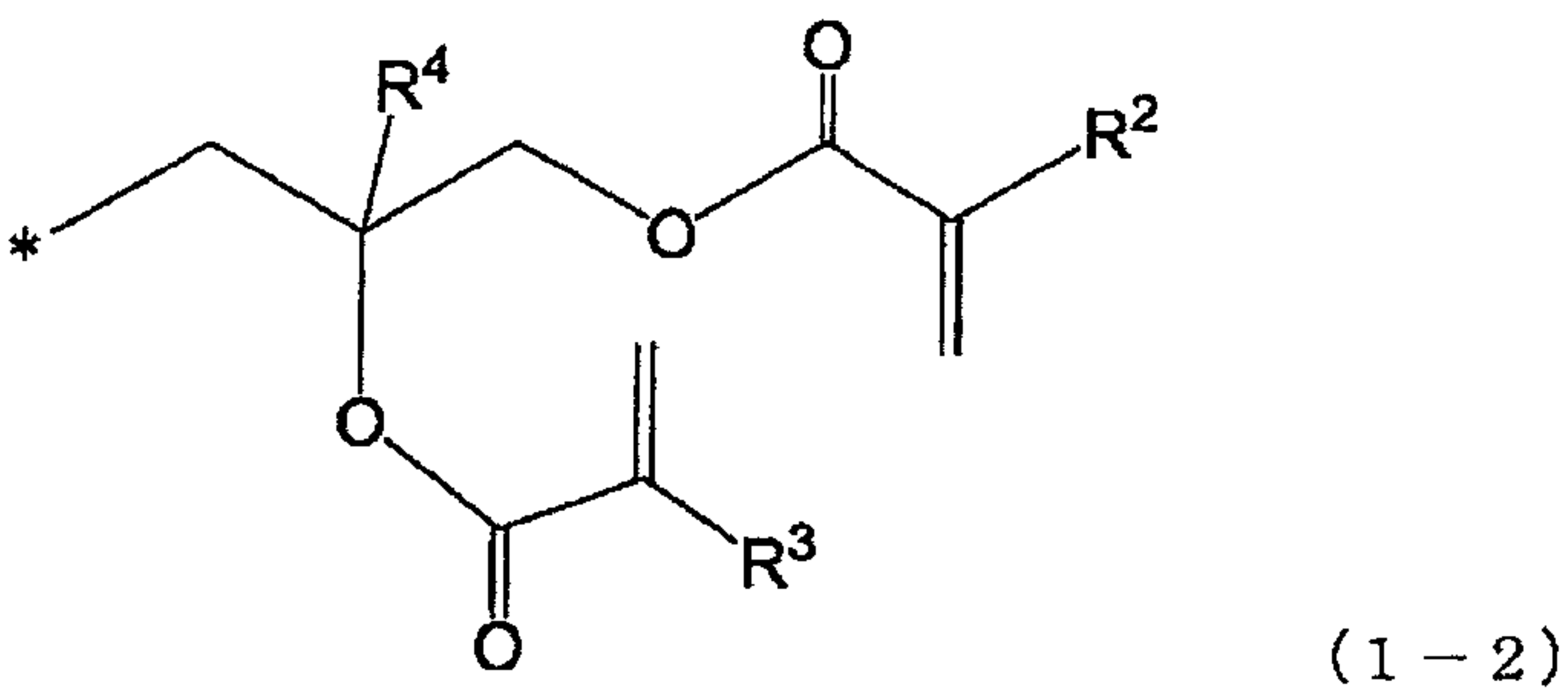
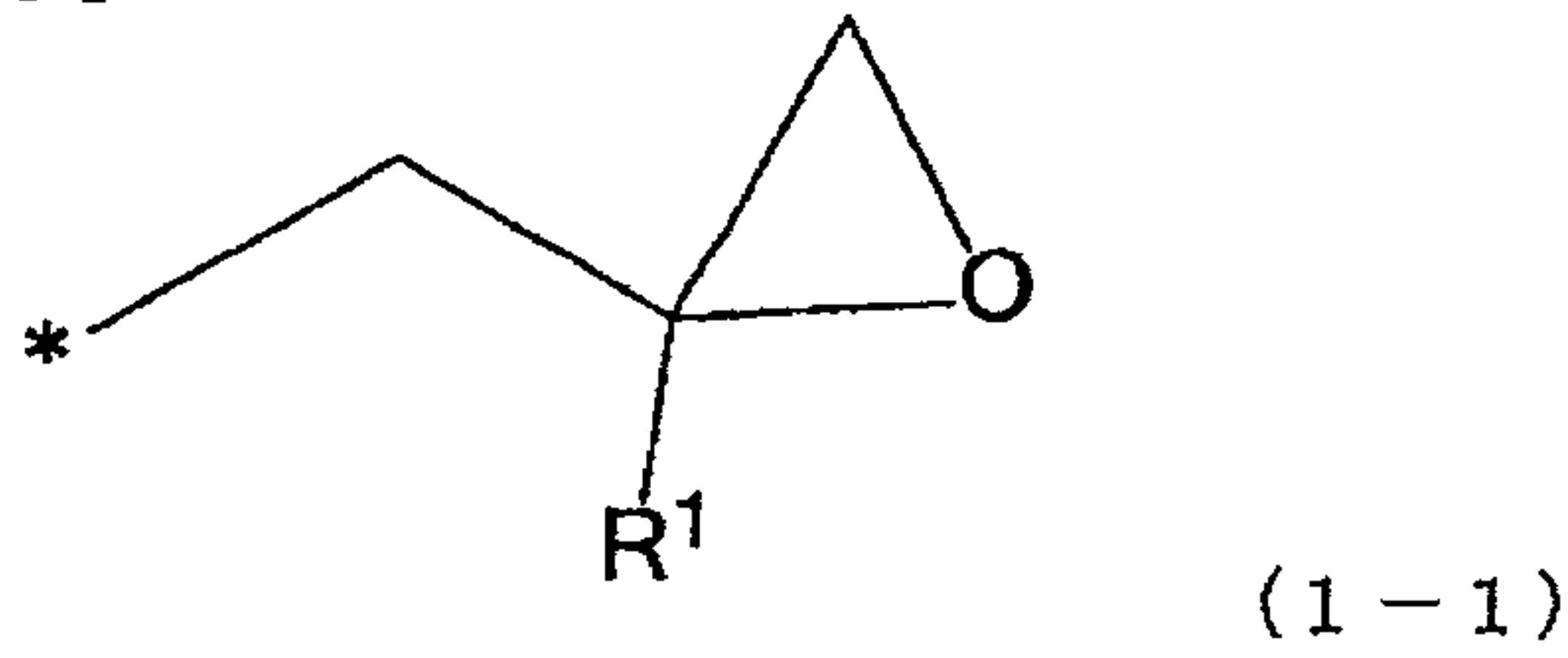
n_1 係1以上，

A^1 係獨立之氫原子、以下述式(1-1)表示之基、以下述式(1-2)表示之基、以下述式(2-1)表示之基、以下述式(2-2)表示之基、以下述式(2-3)表示之基、以下述式(4-1)表示之基或以下述式(4-2)表示之基，

但是，於分子中，具有選自由具有以式(1-1)表示之基或以式(1-2)表示之基之以式(4-1)表示之基；具有以式(1-1)表示之基及/或以式(1-2)表示之基之以式(4-2)表示之基；以式(1-1)表示之基及以式(1-2)表示之基所成之群中之1以上之基，且

具有選自由具有以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基或以式(2-3)表示之基之以式(4-1)表示之基；具有以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基及/或以式(2-3)表示之基之以式(4-2)表示之基；以式(2-1)表示之基；以式(2-2)表示之基及以式(2-3)表示之基所成之群中之1以上之基]，

【化 5】



[式中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 係各自獨立之氫原子或甲基，

R^{21} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

R^{22} 及 R^{23} 係各自獨立之烷基、烯基、炔基或芳基，或 R^{22} 及 R^{23} 係一起形成環構造，

X^1 係氧原子或硫原子，

R^{24} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

但是， R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 係並非乙烯基或1-甲基乙烯基，

B^1 係獨立之亞烷基， $m1$ 係1以上，

D^1 係亞芳基、亞烷基-亞芳基-亞烷基、亞烷基-亞芳基、亞芳基-亞烷基-亞芳基或基： $-B^2-(O-B^2)_{m2}-$ ， B^2 係獨立之亞烷基， $m2$ 係0或1以上，

C^1 、 C^2 及 C^3 係各自獨立之氫原子、以式(1-1)表示之基、以式(1-2)表示之基、以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基或以式(2-3)表示之基]。

【0026】式(3)中， $n1$ 係1~8為佳，1~4為特別佳。

【0027】式(3)中， Ar^1 所包含之碳原子數為4~40，氧原子數為0~5、氮原子數為0~5、硫原子數為0~5，且 Ar^1 所包含之環構造之數1~5為佳。

【0028】 Ar^1 所包含之環構造(芳香環及/或雜芳香環)係可單獨一種存在，亦可多種存在兩種以上，前述環構造係可單環構造，亦可縮合環構造。又，此等之環構造係可介由直接鍵或連結基來鍵結，並且存在多個。雖然不特別

限定，但 Ar^1 係 1 個以上之環構造作為必須之基(芳香環及/或雜芳香環)以及僅由選自由連結基 1、連結基 2 及取代基所成之群中之 1 種以上所成之基作為任意之基為佳。於此，連結基 1 係連結複數之環構造者，且連結基 2 係於式 (3) 中，連結 Ar^1 與 $(-\text{O}-\text{A}^1)$ 者。

【0029】作為該連結基 1 及 2 之例，可舉例亞烷基、烷叉基、伸烷氧基、醚基、酯基、酮基、硫醚基、磺醯基等。又，式 (3) 中，鍵結於 Ar^1 之氧原子與 Ar^1 所包含之環構造係指可介由該連結基 2 鍵結，但 Ar^1 所包含之環構造係與鍵結於 Ar^1 之氧原子直接鍵結為佳。作為連結基 2 係亞烷基、烷叉基、伸烷氧基、或酮基為較佳。作為連結基 1 或 2 之例之亞烷基係碳數 1~4 為較佳，烷叉基係碳數 2~4 較佳。

【0030】又，此等之環構造係可具有分別獨立之取代基。作為這般的取代基之例係可舉例烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基巯基、環烷基、鹵原子等。

【0031】作為 Ar^1 所包含之環構造之例係可舉例苯環、萘環、芴環、蔥環、呋喃環、吡咯環、噻吩環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡啶環、噻嗪環以及前述之取代基所鍵結於此等之環者。

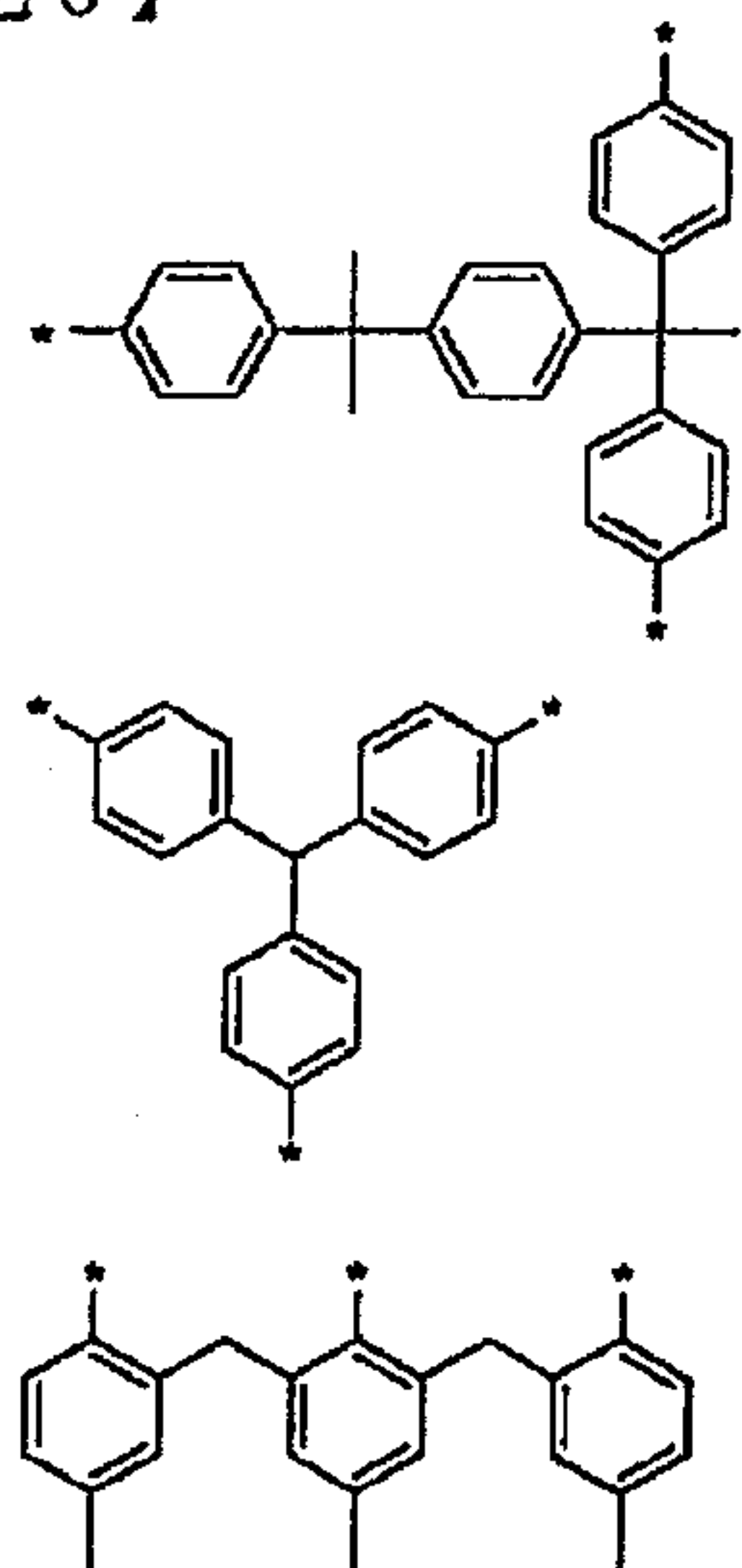
【0032】作為 n_1 為 1 之時之 Ar^1 之具體例係可舉例苯基、聯苯基、萘基、三苯基、蔥基、芴基等。

