



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 110366571 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201880014530.8

(22)申请日 2018.03.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110366571 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(30)优先权数据
2017-070658 2017.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/013093 2018.03.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02018/181649 JA 2018.10.04

(73)专利权人 协立化学产业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 臼井大晃 宫崎健介 白石大辅
吉川龙一

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 崔立宇 褚瑶杨

(51)Int.Cl.
C08F 299/02(2006.01)
C08G 59/14(2006.01)
C08G 59/20(2006.01)
G02F 1/1339(2006.01)

(56)对比文件
CN 103140535 B,2015.09.02
CN 105934459 A,2016.09.07
CN 105131251 A,2015.12.09
CN 104718231 A,2015.06.17
CN 1829756 A,2006.09.06
CN 102388077 A,2012.03.21
CN 102040936 A,2011.05.04
CN 101512421 A,2009.08.19
JP 2004043575 A,2004.02.12
JP H08333356 A,1996.12.17

审查员 庞明娟

权利要求书3页 说明书29页

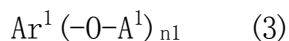
(54)发明名称

改性树脂和包含该改性树脂的固化性树脂组合物

(57)摘要

提供一种将基材彼此贴合时发挥出高粘接强度的改性树脂和包含该改性树脂的固化性树脂组合物。一种改性树脂和包含该改性树脂的固化性树脂组合物,该改性树脂是使环氧树脂、作为必要成分的改性化合物和作为任选成分的(甲基)丙烯酸酐反应而得到的,此处,上述改性化合物为选自自由羧酸(其中,(甲基)丙烯酸酐除外)、羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物。

1. 一种液晶用密封剂,其特征在于,其含有由下述式(3)表示的改性树脂与热固化剂和/或聚合引发剂,



式中,

Ar^1 是碳原子数和杂原子数的合计为5以上、并且包含1个以上的芳香环或杂芳环的 $n1$ 价基团,

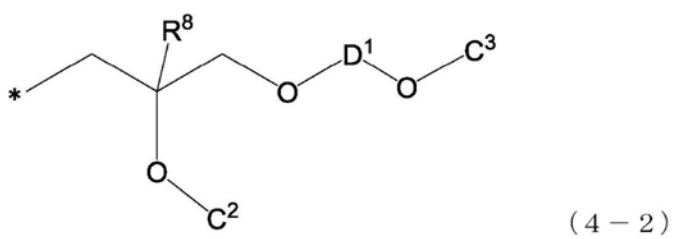
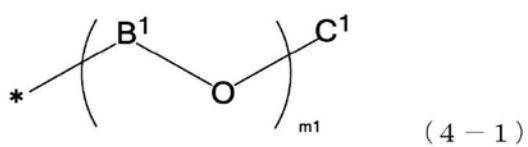
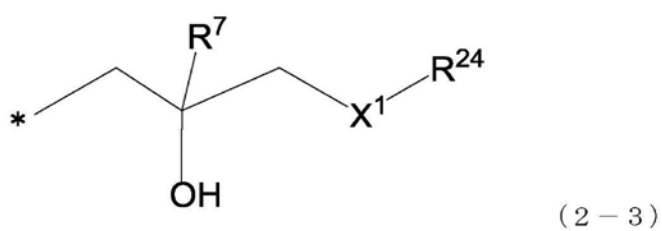
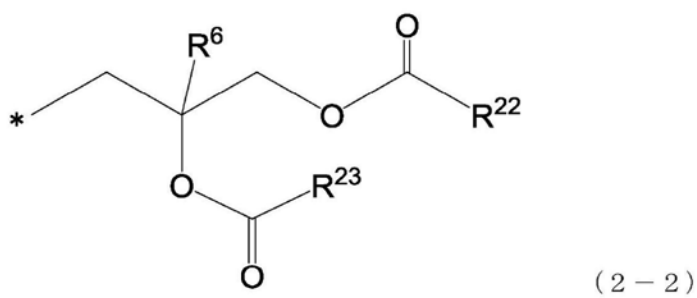
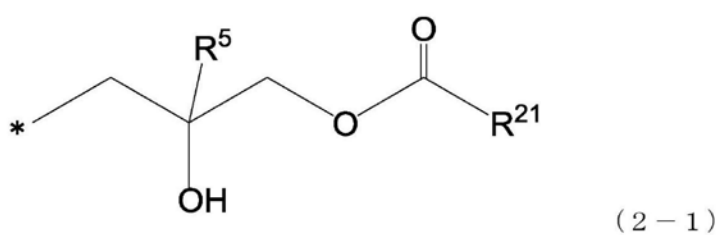
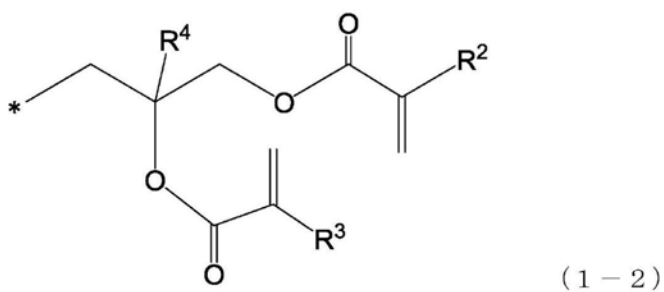
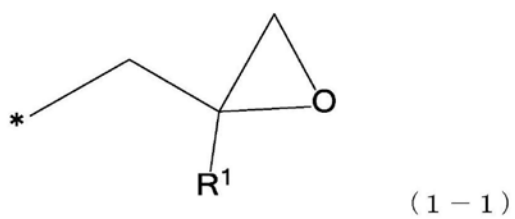
$n1$ 为1以上,