【0033】作為 n_1 為 2 之時之 Ar^1 之具體例係可舉例碳原子數 6~20 之亞芳基、碳原子數 6~20 之亞芳基-碳原子數 1~6 之亞烷基-碳原子數 6~20 之亞芳基或碳原子數 6~20 之亞芳

基-O-(R⁵¹-O)_{m3}-碳原子數6~20之亞芳基(式中，R⁵¹係碳原子數1~8之亞烷基、m3係0或1~6之整數)，伸苯基-亞異丙基-伸苯基(從雙酚A中除去2個羥基之基)、伸苯基-亞甲基-伸苯基(從雙酚F中除去2個羥基之基)、從伸苯基-亞乙基-伸苯基(從雙酚AD中除去2個羥基之基)等之雙酚類除去2個之羥基之基為佳。

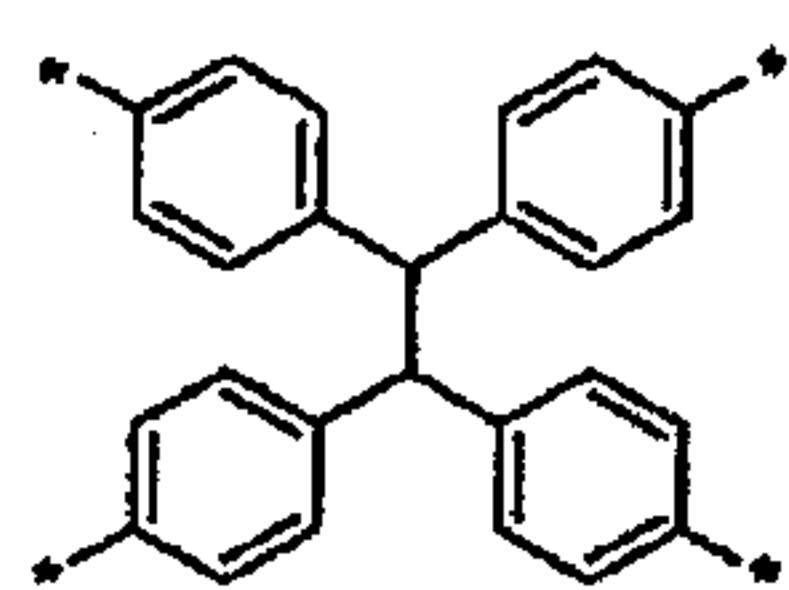
【0034】作為n1為3之時之Ar¹之具體例係可舉例下述式。於此，*係顯示鍵結位置。

【化6】



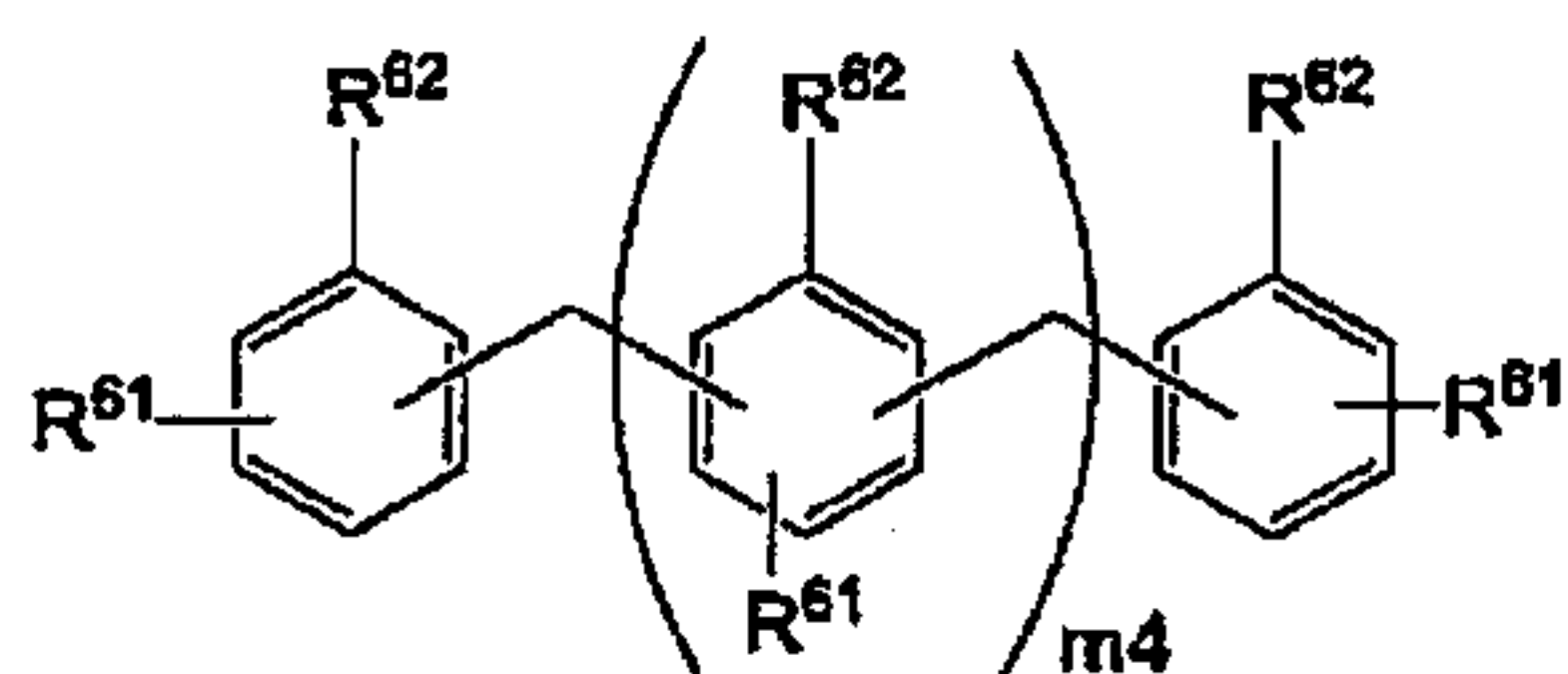
【0035】作為n1為4之時之Ar¹之具體例係可舉例下述式。於此，*係顯示鍵結位置。

【化7】



【0036】作為n1為2以上之時之Ar¹之具體例係亦可舉例以下述式表示之酚性酚醛清漆，

【化8】



[式中， R^{61} 係獨立之氫原子、碳原子數1~4之烷基， $m4$ 係0或1以上， R^{62} 係獨立之鍵結位置或羥基， R^{62} 中之鍵結位置之數係對應於 Ar^1 之價數]。

【0037】尚，作為 $n1$ 為5以上之時之 Ar^1 之具體例係可舉例除去4以上鍵結於 $n1$ 為1之時之 Ar^1 之具體例之芳香族碳原子的氫原子的基、除去3以上鍵結於 $n1$ 為2之時之 Ar^1 之具體例之芳香族碳原子的氫原子的基、除去2以上鍵結於 $n1$ 為3之時之 Ar^1 之具體例之芳香族基之芳香族碳原子的氫原子的基，或除去1以上鍵結於 $n1$ 為4之時之 Ar^1 之具體例之芳香族碳原子的氫原子的基。

【0038】式(3)中， A^1 之定義中之「獨立地」係指例如 $n1$ 為2以上時，在各場合中選擇項(例如 A^1)為獨立地被定義。即， $n1$ 為2以上之時，以式(3)定義的選擇項(例如 A^1)可相異或相同。後述之式(5)等中亦相同。

【0039】式(4-1)中， $m1$ 為1~6之整數為佳。式(4-2)中， $m2$ 為1以上之時，1~6之整數為佳。作為 D^1 之具體例係可舉例 $n1$ 為2之時之 Ar^1 之具體例。

【0040】

<較佳態樣>

就接著強度更高之觀點而言， R^{21} 為烯基之時，碳原

子數 3~20 為佳，3~10 為較佳，1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、3-丁烯基、1,3-二戊烯基及 9-癸烯基為特別佳。 R^{21} 為烷基之時，碳原子數 1~18 為佳，1~4 為較佳，甲基、丙基及異丙基為特別佳。 R^{22} 及 R^{23} 為烯基之時，碳原子數 3~20 為佳，3~10 為較佳，1-丙烯基為特別佳。 R^{22} 及 R^{23} 為烷基之時，碳原子數 1~18 為佳，1~4 為較佳，甲基、丙基及異丙基為特別佳。 R^{22} 及 R^{23} 為芳基之時，苯基為佳。 R^{24} 為烷基之時，碳原子數 1~10 為佳，1~4 為較佳，甲基及丁基為特別佳。第一之改質樹脂係第二之改質樹脂為佳。

【0041】

<摻合量>

硬化性樹脂組成物中，相對於硬化性樹脂組成物 100 重量份而言，上述改質樹脂係包含 5~95 重量份為佳，包含 10~90 重量份為較佳，包含 20~80 重量份為更佳。

【0042】

[改質樹脂之製造方法]

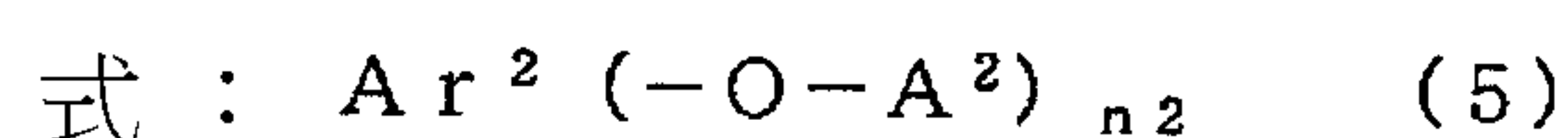
改質樹脂之製造方法係無特別限定，只要獲得第一之改質樹脂之方法即可。改質樹脂之製造方法係例如包含使環氧樹脂，與作為必須成分之改質化合物，與作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐反應之步驟；於此，前述改質化合物係可舉出選自由羧酸(但是，除了(甲基)丙烯酸以外)、羧酸酐(但是，除了(甲基)丙烯酸酐以外)、醇及硫醇所成之群中之 1 種以上之化合物之製造方法。改質樹脂之製造方

法佳為第二之改質樹脂之製造方法。以下，將包含使改質樹脂之製造方法與環氧樹脂，與作為必須成分之改質化合物，與作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐反應之步驟之製造方法為例進行說明。

【 0043 】

<環氧樹脂>

作為環氧樹脂係只要於1分子中，具有2以上之環氧基之樹脂即可，不特別限制。於此，改質樹脂之製造方法為第二之改質樹脂之製造方法之時，作為環氧樹脂係可舉例如以下述式(5)表示之環氧樹脂，



[式中，

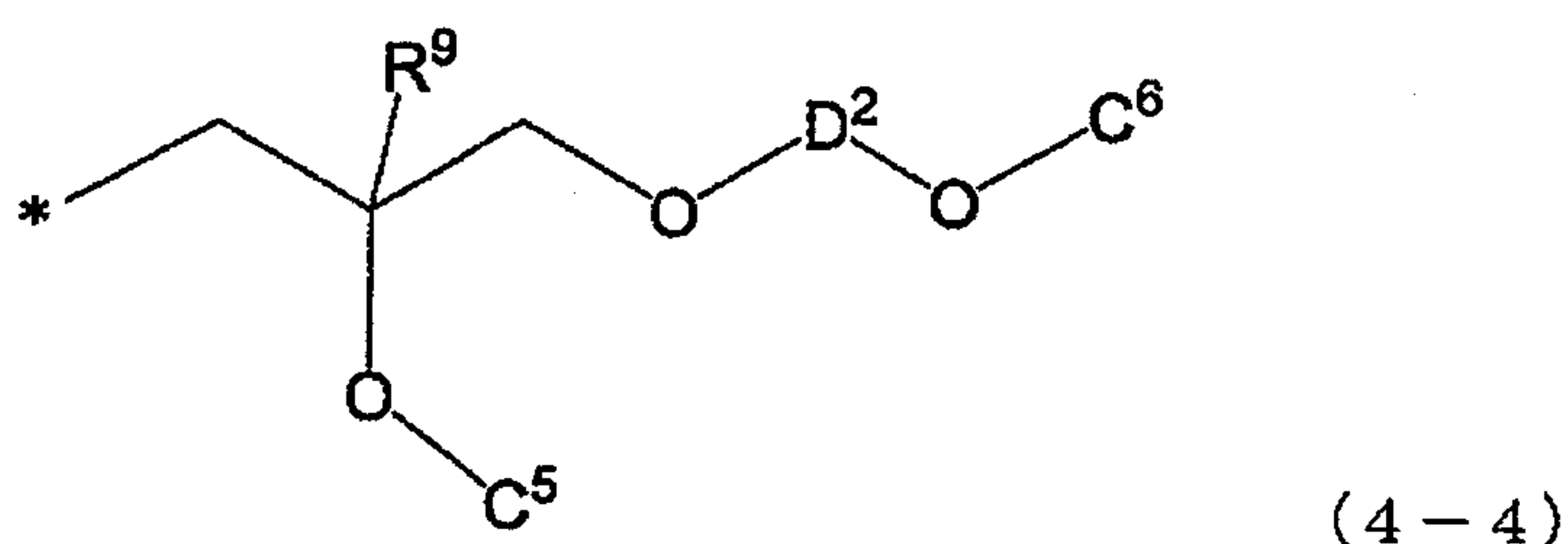
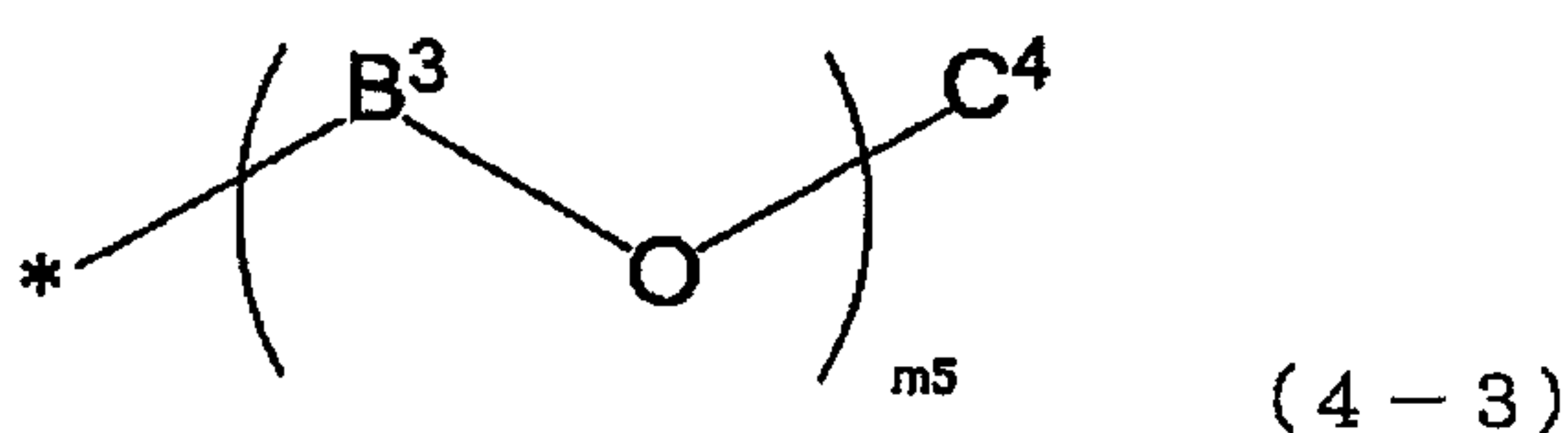
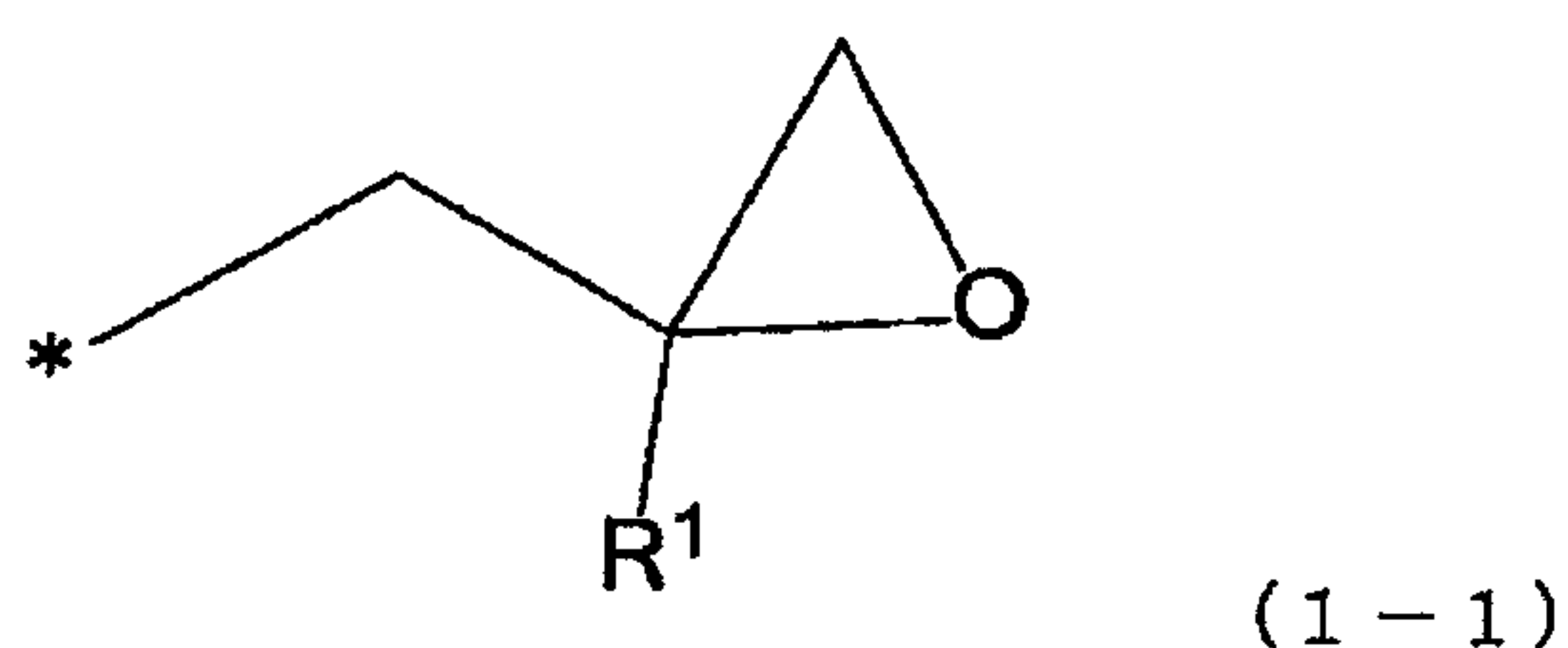
Ar^2 係與 Ar^1 同義，

$n2$ 係與 $n1$ 同義，

A^2 係獨立之氫原子；以下述式(1-1)表示之基；以下述式(4-3)表示之基；或以下述式(4-4)表示之基，

但，於分子中，具有2以上之環氧基]，

【化9】



[式中， R^1 係如前述所述； B^3 係與 B^1 同義； $m5$ 係與 $m1$ 同義； R^9 係與 R^6 同義； D^2 係與 D^1 同義； C^4 、 C^5 及 C^6 係各自獨立之氫原子或以式(1-1)表示之基]。

【0044】以式(5)表示之環氧樹脂係於1分子中，具有2以上之環氧基，但該環氧基係以式(1-1)表示之基所具有之環氧基。因此， $n2$ 為1之時， A^2 係以式(4-4)表示之基， C^5 及 C^6 為以式(1-1)表示之基。

【0045】又，作為第一之改質樹脂之製造方法，可藉由將以式(5)表示之環氧樹脂之 Ar^2 作為任意之構造(例如，芳香族或脂肪族之基)。

【0046】於這般1分子中，具有2以上之環氧基之樹脂樹脂係不特別限定，可舉例雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、酚性酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆樹脂型環

氧樹脂、雙酚F酚醛清漆樹脂型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族鏈狀環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、乙內醯脲型環氧樹脂、異氰尿酸酯型環氧樹脂、具有三苯酚甲烷骨架之酚性酚醛清漆型環氧樹脂等。其他，亦可使用二官能酚類的二縮水甘油醚化物、二官能醇類的二縮水甘油醚化物及此等之鹵化物、氫化物等。

【0047】環氧樹脂係可市售或依據已知之方法調製。具有以式(4-3)表示之基之環氧樹脂係可藉由例如日本特開平8-333356號公報所記載之方法或與其類似之方法獲得。又，具有以式(4-4)表示之基之環氧樹脂係可藉由例如日本特開2012-077202號公報及日本特開2013-241488號公報所記載之方法或與其類似之方法獲得。

【0048】

<改質化合物>

改質化合物係選自由羧酸(但，除了(甲基)丙烯酸之外)、羧酸酐(但，除了(甲基)丙烯酸酐之外)、醇及硫醇所成之群中之1以上之化合物。改質化合物係可分別單獨使用1種或組合2種以上來使用。

【0049】作為羧酸(但，除了(甲基)丙烯酸之外)係可舉例以式： $R^{41}-COOH$ [式中， R^{41} 係與 R^{21} 同義]表示之化合物。藉由使用羧酸(但，除了(甲基)丙烯酸之外)，可獲得具有以式(2-1)表示之基之改質樹脂。此時，當以式(5)表示之環氧樹脂所具有之環氧基為縮水甘油基時， R^5 係氫原

子，當以式(5)表示之環氧樹脂所具有之環氧基為甲基縮水甘油基時， R^5 係甲基。

【0050】作為羧酸酐(但，除了(甲基)丙烯酸酐之外)係可舉例以式： $R^{42}-C(=O)-O-C(=O)-R^{43}$ [式中， R^{42} 及 R^{43} 係與 R^{22} 及 R^{23} 同義]表示之化合物。藉由使用羧酸酐(但，除了(甲基)丙烯酸酐之外)，可獲得具有以式(2-2)表示之基之改質樹脂。又，一起形成環構造之 R^{22} 及 R^{23} 係藉由與環氧樹脂中的環氧基、琥珀酸酐，馬來酸酐，鄰苯二甲酸酐等的二羧酸酐之反應而形成。此等之時， R^6 係與 R^5 同樣。

【0051】作為醇及硫醇係可舉例以式： $R^{44}-X^2-H$ [式中， R^{44} 係與 R^{24} 同義， X^2 係與 X^1 同義]表示之化合物。藉由使用選自由醇及硫醇所成之群中之1以上之化合物，獲得具有以式(2-3)表示之基之改質樹脂。此時， R^7 係與 R^5 同樣。

【0052】

<(甲基)丙烯酸酐>

(甲基)丙烯酸係選自由丙烯酸酐及甲基丙烯酸所成之群中之1以上。藉由環氧樹脂中之環氧基與(甲基)丙烯酸酐反應，獲得具有以式(1-2)表示之基之改質樹脂。此時，當前述(甲基)丙烯酸酐為丙烯酸酐時， R^2 及 R^3 係氫原子，當前述(甲基)丙烯酸酐為甲基丙烯酸酐時， R^2 及 R^3 係甲基。又， R^4 係與 R^5 同樣。

【0053】尚，所獲得之改質樹脂中，當存在不與(甲基)丙烯酸酐及改質化合物反應之環氧基時，改質樹脂係

具有以(1-1)式表示之基。此時， R^1 係與 R^5 同樣。

【0054】

<反應條件>

為了獲得改質樹脂之反應條件係可適當應用藉由環氧樹脂、作為必須成分之改質化合物，與作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐之反應所使用之已知條件。

【0055】反應係可於鹼性觸媒及/或酸觸媒之存在下或不存在下進行。作為鹼性觸媒及酸觸媒係可舉例藉由環氧樹脂、作為必須成分之改質化合物，與作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐之反應所使用之已知之鹼性觸媒及酸觸媒。