A^1 独立地为氢原子、下述式(1-1)所表示的基团、下述式(1-2)所表示的基团、下述式(2-1)所表示的基团、下述式(2-2)所表示的基团、下述式(2-3)所表示的基团、下述式(4-1)所表示的基团、或者下述式(4-2)所表示的基团,

其中,在分子中具有选自由具有式(1-1)所表示的基团或式(1-2)所表示的基团的式(4-1)所表示的基团;具有式(1-1)所表示的基团和/或式(1-2)所表示的基团的式(4-2)所表示的基团;式(1-1)所表示的基团;以及式(1-2)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,并且,

具有选自由具有式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团或式(2-3)所表示的基团的式(4-1)所表示的基团;具有式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和/或式(2-3)所表示的基团的式(4-2)所表示的基团;式(2-1)所表示的基团;式(2-2)所表示的基团;以及式(2-3)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,

[化11]



式中,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或甲基,

R^{21} 为烷基、烯基、炔基或芳基，

R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为烷基、烯基、炔基或芳基，或者 R^{22} 和 R^{23} 一起形成环结构，

X^1 为氧原子或硫原子，

R^{24} 为烷基、烯基、炔基或芳基，

其中， R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 不为乙烯基或1-甲基乙烯基，

B^1 独立地为亚烷基， m_1 为1以上，

D^1 为亚芳基、亚烷基-亚芳基-亚烷基、亚烷基-亚芳基、亚芳基-亚烷基-亚芳基或基团： $-B^2-(O-B^2)_{m_2}-$ ， B^2 独立地为亚烷基， m_2 为0或1以上，

C^1 、 C^2 和 C^3 各自独立地为氢原子、式(1-1)所表示的基团、式(1-2)所表示的基团、式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团或式(2-3)所表示的基团。

2. 如权利要求1所述的液晶用密封剂，其中，该液晶用密封剂进一步包含选自由环氧树脂、环氧树脂的一部分或全部环氧基被(甲基)丙烯酸酐改性的改性环氧树脂、环氧树脂的全部环氧基被改性化合物改性的改性环氧树脂组成的组中的1种以上的树脂，其中，所述环氧树脂不包括具有(甲基)丙烯酰基的环氧树脂，

此处，所述改性化合物为选自由羧酸、羧酸酐、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物，其中，所述羧酸不包括(甲基)丙烯酸，所述羧酸酐不包括(甲基)丙烯酸酐。

改性树脂和包含该改性树脂的固化性树脂组合物

技术领域

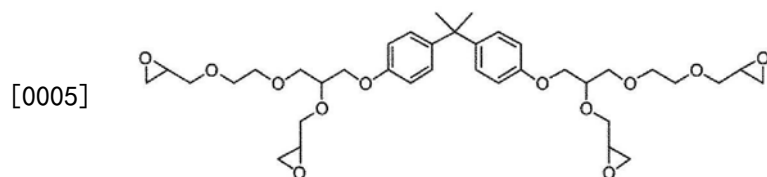
[0001] 本发明涉及改性树脂和包含该改性树脂的固化性树脂组合物。

背景技术

[0002] 在液晶显示元件的制造方法中,滴注工艺为通过在真空下在密封剂的闭环内直接滴注液晶并进行贴合、真空释放而能够制作面板的工艺。该滴注工艺具有减少液晶用量、缩短将液晶注入面板的时间等许多优点,作为目前的使用大型基板的液晶面板的制造方法而成为主流。在包括滴注工艺的方法中,例如使用分配器涂布密封剂,滴注液晶,在贴合后进行间隙去除、位置对准,通过能量射线固化和/或热固化进行密封剂的固化。

[0003] 专利文献1中提出了下述方案:作为密封剂的原料,将二官能的苯酚酚醛清漆型环氧树脂用(甲基)丙烯酸衍生物部分改性,由此改善液晶的取向特性。另外,专利文献2中提出了:作为密封剂的原料使二官能的双酚A型环氧树脂与乙二醇反应而得到的环氧树脂的乙二醇开环体的羟基进行环氧丙氧基化而得到的、下式表示的环氧树脂;以及将该环氧树脂用(甲基)丙烯酸衍生物部分改性而得到的(甲基)丙烯酸酯树脂。

[0004] [化1]



[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2008-179796号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-241488号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 根据本发明人的见解,专利文献1和2中记载的(甲基)丙烯酸酯树脂具有在将液晶显示元件的基材彼此贴合时粘接强度低的问题。本发明的课题在于提供一种将基材彼此贴合时发挥出高粘接强度的改性树脂和包含该改性树脂的固化性树脂组合物。

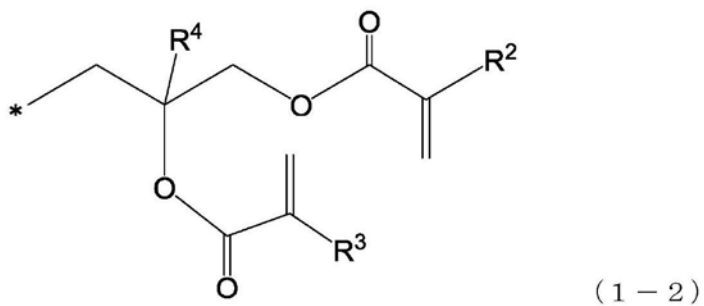
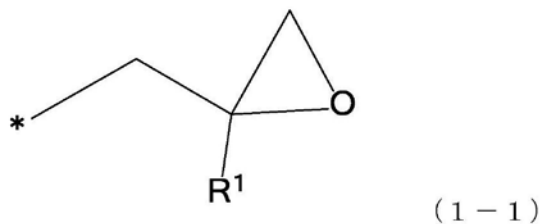
[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明具有下述构成。

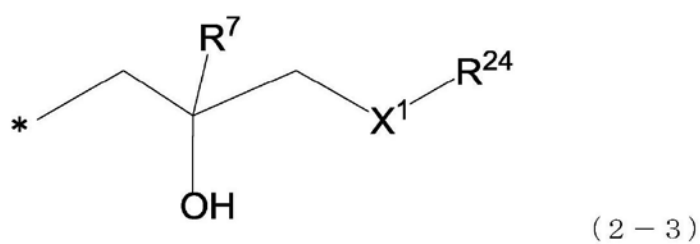
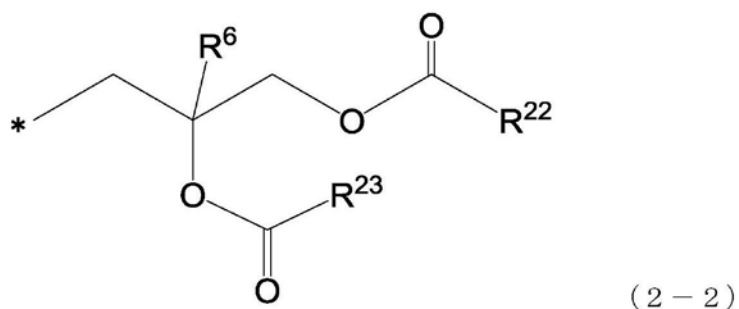
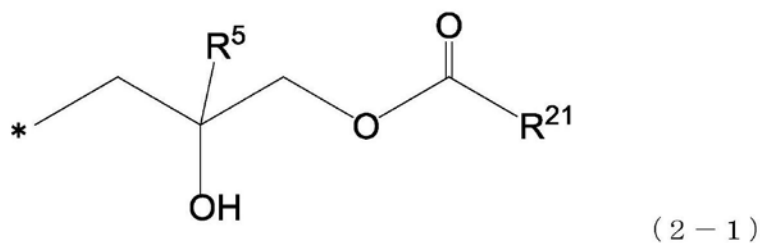
[0014] [1]一种固化性树脂组合物,其特征在于,其含有改性树脂与热固化剂和/或聚合引发剂,