【0056】鹼性觸媒係鹼金屬氫氧化物(氫氧化鈉、氫氧化鉀等)、鹼金屬之碳酸鹽(碳酸鈉、碳酸鉀等)、鹼金屬醇鹽(甲醇鈉等)、3價之有機物磷化合物及/或胺化合物為佳。又，亦可使用將鹼性觸媒載持於聚合物的聚合物載持鹼性觸媒。

【0057】作為3價之有機磷化合物，可舉例如三乙基磷、三-n-丙基磷、三-n-丁基磷般烷基磷類及其鹽、三苯基磷、三-m-甲苯基磷、參-(2,6-二甲氧基苯基)磷、雙[2-(二苯基磷基)苯基]醚等之芳基磷類及其鹽、三苯基亞磷酸酯、三乙基亞磷酸酯、參(壬基苯基)亞磷酸酯等之亞磷酸三酯類及其鹽等。作為3價之有機磷化合物的鹽，可舉例如三苯基磷·乙基溴化物、三苯基磷·丁基溴化物、三苯基磷·辛基溴化物、三苯基磷·癸基溴化物、三苯基磷·異丁

基溴化物、三苯基磷·丙基氯化物、三苯基磷·戊基氯化物、三苯基磷·己基溴化物等。

【0058】作為胺化合物，可舉例如二乙醇胺等之第二級胺、三乙醇胺、二甲基苄基胺、參(二甲基胺基甲基)苯酚、參(二乙基胺基甲基)苯酚等之第3級胺、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(Me-TBD)、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯(DBU)、6-二丁基胺基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,1,3,3-四甲基胍等之強鹼性胺及其鹽。其中，以1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)為佳。作為胺化合物的鹽，可舉例如氯化苄基三甲基銨、氯化苄基三乙基銨等。

【0059】酸觸媒係可舉例硫酸、三氟甲磺酸等之磺酸、石墨氧化物、氟化銻等。且酸觸媒可使用陽離子交換體(例如，可舉例作為市售品之Amberlyst)。酸觸媒係可用於環氧樹脂與選自由醇及硫醇所成之群中之1以上之化合物之反應。

【0060】反應係可於溶劑之存在下或不存在下進行。對於反應時，亦可使用惰性溶劑於如烴、醚或酮之那般反應，但當環氧樹脂過量使用時，該樹脂亦產生作為溶劑之作用，故此等之溶劑為非必要。

【0061】反應溫度係可由該業者依據使用之觸媒及原料化合物等適當設定。例如，觸媒為鹼性觸媒，且使用(甲基)丙烯酸酐及選自由羧酸(但，除了(甲基)丙烯酸之

外)及羧酸酐(但，除了(甲基)丙烯酸酐之外)所成之群中之1個以上作為改質化合物之時，反應溫度佳為60~120℃，較佳為80~120℃，更佳為90~120℃，特別佳為100℃~120℃。例如，觸媒為酸觸媒，且醇使用作為改質化合物之時，反應溫度佳為0~100℃，較佳為10~90℃，特別佳為25~80℃。

【0062】相對於前述環氧樹脂之環氧基1當量之改質化合物之反應量為超過0當量%未達100當量%，相對於環氧基1當量之(甲基)丙烯酸酐之反應量為0當量%以上未達100當量%，相對於環氧基1當量之改質化合物及(甲基)丙烯酸酐之合計之反應量為超過0當量%100當量%以下，佳為5~95當量%，較佳為10~90當量%，特別佳為20~80當量%。改質樹脂之製造方法中，環氧基與(甲基)丙烯酸酐及改質化合物之反應係定量地進行，故所得到的改質樹脂之改質率亦可由環氧基當量推定。

【0063】作為必須成分改質化合物及作為任意成分之(甲基)丙烯酸酐係可與環氧樹脂同時反應，獲得改質樹脂。又，使環氧樹脂與改質化合物反應，獲得被改質化合物部分改質之環氧樹脂，使被前述改質化合物部分改質之環氧樹脂與(甲基)丙烯酸酐反應，亦可獲得改質樹脂，使環氧樹脂與(甲基)丙烯酸酐反應，獲得被(甲基)丙烯酸酐部分改質之環氧樹脂，使被(甲基)丙烯酸酐部分改質之環氧樹脂與改質化合物反應，亦可獲得改質樹脂。

【0064】尚，藉由改質樹脂之製造方法獲得之改質樹

脂係可獲得作為包含具有相同骨架之樹脂混合物。於此，第二之改質樹脂中之前述骨架係稱為 Ar^1 之部分。因此，第一之改質樹脂中之前述骨架係稱為以式(1-1)表示之基、以式(1-2)表示之基、以式(2-1)表示之基、以(2-2)式表示之基及以式(2-3)表示之基以外之部分。

【0065】

(熱硬化劑及/或聚合起始劑)

熱硬化劑及/或聚合起始劑可因應硬化性樹脂組成物所含有之成分適宜選擇。藉由使用熱硬化劑，可使硬化性樹脂組成物作成熱硬化性樹脂組成物。藉由使用聚合起始劑，可使硬化性樹脂組成物作成自由基聚合硬化性、陰離子聚合硬化性及/或陽離子聚合硬化性之樹脂組成物。

相對於硬化性樹脂組成物 100 重量份而言，熱硬化劑之摻合量係佳為包含 1~50 重量份，較佳為包含 3~30 重量份，更佳為包含 5~20 重量份。

相對於硬化性樹脂組成物 100 重量份而言，聚合起始劑之摻合量係 0.1~15 重量份為佳，包含 0.5~10 重量份為較佳，包含 1~5 重量份為更佳。

【0066】

<熱硬化劑>

熱硬化劑雖不特別限制，但胺系熱硬化劑可舉例如有機酸二醯肼化合物、胺加成物、咪唑及其衍生物、雙氰胺、芳香族胺、環氧基改質聚胺及聚胺基脲等，以 VDH(1,3-雙(肼基碳乙基)-5-異丙基乙內醯脲)、ADH(己二

酸二醯肼)、UDH(7,11-十八碳二烯-1,18-二碳醯肼)及LDH(十八烷-1,18-二羧酸二醯肼)等之有機酸二醯肼; ADEKA股份有限公司之ADEKA HARDENEREH5030S等市售的聚胺系化合物,以Ajinomoto Fine-Techno股份有限公司之AJICUREPN-23、AJICUREPN-30、AJICUREMY-24、AJICUREMY-H等市售的胺加成物為佳。此等之熱硬化劑可單獨使用,亦可多種使用。

【0067】

<聚合起始劑>

聚合起始劑係可舉例自由基聚合起始劑、陰離子聚合起始劑及/或陽離子聚合起始劑。聚合起始劑係使硬化性樹脂組成物所包含之硬化成分成為進行自由基聚合時之自由基發生源、陰離子聚合時之陰離子發生源、陽離子聚合時之陽離子發生源之成分。

【0068】自由基聚合起始劑,可舉例如安息香類、苯乙酮類、二苯甲酮類、噻噸酮類、 α -醯基肟酯類、苯基乙醛酸類、苄基酯類、偶氮系化合物、二苯硫醚系化合物、醯基氧化膦系化合物、安息香醚類、蒽醌類、有機過氧化物等。自由基聚合起始劑以對液晶之溶解性低且在其自身具有光照射時分解物不氣化的反應性基者為佳。又,作為自由基聚合起始劑係使WO2012/077720中記載之具有至少2個之環氧基之化合物與二甲基胺基苯甲酸反應獲得之化合物及具有至少2個之環氧基之化合物與羥基噻噸酮反應獲得之化合物之混合物之聚合起始劑為佳。

【0069】陰離子聚合起始劑係可舉例咪唑類、胺類、磷類、有機金屬鹽、金屬氯化物、有機過氧化物等。

【0070】陽離子聚合起始劑係可舉例鎘鹽、鐵丙二烯錯合物、二茂鈦錯合物、芳基矽烷醇鋁錯合物、路易斯酸化合物、布倫斯特酸化合物、苄基鎰鹽、噻吩鹽、四氫噻吩鎰鹽(Thiolanium salt)、苄基銨、吡啶鹽、胍鹽、羧酸酯、磺酸酯、胺鹽亞胺、硼化合物類、磺酸酯類、磺鹽亞胺類、二磺鹽基重氮甲烷類，及胺類等。

【0071】聚合起始劑係可市售或依據已知之方法調製。自由基聚合起始劑、陰離子聚合起始劑及陽離子聚合起始劑係可分別單獨使用1種或組合2種以上使用。依據所期望之硬化條件(能量線硬化及/或熱硬化)，可適當使用聚合起始劑。

【0072】

(另外的成分)

硬化性組成物可含有選自由另外的樹脂(但，除了第一之改質樹脂之外)、光增感劑、填料及偶合劑所成之群中之1以上之另外的成分。

【0073】

<另外的樹脂>

另外的樹脂係只要除了第一之改質樹脂以外之樹脂即可，不特別限制，可舉例可作為液晶密封劑之主劑之具有以往不飽和基及/或環氧基之樹脂以及不具有不飽和基及環氧基中一者的樹脂。於此，「不飽和基」係指乙烯性不

飽和基及/或乙炔性不飽和基。

【 0074 】

<<具有不飽和基之樹脂>>

作為具有不飽和基之樹脂係可舉例(甲基)丙烯酸酯化合物、脂肪族丙烯醯胺化合物、脂環式丙烯醯胺化合物、包含芳香族之丙烯醯胺化合物、N-取代丙烯醯胺系化合物、二烯系聚合物(例如，聚丁二烯聚合物、聚異戊二烯聚合物等)。(甲基)丙烯酸酯化合物之官能性可為一官能性、二官能性或三官能性以上之多官能性。

【 0075 】作為一官能性之(甲基)丙烯酸酯化合物係選自由羥乙基(甲基)丙烯酸酯、苄基(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、異辛基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、異莰基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基(甲基)丙烯酸酯、環己基氧乙基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基氧乙基(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯基氧乙基(甲基)丙烯酸酯、異肉豆蔻基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇單乙基醚(甲基)丙烯酸酯、對枯基苯氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯及乙氧基化苯基(甲基)丙烯酸酯所組成之群中之1以上之化合物為佳。

【 0076 】作為二官能性之(甲基)丙烯酸酯化合物係選自由三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基二環戊烷二(甲基)丙烯酸酯、EO改質1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、EO改質雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、PO改質雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯(例如，ARONIX

M-6100、東亞合成股份有限公司製)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如, 4G、新中村化學工業股份有限公司製)及矽基二(甲基)丙烯酸酯(例如, EBECRYL 350、daicel-allnex股份有限公司製)所成之群中之1以上之化合物為佳。於此, 「EO」係指環氧乙烷, 「PO」係指環氧丙烷。

【0077】作為三官能性以上之多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物係選自EO改質甘油三(甲基)丙烯酸酯(三官能)、PO改質甘油三(甲基)丙烯酸酯(三官能)、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(三官能)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(六官能)及季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(四官能)1以上之化合物為佳。

【0078】進而, 作為具有不飽和基之樹脂, 可舉例環氧樹脂之環氧基之全部被(甲基)丙烯酸改質之環氧樹脂及環氧樹脂之環氧基之全部被具有不飽和基之改質化合物改質之環氧樹脂。

【0079】

<<具有環氧基之樹脂>>

具有環氧基之樹脂只要具有1以上之環氧基, 則無特別限制。作為具有1個之環氧基之樹脂係可舉例芳香族環氧樹脂及脂肪族環氧樹脂。作為具有2以上之環氧基之樹脂係可舉例前述作為環氧樹脂者。

【0080】

<<不飽和基及具有環氧基之樹脂>>

作為不飽和基及具有環氧基之樹脂係可舉例如環氧樹脂之環氧基之一部分被(甲基)丙烯酸系化合物改質之部分(甲基)丙烯酸酯改質環氧樹脂。

【 0081 】

<<不具有不飽和基及環氧基之任一者之樹脂>>

作為不具有不飽和基及環氧基之任一者之樹脂係可舉例環氧樹脂之環氧基之全部被不具有不飽和基之改質化合物改質之改質環氧樹脂、由含有羥基之化合物與含有異氰酸酯基之化合物所形成之聚氨酯樹脂等。

【 0082 】

<<較佳之另外的樹脂>>

另外的樹脂係包含選自由環氧樹脂(但，除了具有(甲基)丙烯醯基之環氧樹脂之外)、環氧樹脂之環氧基之一部分或全部被(甲基)丙烯酸酐改質之改質環氧樹脂、環氧樹脂之環氧基之全部被改質化合物改質之改質環氧樹脂所成之群中之1以上之樹脂，於此，前述改質化合物為選自由羧酸(但，除了(甲基)丙烯酸之外)、羧酸酐(但，除了(甲基)丙烯酸酐之外)、醇及硫醇所成之群中之1個以上之化合物之樹脂為佳。