[0015] 上述改性树脂在分子中具有选自由下述式(1-1)所表示的基团和下述式(1-2)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,并且具有选自由下述式(2-1)所表示的基团、下述式(2-2)所表示的基团和下述式(2-3)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团。

[0016] [化2]



[0017]



[0018] [式中,

[0019] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地为氢原子或甲基,

[0020] R²¹为烷基、烯基、炔基或芳基,

[0021] R²²和R²³各自独立地为烷基、烯基、炔基或芳基,或者R²²和R²³一起形成环结构,

[0022] X¹为氧原子或硫原子,

[0023] R²⁴为烷基、烯基、炔基或芳基,

[0024] 其中,R²¹、R²²和R²³不为乙烯基或1-甲基乙烯基。]

[0025] [2]一种改性树脂,其由下述式(3)表示。

[0026] $\text{Ar}^1(-\text{O}-\text{A}^1)_{n1}$ (3)

[0027] [式中,

[0028] Ar^1 是碳原子数和杂原子数的合计为5以上、并且包含1个以上的芳香环或杂芳环的 $n1$ 价基团,

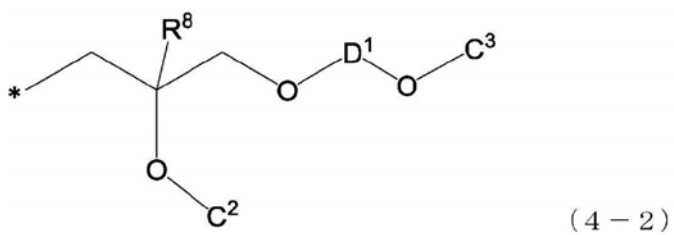
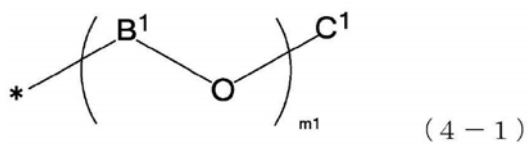
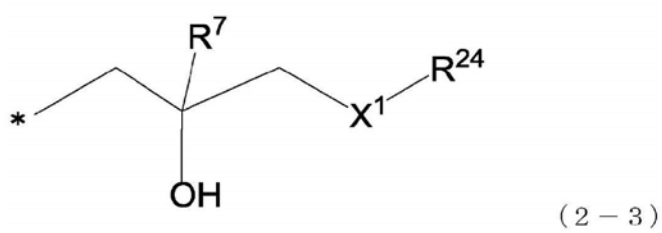
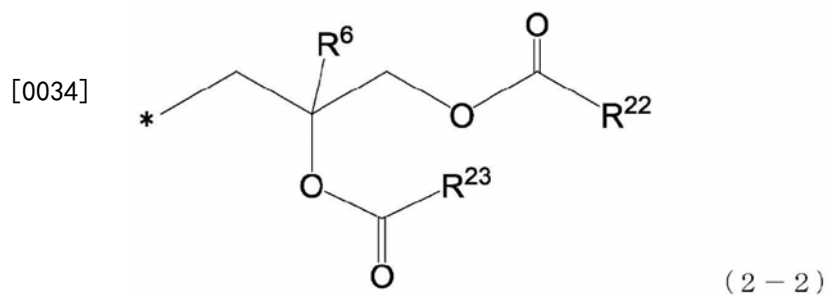
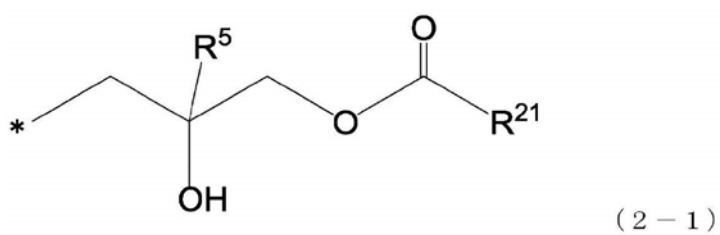
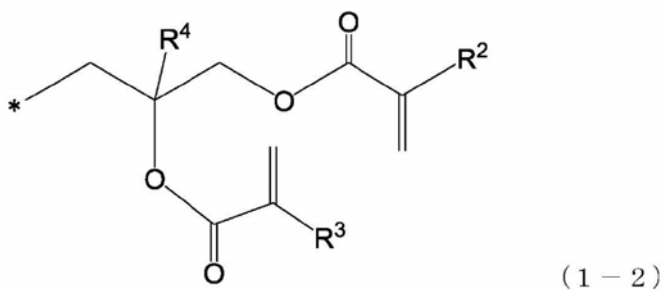
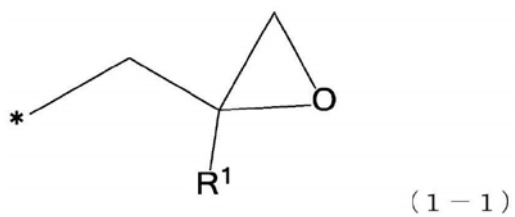
[0029] $n1$ 为1以上,

[0030] A^1 独立地为氢原子、下述式(1-1)所表示的基团、下述式(1-2)所表示的基团、下述式(2-1)所表示的基团、下述式(2-2)所表示的基团、下述式(2-3)所表示的基团、式(4-1)所表示的基团、或者式(4-2)所表示的基团,

[0031] 其中,在分子中具有选自由具有式(1-1)所表示的基团或式(1-2)所表示的基团的式(4-1)所表示的基团;具有式(1-1)所表示的基团和/或式(1-2)所表示的基团的式(4-2)所表示的基团;式(1-1)所表示的基团;以及式(1-2)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,并且,

[0032] 具有选自由具有式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团或式(2-3)所表示的基团的式(4-1)所表示的基团;具有式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和/或式(2-3)所表示的基团的式(4-2)所表示的基团;式(2-1)所表示的基团;式(2-2)所表示的基团;以及式(2-3)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团。]

[0033] [化3]



[0035] [式中,

[0036] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或甲基,

- [0037] R^{21} 为烷基、烯基、炔基或芳基，
- [0038] R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为烷基、烯基、炔基或芳基，或者 R^{22} 和 R^{23} 一起形成环结构，
- [0039] X^1 为氧原子或硫原子，
- [0040] R^{24} 为烷基、烯基、炔基或芳基，
- [0041] 其中， R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 不为乙烯基或1-甲基乙烯基，
- [0042] B^1 独立地为亚烷基， m_1 为1以上，
- [0043] D^1 为亚芳基、亚烷基-亚芳基-亚烷基、亚烷基-亚芳基、亚芳基-亚烷基-亚芳基或基团： $-B^2-(O-B^2)_{m_2}-$ ， B^2 独立地为亚烷基， m_2 为0或1以上，
- [0044] C^1 、 C^2 和 C^3 各自独立地为氢原子、式(1-1)所表示的基团、式(1-2)所表示的基团、式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团或式(2-3)所表示的基团。]
- [0045] [3]如[1]所述的固化性树脂组合物，其中，改性树脂为[2]所述的改性树脂。
- [0046] [4]如[1]或[3]所述的固化性树脂组合物，其中，该固化性树脂组合物进一步包含选自自由环氧树脂(其中，[1]的改性树脂除外)、环氧树脂的一部分或全部环氧基被(甲基)丙烯酸酐改性的改性环氧树脂、环氧树脂的全部环氧基被改性化合物改性的改性环氧树脂组成的组中的1种以上的树脂，
- [0047] 此处，上述改性化合物为选自自由羧酸(其中，(甲基)丙烯酸除外)、羧酸酐(其中，(甲基)丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物。
- [0048] [5]如[1]、[3]或[4]所述的固化性树脂组合物，其中，该固化性树脂组合物为液晶用密封剂。
- [0049] [6][2]所述的改性树脂的制造方法，该制造方法包括使环氧树脂、作为必要成分的改性化合物和作为任选成分的(甲基)丙烯酸酐反应的工序，此处，上述改性化合物为选自自由羧酸(其中，(甲基)丙烯酸除外)、羧酸酐(其中，(甲基)丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物。
- [0050] 发明的效果
- [0051] 根据本发明，提供一种将基材彼此贴合时发挥出高粘接强度的改性树脂和包含该改性树脂的固化性树脂组合物。