【 0083 】於此，環氧樹脂(但，除了具有(甲基)丙烯醯基之環氧樹脂之外)係可作為用以獲得改質樹脂之原料之環氧樹脂。又，環氧樹脂之環氧基之一部分或全部被(甲基)丙烯酸酐改質之改質環氧樹脂係可藉由改質樹脂之製造方法，獲得作為改質樹脂以外之成分。環氧樹脂之環氧

基之全部被改質化合物改質之改質環氧樹脂，且前述改質化合物為選自由羧酸(但，除了(甲基)丙烯酸之外)、羧酸酐(但，除了(甲基)丙烯酸酐之外)、醇及硫醇所成之群中之1以上之化合物之改質環氧樹脂係可藉由改質樹脂之製造方法，獲得作為改質樹脂以外之成分。

【0084】

<光增感劑>

硬化性樹脂組成物係於光硬化之時，為了提高對光之感度，可進一步含有光增感劑。就硬化性之觀點而言，光增感劑係可舉例如羰基化合物、有機硫化合物、過硫化物、氧化還原系化合物、偶氮及重氮化合物、鹵素化合物、光還原性色素等。具體而言，光增感劑係可舉例N-甲基吡啶酮、N-丁基吡啶酮之這般吡啶酮衍生物；其他， α,α -二乙氧基苯乙酮、苄基、茚酮、雜蒽酮、脲基化合物等，且作為聚合起始劑之例舉例者之中，亦有作為光增感劑之作用者。光增感劑係可單獨使用一種，或組合二種以上使用。

【0085】

<填料>

填料係藉由使硬化性樹脂組成物之黏度控制或硬化性樹脂組成物硬化之硬化物之強度提升或抑制線膨脹性，以使硬化性樹脂組成物之接著信賴性提升等之目的被添加。填料係不特別限定，可舉例無機填料及有機填料。作為無機填料係可舉出碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋇、硫酸鎂、矽酸

鋁、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋅、二氧化矽、高嶺土、滑石、玻璃珠、絹雲母活性黏土、膨潤土、氮化鋁及氮化矽。作為有機填料係可舉例由含有聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、使構成此等之單體與其他之單體共聚合所獲得之共聚合物、聚酯微細粒子、聚氨酯微細粒子、橡膠微細粒子及由包含具有高的玻璃轉移溫度之共聚物的殼體與具有低的玻璃轉移溫度之共聚物之核所構成之核殼型粒子等。填料係可使用市售品。作為二氧化矽粒子之市售品係可舉例 SEAHOSTARKE 系列 (KE-C50 等) 等。又，作為核殼型粒子係可舉例 ZEFI ACK 系列 (F-351 等、aica 工業股份有限公司製) 等。填料係可各別單獨 1 種或組合 2 種以上來使用。

【0086】

<矽烷偶合劑>

矽烷偶合劑係以更加提高接著強度為目的添加。矽烷偶合劑係不特別限定，可舉例 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷及 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等。矽烷偶合劑係可單獨使用或組合 2 種以上來使用。

【0087】

(硬化性樹脂組成物之用途)

硬化性樹脂組成物作為填封劑 (sealant) 為佳，使用於顯示元件、光量調節元件、可變聚焦元件、光調變元件等之填封劑為較佳。又，硬化性樹脂組成物係使用於模塊化型顯示、三維顯示，頭戴式顯示、包含投影型顯示等之液

晶顯示(或液晶顯示元件)；調光濾光片、調光快門、防眩鏡(anti-glare mirror)、空間光量調製器等之光量調節液晶元件；液晶透鏡等之可變聚焦液晶元件及光學偏轉器、光學解多工器、相位控制、偏光控制、全息圖、衍射光柵、波長濾波器、頻率濾波器等之光調變液晶元件；之液晶用密封劑為更佳，液晶滴下工法用密封劑為特別佳。

【0088】硬化性樹脂組成物係可藉由紫外線等之能量線之照射、藉由加熱或藉由紫外線等之能量線之照射之前、後或者藉由同時地加熱來使其硬化。

[實施例]

【0089】以下以實施例更具體說明本發明，但本發明不限於此等之實施例。實施例及比較例使用之樹脂係製造如下。

【0090】

[比較合成例1]比較改質樹脂1(部分甲基丙烯酸酯化雙酚A型環氧樹脂)

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)340.0g、甲基丙烯酸(東京化成工業股份有限公司製)86.1g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)500mg，於100℃下攪拌6小時。得到418.0g之淡黃色透明黏性物質之比較(甲基)丙烯酸酯樹脂1。

【0091】

[合成例1]改質樹脂1

混合雙酚 A 型環氧樹脂 (EXA-850CRP、DIC 股份有限公司製) 340.0g、巴豆酸 (東京化成工業股份有限公司製) 86.1g 及三苯基膦 (東京化成工業股份有限公司製) 524mg，於 100℃ 下攪拌 4 小時。得到 421.0g 之黃色透明黏性物質之改質樹脂 1。

【0092】

[合成例 2] 改質樹脂 2

混合雙酚 A 型環氧樹脂 (EXA-850CRP、DIC 股份有限公司製) 85.0g、山梨酸 (東京化成工業股份有限公司製) 28.0g、甲苯 5mL 及三苯基膦 (東京化成工業股份有限公司製) 132mg，於 100℃ 下攪拌 7 小時。蒸餾甲苯得到 107.0g 之透明黏性物質之改質樹脂 2。

【0093】

[合成例 3] 改質樹脂 3

混合雙酚 A 型環氧樹脂 (EXA-850CRP、DIC 股份有限公司製) 85.0g、3-丁烯酸 (東京化成工業股份有限公司製) 21.5g 及三苯基膦 (東京化成工業股份有限公司製) 132mg，於 100℃ 下攪拌 6 小時。得到 102.0g 之透明黏性物質之改質樹脂 3。

【0094】

[合成例 4] 改質樹脂 4

混合雙酚 A 型環氧樹脂 (EXA-850CRP、DIC 股份有限公司製) 85.0g、10-十一烯酸 (東京化成工業股份有限公司製) 46.1g、甲苯 5mL 及三苯基膦 (東京化成工業股份有限公司製) 132mg，於 100℃ 下攪拌 6 小時。得到 102.0g 之透明黏性物質之改質樹脂 4。

司製)132mg，於100℃下攪拌10小時。蒸餾甲苯得到130.0g之透明黏性物質之改質樹脂4。

【0095】

[合成例5]改質樹脂5

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、3-甲基巴豆酸(東京化成工業股份有限公司製)25.0g、甲苯5mL及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌6小時。蒸餾甲苯得到105.0g之透明黏性物質之改質樹脂5。

【0096】

[合成例6]改質樹脂6

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、甘菊花酸(東京化成工業股份有限公司製)25.0g、甲苯5mL及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌4小時。蒸餾甲苯得到106.0g之透明黏性物質之改質樹脂6。

【0097】

[合成例7]改質樹脂7

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)55.8g、4-戊烯酸(東京化成工業股份有限公司製)16.4g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)86mg，於100℃下攪拌7小時。得到71.9g之透明黏性物質之改質樹脂7。

【0098】

[合成例8]改質樹脂8

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、乙酸(關東化學股份有限公司)15.0g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌7小時。得到89.0g之透明黏性物質之改質樹脂8。

【0099】**[合成例9]改質樹脂9**

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、丁酸(東京化成工業股份有限公司製)22.0g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌7小時。得到96.6g之透明黏性物質之改質樹脂9。

【0100】**[合成例10]改質樹脂10**

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、乙酸酐(東京化成工業股份有限公司製)25.5g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌14小時。得到107.0g之透明黏性物質之改質樹脂10。

【0101】**[合成例11]改質樹脂11**

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、丁酸酐(東京化成工業股份有限公司製)39.6g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌14小時。得到107.0g之透明黏性物質之改質樹脂11。

製)132mg，於100℃下攪拌72小時。得到122.0g之透明黏性物質之改質樹脂11。

【0102】

[合成例12]改質樹脂12

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、巴豆酸酐(東京化成工業股份有限公司製)38.7g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌30小時。得到120.0g之透明黏性物質之改質樹脂12。

【0103】

[合成例13]改質樹脂13

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、苯甲酸酐(東京化成工業股份有限公司製)56.6g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)132mg，於100℃下攪拌6小時。得到138.0g之透明黏性物質之改質樹脂13。

【0104】

[合成例14]改質樹脂14

混合雙酚A型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC股份有限公司製)85.0g、甲醇(關東化學股份有限公司製)425.0g、甲醇鈉(關東化學股份有限公司製)2.7g，於50℃下攪拌140分鐘後，加入3%鹽酸50.0g，減壓蒸餾甲醇後，加入乙酸乙酯300mL，以300mL之水洗淨4次。於所得到之有機相中，加入硫酸鎂，乾燥後，以過濾等濾出固體成分，將所

得到之有機相之溶劑藉由減壓蒸餾來蒸餾，得到 83.5g 之透明黏性物質之改質樹脂 14。

【 0105】

[合成例 15]改質樹脂 15

混合 1-丁醇(關東化學股份有限公司製)425g、甲醇鈉(關東化學股份有限公司製)2.7g，於 70℃ 下攪拌 3 小時。將反應混合物冷卻至 50℃，加入雙酚 A 型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC 股份有限公司製)85.0g，攪拌 110 分鐘後，加入 3% 鹽酸 50.0g，減壓蒸餾 1-丁醇後，加入乙酸乙酯 300mL，以 300mL 之水洗淨 4 次。於所得到之有機相中，加入硫酸鎂，乾燥後，以過濾等濾出固體成分，將所得到之有機相之溶劑藉由減壓蒸餾來蒸餾，得到 106.0g 之透明黏性物質之改質樹脂 15。

【 0106】

[參考合成例 1]環氧樹脂 A

(參考合成例 1-1)EXA-850CRP 之乙二醇開環物之合成

於茄子燒瓶中，加入乙二醇(東京化成工業股份有限公司製)500.0g 及 45% 氟硼酸亞錫(II)水溶液(森田化學工業股份有限公司製)1.0g。在 1 小時內緩慢地加入雙酚 A 型環氧樹脂(EXA-850CRP、DIC 股份有限公司製)340.0g，同時保持於 80℃ 下攪拌，且添加結束，於 80℃ 下攪拌 1 小時。將反應混合物冷卻至室溫，加入 1L 之氯仿，以水 1L 洗淨 6 次。將所得到之有機相之溶劑藉由減壓蒸餾來除去，得到 410.0g 之無色透明黏性物質之 EXA-850CRP-乙二醇開環

物。

(參考合成例 1-2)環氧樹脂 A 之合成

將 EXA-850CRP-乙二醇開環物 400.0g、環氧氯丙烷(大阪 soda 股份有限公司製)1017.0g 及苄基三甲基氯化銨(東京化成工業股份有限公司製)51.0g，加入於配有機械攪拌機、溫度計、溫度控制器、冷凝器、Dean-Stark-分離器及滴液漏斗之 2L 之 3 頸圓底燒瓶中。接著，一邊將混合物於 70 托(torr)之高真空下攪拌，同時加熱於約 50 至 55℃ 來激烈迴流環氧氯丙烷。將 48% 氫氧化鈉水溶液(關東化學股份有限公司製)137.0g，於 2 小時內，慢慢添加於混合物中。當生成共沸物，立刻於水/環氧氯丙烷混合物之中，將環氧氯丙烷返回至反應系中，同時持續攪拌。添加結束後，在 3 小時內繼續攪拌。接著，將反應混合物冷卻至室溫，加入氯仿 1L，以 1L 之水洗淨 6 次。將所得到之有機相之溶劑藉由減壓蒸餾來除去，得到 506.0g 之淡黃色透明黏性物質之環氧樹脂 A(環氧當量 228g/eq、黏度 27,600mPa·s)。

【 0107 】

[合成例 16]改質樹脂 16

混合環氧樹脂 A 68.4g、巴豆酸(東京化成工業股份有限公司製)12.9g、甲苯 3mL 及三苯基磷(東京化成工業股份有限公司製)79mg，於 100℃ 下攪拌 9 小時。蒸餾甲苯，得到 78.5g 之透明黏性物質之改質樹脂 16。

【 0108 】

[合成例 17]改質樹脂 17

混合環氧樹脂 A45.7g、3-丁烯酸(東京化成工業股份有限公司製)8.6g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)53mg，於 100℃ 下攪拌 16 小時。得到 50.0g 之透明黏性物質之改質樹脂 17。

【 0109 】**[合成例 18]改質樹脂 18**

混合環氧樹脂 A68.4g、10-十一烯酸(東京化成工業股份有限公司製)27.6g、甲苯 3mL 及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)79mg，於 100℃ 下攪拌 22 小時。蒸餾甲苯，得到 93.8g 之透明黏性物質之改質樹脂 18。