具体实施方式

- [0052] 下面，对本发明的优选实施方式进行说明。
- [0053] [说明书的定义]
- [0054] 本说明书中，“缩水甘油基”是指2,3-环氧丙基。本说明书中，“甲基缩水甘油基”是指2,3-环氧-2-甲基丙基。本说明书中，“环氧基”包含缩水甘油基和甲基缩水甘油基中的至少一者。本说明书中，“(甲基)丙烯酰基”包含丙烯酰基($CH_2=CH_2-C(=O)-$)和甲基丙烯酰基($CH_2=CH(CH_3)-C(=O)-$)中的至少一者。“可以被取代”是指“取代或非取代”。
- [0055] 本说明书中，利用“~”表示的数值范围表示包含在“~”的前后记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。关于本说明书中组合物中的各成分的量，在组合物中存在多种与各成分相符的物质时，只要不特别声明，则是指组合物中存在的该多种物质的总量。关于本说明书中的术语“工序”，不仅是独立的工序，即使在无法与其他工序明确区分的情况下只要可达到该工序所期待的目的，也包含在本术语中。

[0056] 本说明书中,单独或与其他术语的组合中,“烷基”为直链状或支链状的1价基团。烷基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~18、进一步优选为1~10、特别优选为1~4。烷基可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、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。

[0057] 本说明书中,单独或与其他术语的组合中,“亚烷基”为直链状或支链状的2价基团。亚烷基的碳原子数优选为1~20、特别优选为1~8。亚烷基可以举出亚甲基、亚乙基、亚乙基(乙烷-1,1-二基)、1,3-亚丙基、亚丙基(丙烷-1,2-二基)、亚丙基(丙烷-1,1-二基)、亚异丙基(丙烷-2,2-二基)、1,4-亚丁基、亚丁基(丁烷-1,1-二基)、亚异丁基(2-甲基丙烷-1,1-二基)、五亚甲基、2-甲基戊烷-1,5-二基、六亚甲基、2-乙基己烷-1,6-二基、七亚甲基、八亚甲基等。

[0058] 本说明书中,单独或与其他术语的组合中,“烯基”为直链状或支链状的1价基团。烯基所具有的不饱和键的数目优选为1~5、特别优选为1或2。烯基的碳原子数优选为2~20、更优选为3~20、进一步优选为3~15、特别优选为3~10。另外,烯基包含乙烯基或1-甲基乙烯基的情况下,烯基的碳原子数可以为2~20,也可以为2~15,还可以为2~10。烯基可以举出乙烯基、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-癸烯基等。

[0059] 本说明书中,单独或与其他术语的组合中,“炔基”为直链状或支链状的1价基团。炔基的碳原子数优选为2~20、特别优选为2~15。炔基可以举出乙炔基、炔丙基、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。

[0060] 烷基、亚烷基、烯基和炔基可以被取代基取代。取代基没有特别限定,可以举出卤原子、氨基等。

[0061] 本说明书中,单独或与其他术语的组合中,“芳基”为具有单环或多环的芳香环的1价基团。芳基的碳原子数优选为6~20。芳基可以举出苯基、联苯基、萘基、联三苯基、蒽基、芴基等,优选苯基。

[0062] 本说明书中,单独或与其他术语的组合中,“亚芳基”为具有单环或多环的芳香环的2价基团。亚芳基的碳原子数优选为6~20。亚芳基可以举出亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基等,优选亚苯基、亚萘基。