【 0110 】**[合成例 19]改質樹脂 19**

混合環氧樹脂 A68.4g、乙酸(關東化學股份有限公司製)9.0g 及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)79mg，於 100℃ 下攪拌 13 小時。得到 74.8g 之透明黏性物質之改質樹脂 19。

【 0111 】**[合成例 20]改質樹脂 20**

混合環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)77.1g、異丁酸酐(東京化成工業股份有限公司製)39.5g 及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於 100℃ 下攪拌 8 小時。得到 338.0g 之黃色透明黏性物質之改質樹脂 20。

【 0112 】**[合成例 21]改質樹脂 21**

混合環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)77.1g、異丁酸(東京化成工業股份有限公司製)22.0g、及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於 100℃ 下攪拌 7 小時。得到 324.0g 之黃色透明黏性物質之改質樹脂 21。

【 0113 】**[合成例 22]改質樹脂 22**

混合環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)57.8g、異丁酸酐(東京化成工業股份有限公司製)59.3g 及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於 100℃ 下攪拌 8 小時。得到 342.0g 之黃色透明黏性物質之改質樹脂 22。

【 0114 】**[合成例 23]改質樹脂 23**

混合環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)38.5g、異丁酸酐(東京化成工業股份有限公司製)79.1g 及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於 100℃ 下攪拌 8 小時。得到 341.0g 之黃色透明黏性物質之改質樹脂 23。

【 0115 】**[合成例 24]改質樹脂 24**

混合環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業

股份有限公司製)25.7g、異丁酸酐(東京化成工業股份有限公司製)26.4g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於100℃下攪拌5小時。得到277.0g之黃色透明黏性物質之改質樹脂24。

【0116】

[合成例25]改質樹脂25

混合環氧樹脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)17.1g、異丁酸酐(東京化成工業股份有限公司製)35.1g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於100℃下攪拌5小時。得到276.0g之黃色透明黏性物質之改質樹脂25。

【0117】

[合成例26]改質樹脂26

混合環氧樹脂A90.8g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)10.7g、巴豆酸酐(東京化成工業股份有限公司製)10.7g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)79mg，於100℃下攪拌4小時。得到102.2g之黃色透明黏性物質之改質樹脂26。

【0118】

[合成例27]改質樹脂27

混合環氧樹脂A67.7g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)5.1g、巴豆酸酐(東京化成工業股份有限公司製)10.2g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)79mg，於100℃下攪拌4小時。得到79.3g之黃色透明黏

性物質之改質樹脂 27。

【 0119 】

[比較合成例 2]比較改質樹脂 2

混合環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸(東京化成工業股份有限公司製)43.0g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於 100℃ 下攪拌 7 小時。得到 265.0g 之黃色透明黏性物質之比較改質樹脂 2。

【 0120 】

[比較合成例 3]比較改質樹脂 3

混合環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)115.6g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於 100℃ 下攪拌 8 小時。得到 339.0g 之黃色透明黏性物質之比較改質樹脂 3。

【 0121 】

[比較合成例 4]比較改質樹脂 4

環氧樹脂 A228.0g、甲基丙烯酸酐(東京化成工業股份有限公司製)51.3g及三苯基膦(東京化成工業股份有限公司製)262mg，於 100℃ 下攪拌 5 小時。得到 272.0g 之黃色透明黏性物質之比較改質樹脂 4。

【 0122 】

[光聚合起始劑之製造]

實施例及比較例使用之光聚合起始劑係製造如下。

(光聚合起始劑 1 之製造)

於燒瓶中加入 PEG400 之二縮水甘油醚 (denacolEX-830、長瀨化成股份有限公司製) 26.8g、4-二甲基胺基苯甲酸 16.5g、苄基三甲基氯化銨 3.7g 及甲基異丁基酮 (MIBK) 25.0g，於 110℃ 下攪拌 24 小時。將反應混合物冷卻至室溫，使其溶解於氯仿 50.0g，以水 100mL 洗淨 6 次。將有機相之溶劑進行減壓蒸餾，得到 35.3g 之光聚合起始劑 1。

(光聚合起始劑 2 之製造)

於燒瓶中，加入 PEG400 之二縮水甘油醚 (denacolEX-830、長瀨化成股份有限公司製) 26.8g、2-羥基-9H-噻噸-9-酮 22.8g、苄基三甲基氯化銨 3.7g 及 MIBK 40.0g，於 110℃ 下攪拌 72 小時。將反應混合物冷卻至室溫，使其溶解於氯仿 50.0g，以水 100mL 洗淨 6 次。減壓蒸餾有機相之溶劑，得到 36.2g 之光聚合起始劑 2。

【0123】

[實施例 1~55 及比較例 1~4]

使用合成例及比較合成例製造之改質樹脂及比較改質酯樹脂之各別與光聚合起始劑 1 及 2、填料；核殼型粒子 (ZEFIACF-351、aica 工業股份有限公司製)、填料；二氧化矽粒子 (seahostarKE-C50、日本觸媒股份有限公司製)、矽烷偶合劑；3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷 (KBM-403、信越化學工業股份有限公司製)、硬化劑；聚胺系化合物 (EH-5030S、ADEKA 股份有限公司製、活性氫當量 105g/eq)，以下述之表 1~9 所示之摻合量(重量份)混合後，

藉由3輥軋機(C-4 3/4×10、井上製作所股份有限公司製)充分地混練，製作實施例及比較例之硬化性樹脂組成物。

【0124】對於以合成例及比較合成例製造之各改質樹脂，且實施例及比較例之硬化性樹脂組成物，利用以下之試驗進行評估。

【0125】

[試驗條件]

對於改質樹脂及比較改質樹脂，測定環氧當量及黏度，對於光聚合起始劑1及2，測定黏度，測定以實施例及比較例製造之硬化性樹脂組成物之接著強度。

【0126】

(1)環氧當量(WPE)測定

以JIS K 7236：2001記載之條件測定。表中之環氧當量之單位係g/eq。

【0127】

(2)黏度測定

使用E型黏度計(RE105U、東機產業股份有限公司製)，於25℃下測定。

【0128】

(3)接著強度測定

於純水洗淨後，經使其乾燥之ITO基板(403005XG-10SQ1500A、geomatec股份有限公司製)上，使用空氣分配器，滴下聚醯亞胺系配向液(SUNEVERSE-7492、日產化

學工業股份有限公司製)(0.4MPa、5.0秒)後，用旋塗機以10秒到達5000rpm，其後，以保持20秒之條件下均勻塗佈。均勻塗佈後，於85℃之加熱板上，以預烘烤(1分)、230℃之烘箱，進行後烘烤(60分)，製造配有聚醯亞胺配向膜之基板。

【0129】將硬化性樹脂組成物於經散佈6 μ m間隔器之ITO基板、配有聚醯亞胺配向膜之基板(30mm×30mm×0.5mm)上之15mm×3mm、15mm×21mm之位置上，以貼合後之硬化性樹脂組成物之直徑為1.5~2.5mm ϕ 之範圍之方式點塗佈。之後，使同種之基板(23mm×23mm×0.5mm)貼合，將紫外線以積累光量3000mJ/cm²進行照射(照射裝置：UVX-01224S1、USHIO電機股份有限公司製)來使其硬化，以120℃烤箱進行1小時熱硬化，製造硬化物試驗片。使用自動立體測圖儀(TG-2kN、minebea股份有限公司製)，固定試驗片，將基板之15mm×25mm之位置以5mm/分之速度沖孔，測定ITO基板彼此(ITO/ITO)及聚醯亞胺基板彼此(PI/PI(TN))之接著強度。

【0130】將環氧當量及黏度測定之結果與實施例1~55及比較例1~4之硬化性樹脂組成物之摻合組成一起表示於表1~9。又，將對於實施例及比較例之一部分進行之接著強度測定之結果表示於表10~17。

【0131】

[表 1]

	WPE	黏度 (mPa・s)	比較例 1	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
比較改質樹脂 1	468	100,000	100	90	70	50	30	10	
改質樹脂 1	473	225,600		10	30	50	70	90	100
光聚合起始劑 1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑 2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0132 】

[表 2]

	WPE	黏度 (mPa・s)	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
比較改質樹脂 1	468	100,000	50	50	50	50	50	50
改質樹脂 2	499	1,800,000	50					
改質樹脂 3	401	166,500		50				
改質樹脂 4	518	3,000			50			
改質樹脂 5	453	147,000				50		
改質樹脂 6	451	120,000					50	
改質樹脂 7	458	9,600						50
光聚合起始劑 1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑 2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0133 】

[表 3]

	WPE	黏度 (mPa・s)	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19
比較改質樹脂 1	468	100,000	90	70	50	30	10		50
改質樹脂 8	420	144,000	10	30	50	70	90	100	
改質樹脂 9	430	14,400							50
光聚合起始劑 1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑 2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0134 】

[表 4]

	WPE	黏度 (mPa·s)	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29
比較改質樹脂1	468	100,000	90	70	50	90	70	50	90	70	90	70
改質樹脂10	464	41,400	10	30	50							
改質樹脂11	514	2,100				10	30	50				
改質樹脂12	509	131,000							10	30		
改質樹脂13	572	-									10	30
光聚合起始劑1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0135 】

[表 5]

	WPE	黏度 (mPa·s)	實施例 30	實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36
比較改質樹脂1	468	100,000	90	70	50	30	10		50
改質樹脂14	391	12,800	10	30	50	70	90	100	
改質樹脂15	420	6,450							50
光聚合起始劑1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0136 】

[表 6]

	WPE	黏度 (mPa·s)	比較例 2	實施例 37	實施例38	實施例 39	實施例 40	實施例 41	實施例 42
比較改質樹脂2	613	237,000	100	90	70	50	30	10	
改質樹脂16	640	478,800		10	30	50	70	90	100
光聚合起始劑1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0137 】

[表 7]

	WPE	黏度 (mPa·s)	實施例 43	實施例 44	實施例 45	實施例 46	實施例 47
比較改質樹脂2	613	237,000	70	50	50	90	50
改質樹脂17	731	1,458,000	30	50			
改質樹脂18	741	27,250			50		
改質樹脂19	650	564,000				10	50
光聚合起始劑1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0138】

[表 8]

	WPE	黏度 (mPa·s)	比較例 3	實施例 48	實施例 49	實施例 50	實施例 51
比較改質樹脂3	1,255	50,100	100				
改質樹脂20	1,404	35,700		100			
改質樹脂21	1,156	60,900			100		
改質樹脂22	1,088	31,200				100	
改質樹脂23	1,057	24,000					100
光聚合起始劑1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			10	10	10	10	10
F-351			10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0139】

[表 9]

	WPE	黏度 (mPa·s)	比較例 4	實施例 52	實施例 53	實施例 54	實施例 55
比較改質樹脂4	334	30,300	100				
改質樹脂24	422	30,000		100			
改質樹脂25	427	25,200			100		
改質樹脂26	430	69,600				100	
改質樹脂27	413	48,000					100
光聚合起始劑1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合起始劑2			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
EH-5030S			20	20	20	20	20
F-351			10	10	10	10	10
KE-C50			10	10	10	10	10
KBM-403			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【 0140】

[表 10]

	ITO/ITO 接著強度 (N/mm)
比較例 1	7.90
實施例 1	9.93
實施例 2	10.20
實施例 3	10.29
實施例 4	10.98
實施例 5	10.00
實施例 6	8.30
實施例 7	9.80
實施例 8	13.04
實施例 9	12.35
實施例 10	12.61
實施例 11	13.65
實施例 12	13.78
實施例 13	12.07
實施例 14	11.78
實施例 15	13.05
實施例 16	13.02
實施例 17	10.89
實施例 18	10.19
實施例 19	11.93
實施例 20	10.57
實施例 21	11.01
實施例 22	8.67
實施例 23	11.41
實施例 24	11.67
實施例 25	8.40
實施例 26	12.33
實施例 27	10.36
實施例 28	11.39
實施例 29	8.66
實施例 30	12.03
實施例 31	12.60
實施例 32	14.39
實施例 33	15.51
實施例 34	12.37
實施例 35	10.17
實施例 36	12.60

【 0141 】

[表 11]

	PI/PI(TN) 接著強度(N/mm)
比較例1	7.30
實施例2	8.84
實施例3	11.64
實施例4	12.61
實施例5	10.09
實施例6	8.38
實施例7	10.61
實施例8	13.23
實施例9	14.68
實施例10	10.68
實施例11	8.73
實施例12	13.63
實施例13	8.36
實施例14	9.93
實施例15	12.74
實施例16	11.40
實施例17	10.74
實施例18	10.55
實施例19	8.48
實施例20	8.00
實施例21	11.84
實施例22	10.95
實施例24	12.20
實施例25	10.22
實施例27	8.62
實施例30	11.13
實施例31	11.31
實施例32	14.56
實施例33	13.75
實施例34	16.04
實施例35	12.66

【 0142 】

[表 12]