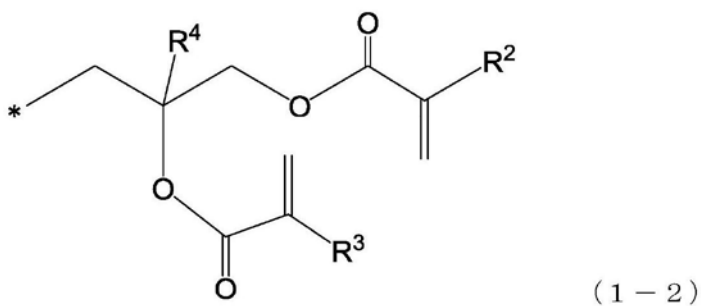
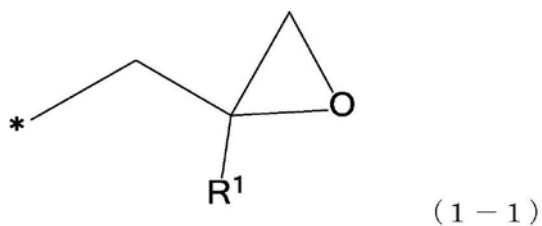
[0063] 芳基和亚芳基可以被取代基取代。取代基没有特别限定,可以举出烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基硫基、环烷基、卤原子。烷基的碳原子数优选为1~4。烷氧基中的烷基部分优选碳原子数为1~4的烷基。作为烷氧基,可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。烷基羰基和烷基硫基中的烷基部分优选碳原子数为1~4的烷基。作为烷基羰基,可以举出乙酰基、丙酰基、2-甲基丙酰基、丁酰基等。作为烷基硫基,可以举出甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、异丙基硫基、丁基硫基、异丁基硫基、仲丁基硫基、叔丁基硫基等。环烷基是碳原子数为3~20的单环或多环的脂肪族烃基,可以举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二烷基、金刚烷基等。

[0064] [固化性树脂组合物]

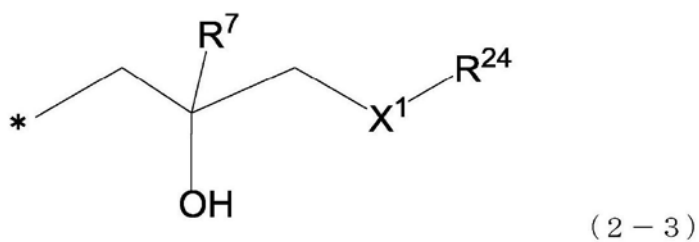
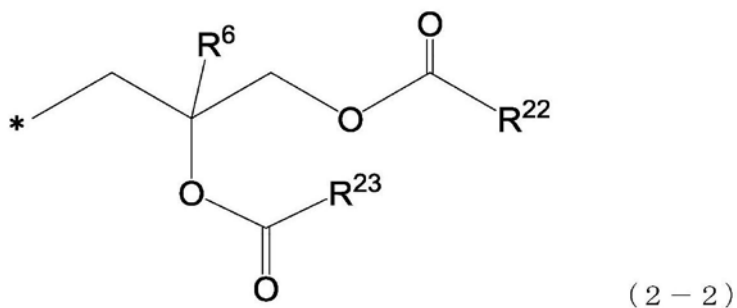
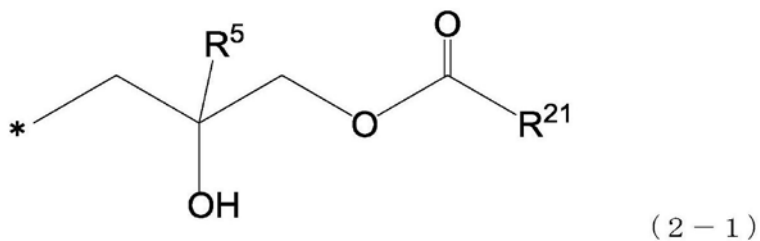
[0065] 固化性树脂组合物含有改性树脂与热固化剂和/或聚合引发剂,上述改性树脂在分子中具有选自下述式(1-1)所表示的基团和下述式(1-2)所表示的基团组成的组中的1

种以上的基团,并且具有选自由下述式(2-1)所表示的基团、下述式(2-2)所表示的基团和
下述式(2-3)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团。

[0066] [化4]



[0067]



[0068] [式中,

[0069] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷各自独立地为氢原子或甲基,

[0070] R²¹为烷基、烯基、炔基或芳基,

[0071] R²²和R²³各自独立地为烷基、烯基、炔基或芳基,或者R²²和R²³一起形成环结构,

[0072] X¹为氧原子或硫原子,

[0073] R²⁴为烷基、烯基、炔基或芳基,

[0074] 其中, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 不为乙烯基或1-甲基乙烯基。]