	ITO/ITO 接著強度 (N/mm)
比較例 2	8.55
實施例37	8.97
實施例38	9.41
實施例39	11.20
實施例40	13.73
實施例41	16.26
實施例42	13.60
實施例43	9.10
實施例44	11.89
實施例45	13.08
實施例46	8.79
實施例47	11.64

【 0143 】

[表 13]

	PI/PI(TN) 接著強度 (N/mm)
比較例 2	12.89
實施例37	15.09
實施例38	18.15
實施例39	22.50
實施例40	23.37
實施例41	20.94
實施例42	16.44
實施例43	18.96
實施例44	20.13
實施例45	21.16
實施例46	15.11
實施例47	20.06

【 0144 】

[表 14]

	ITO/ITO 接著強度 (N/mm)
比較例 3	3.48
實施例48	5.84
實施例49	5.89
實施例50	9.69
實施例51	9.79

【 0145 】

[表 15]

	PI/PI(TN) 接著強度(N/mm)
比較例3	6.60
實施例48	10.02
實施例49	8.97
實施例50	13.16
實施例51	15.76

【 0146 】

[表 16]

	ITO/ITO 接著強度(N/mm)
比較例4	6.34
實施例52	12.23
實施例53	13.34
實施例54	10.65
實施例55	11.19

【 0147 】

[表 17]

	PI/PI(TN) 接著強度(N/mm)
比較例 4	10.08
實施例52	18.41
實施例53	16.24
實施例54	19.34
實施例55	19.80

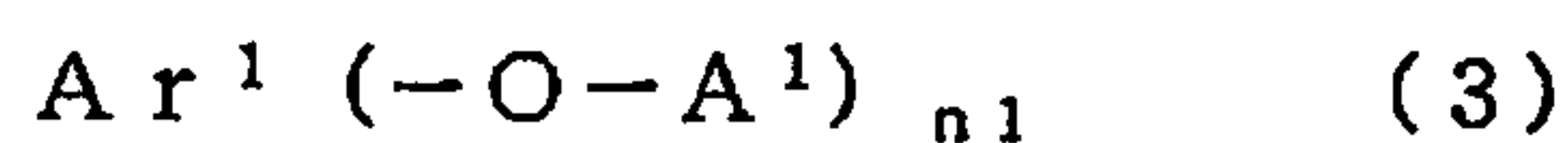
【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種液晶用密封劑，其特徵為，含有：

以下述式(3)表示之改質樹脂、與

熱硬化劑及/或聚合起始劑，



[式中，

Ar^1 係碳原子數及雜原子數之合計為 5 以上，且包含 1 個以上之芳香環或雜芳香環之 $n1$ 價之基，

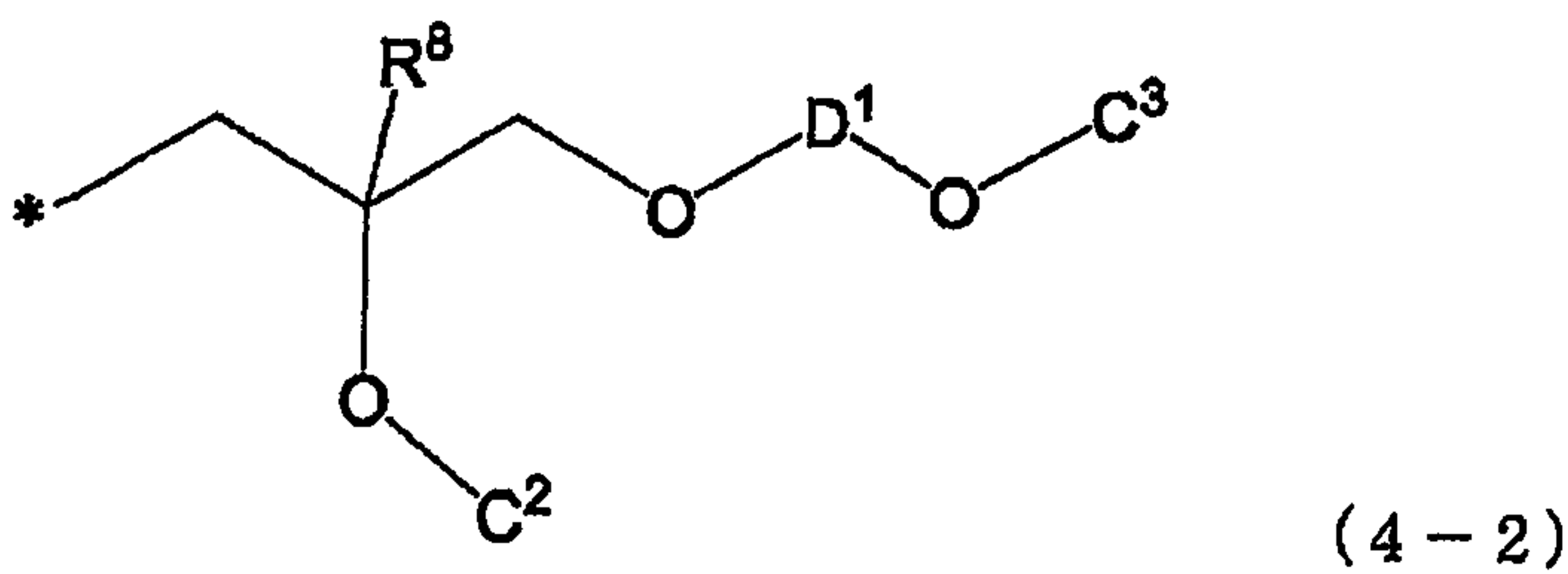
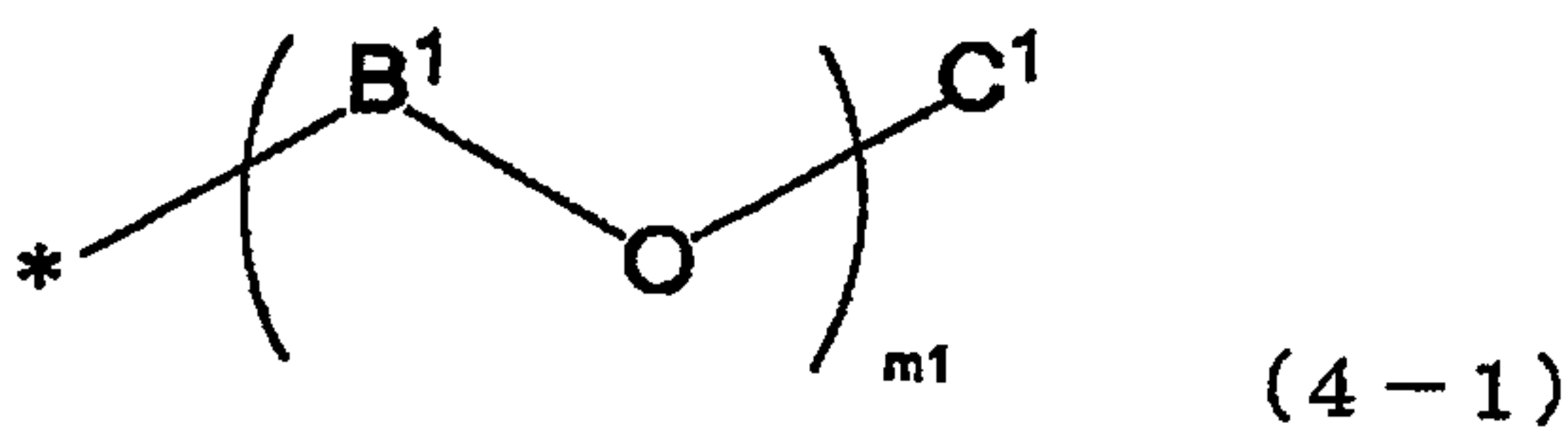
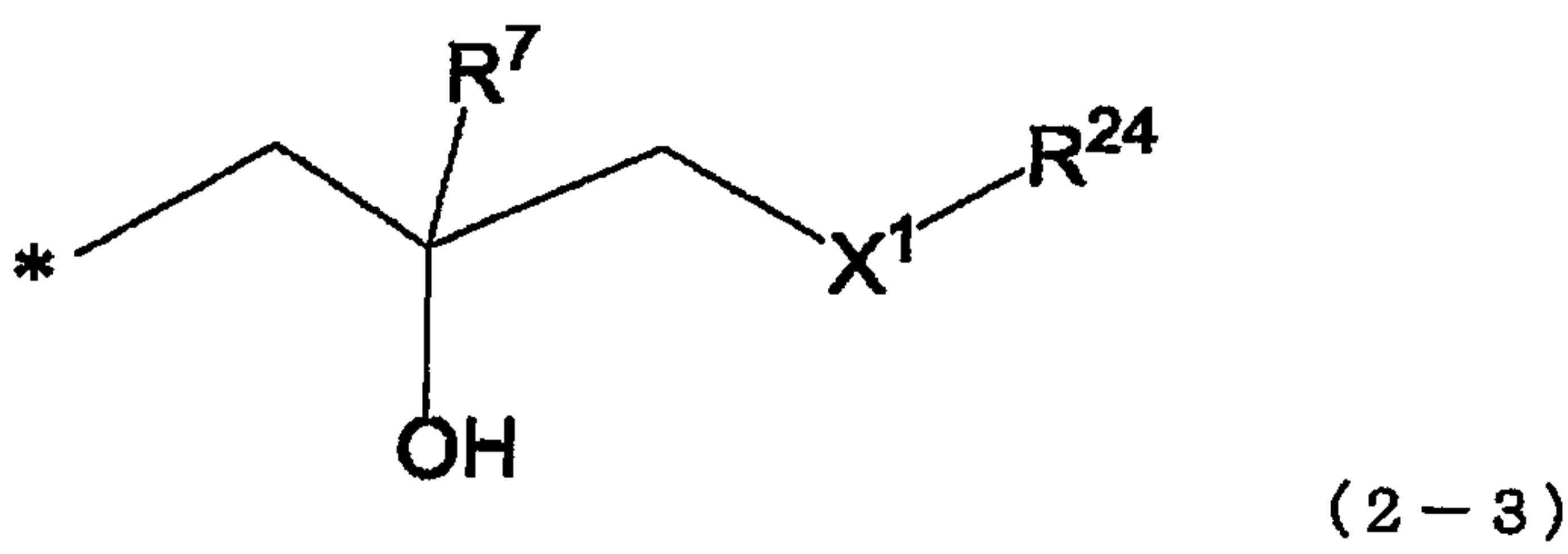
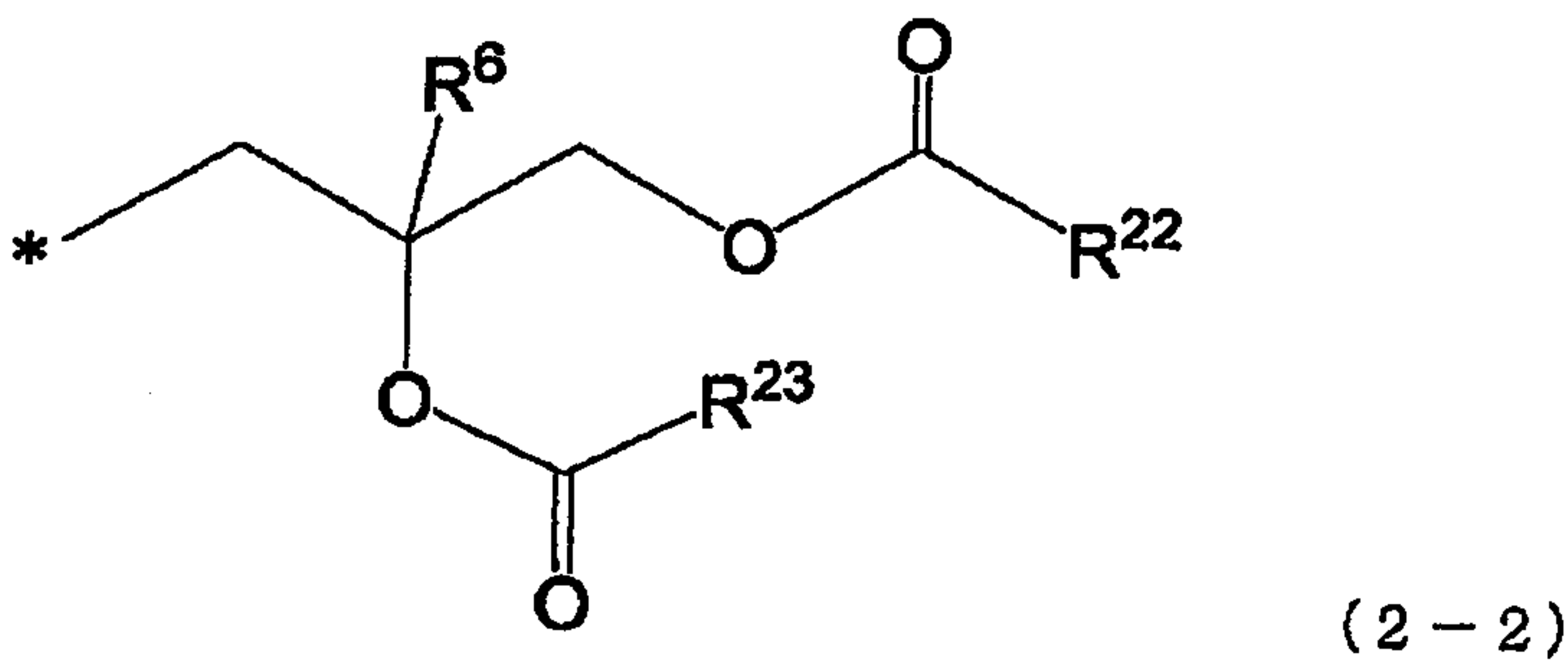
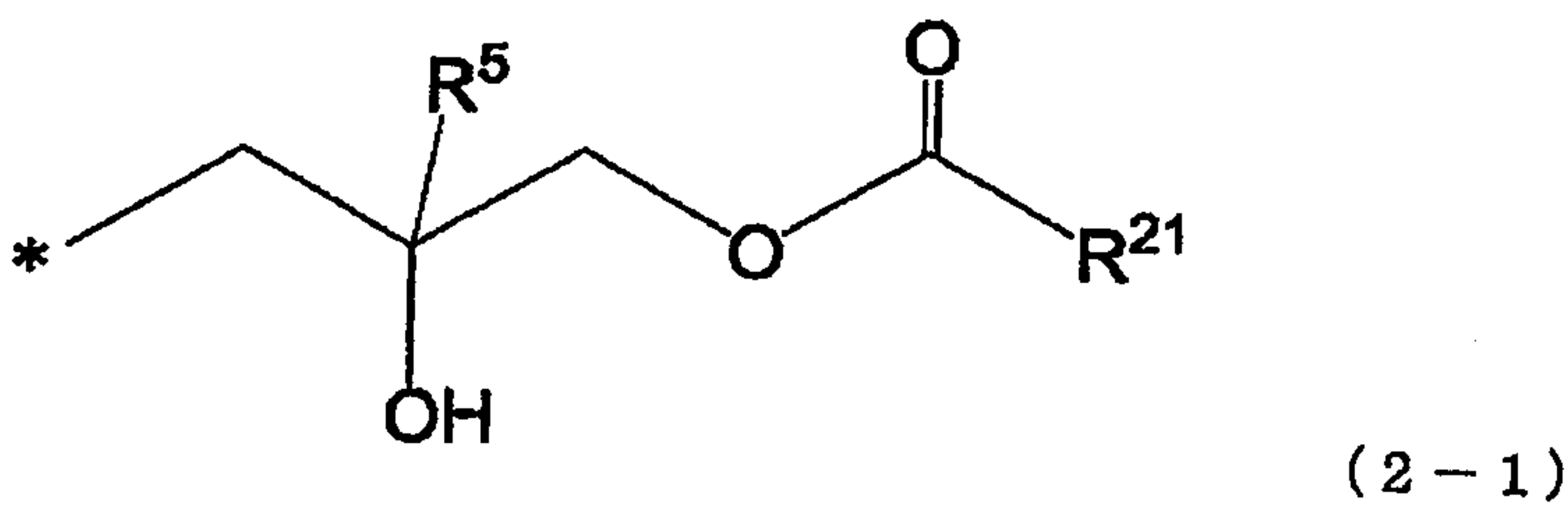
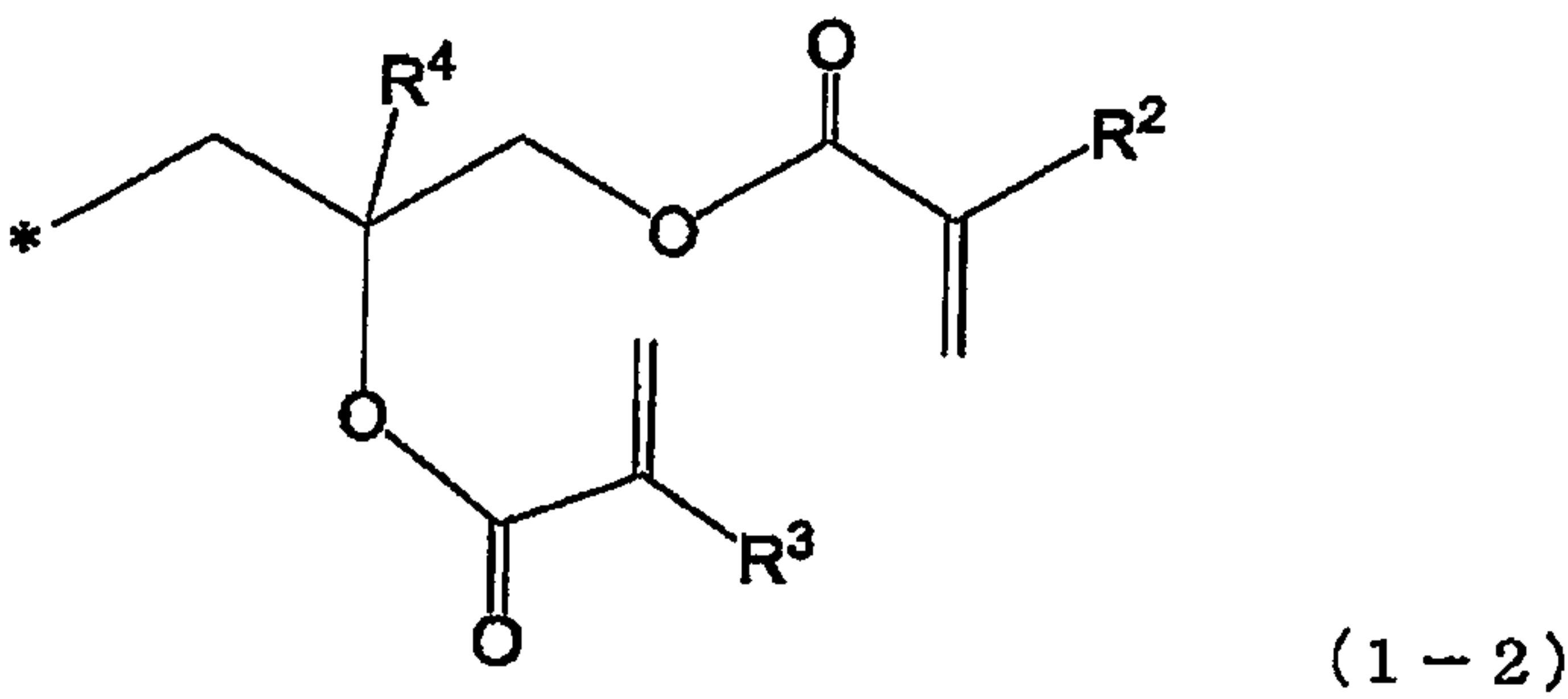
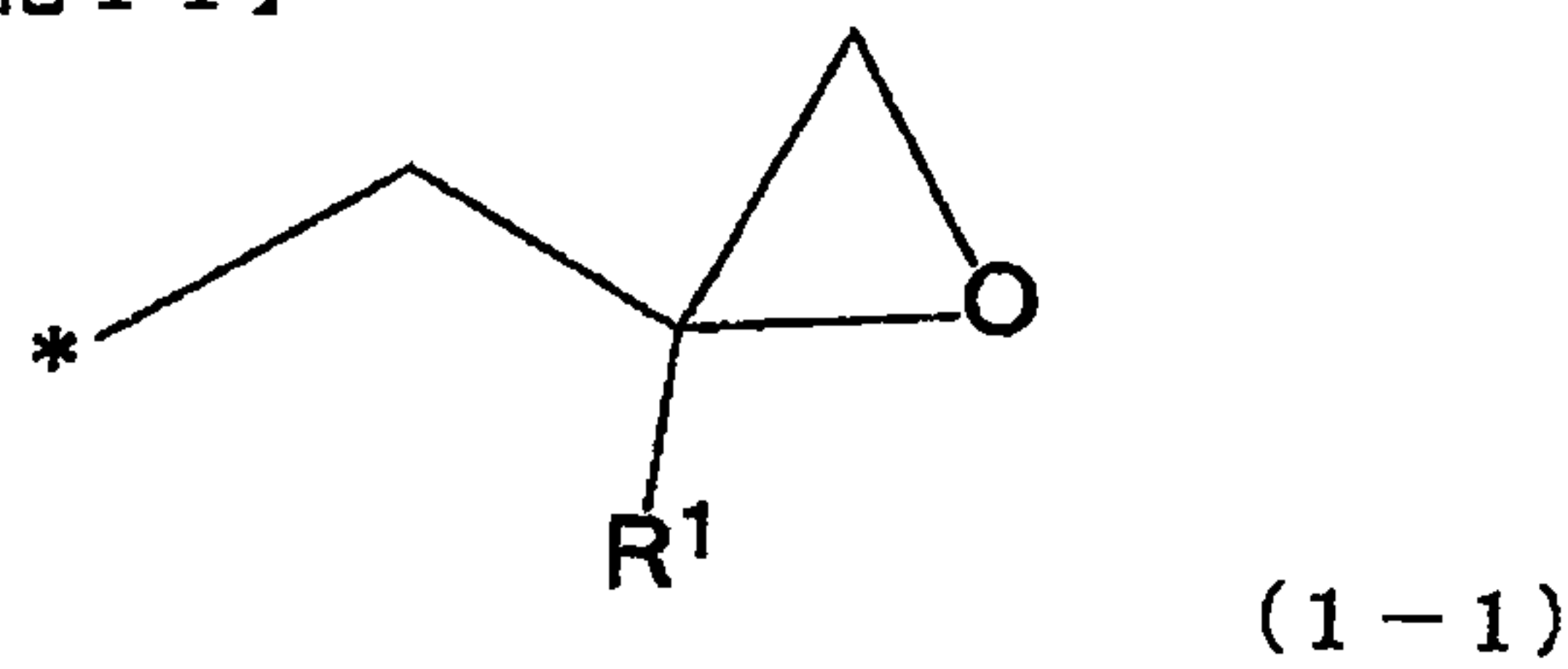
$n1$ 係 1 以上，

A^1 係獨立之氫原子、以下述式(1-1)表示之基、以下述式(1-2)表示之基、以下述式(2-1)表示之基、以下述式(2-2)表示之基、以下述式(2-3)表示之基、以下述式(4-1)表示之基或以下述式(4-2)表示之基，

但是，於分子中，具有選自由具有以式(1-1)表示之基或以式(1-2)表示之基之以式(4-1)表示之基；具有以式(1-1)表示之基及/或以式(1-2)表示之基之以式(4-2)表示之基；以式(1-1)表示之基及以式(1-2)表示之基所成之群中之 1 以上之基，且

具有選自由具有以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基或以式(2-3)表示之基之以式(4-1)表示之基；具有以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基及/或以式(2-3)表示之基之以式(4-2)表示之基；以式(2-1)表示之基；以式(2-2)表示之基及以式(2-3)表示之基所成之群中之 1 以上之

基]，
【化 1 1】



[式中，

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 係各自獨立之氫原子或甲基，

R^{21} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

R^{22} 及 R^{23} 係各自獨立之烷基、烯基、炔基或芳基，或 R^{22} 及 R^{23} 係一起形成環構造，

X^1 係氧原子或硫原子，

R^{24} 係烷基、烯基、炔基或芳基，

但是， R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 係並非乙烯基或1-甲基乙烯基，

B^1 係獨立之亞烷基， $m1$ 係1以上，

D^1 係亞芳基、亞烷基-亞芳基-亞烷基、亞烷基-亞芳基、亞芳基-亞烷基-亞芳基或基： $-B^2-(O-B^2)_{m2}-$ ， B^2 係獨立之亞烷基， $m2$ 係0或1以上，

C^1 、 C^2 及 C^3 係各自獨立之氫原子、以式(1-1)表示之基、以式(1-2)表示之基、以式(2-1)表示之基、以式(2-2)表示之基或以式(2-3)表示之基]。

【第2項】

如請求項1之液晶用密封劑，其中，進一步包含選自由環氧樹脂(但是，除了如請求項1之改質樹脂以外)，

環氧樹脂之環氧基之一部分或全部被(甲基)丙烯酸酐改質之改質環氧樹脂，

環氧樹脂之環氧基之全部被改質化合物改質之改質環氧樹脂所成之群中之1以上之樹脂；

於此，前述改質化合物係選自由羧酸(但是，除了(甲

基)丙烯酸以外)、羧酸酐(但是，除了(甲基)丙烯酸酐以外)、醇及硫醇所成之群中之1以上之化合物。