[0075] (改性树脂)

[0076] 改性树脂在分子中具有选自由式(1-1)所表示的基团和式(1-2)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,并且具有选自由式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和式(2-3)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团(下文中也称为“第一改性树脂”)。

[0077] 第一改性树脂由于具有选自由式(1-1)所表示的基团和式(1-2)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,因此具有作为环氧树脂和/或环氧树脂的(甲基)丙烯酸酐改性树脂的特性。另外,第一改性树脂除了具有式(1-1)所表示的基团和/或式(1-2)所表示的基团以外,还具有选自由式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和式(2-3)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,由此除了上述环氧树脂等的特性以外,还可以具有由改性化合物(即,选自由羧酸(其中,(甲基)丙烯酸除外)、羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物)赋予的进一步的特性。

[0078] 式(1-1)所表示的基团、式(1-2)所表示的基团、式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和式(2-3)所表示的基团为一价基团,这些基团中的“*”是指键合位置。关于后述的式(4-1)所表示的基团、式(4-2)所表示的基团、式(4-3)所表示的基团和式(4-4)所表示的基团也相同。

[0079] 式(2-2)中,一起形成环结构的 R^{22} 和 R^{23} 是指与 R^{22} 和 R^{23} 键合的C(=O)OC*CH₂OC(=O)基一起形成环结构。此处,C*是R⁶键合的碳原子。这种情况下,- $R^{22}R^{23}$ -没有特别限定,可以举出亚烷基;亚烯基;亚炔基;亚芳基;亚环烷基;被亚芳基或亚环烷基中断的亚烷基、亚烯基或亚炔基等。此处,亚烯基和亚炔基可以举出从烯基和炔基除去1个氢原子后的基团。

[0080] 第一改性树脂中,式(1-1)所表示的基团、式(1-2)所表示的基团、式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和式(2-3)所表示的基团以外的部分是任选的,例如可以为芳香族或脂肪族的基团。

[0081] 作为第一改性树脂,可以举出例如下述式(3)所表示的改性树脂(下文中也称为“第二改性树脂”)。

[0082] $Ar^1(-O-A^1)_{n1}$ (3)

[0083] [式中,

[0084] Ar^1 是碳原子数和杂原子数的合计为5以上、并且包含1个以上的芳香环或杂芳环的 $n1$ 价基团,

[0085] $n1$ 为1以上,

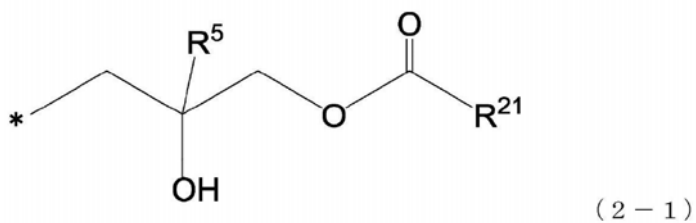
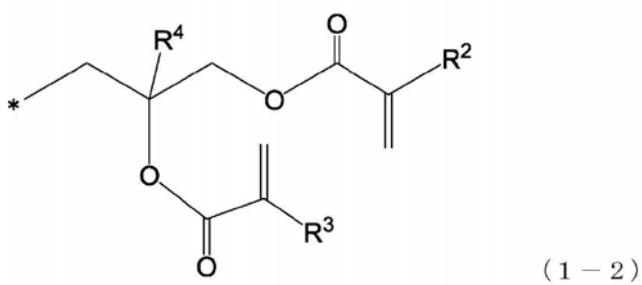
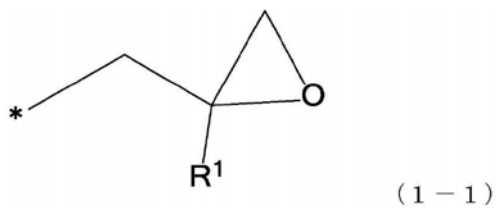
[0086] A^1 独立地为氢原子、下述式(1-1)所表示的基团、下述式(1-2)所表示的基团、下述式(2-1)所表示的基团、下述式(2-2)所表示的基团、下述式(2-3)所表示的基团、下述式(4-1)所表示的基团、或者下述式(4-2)所表示的基团,

[0087] 其中,在分子中具有选自由具有式(1-1)所表示的基团或式(1-2)所表示的基团的式(4-1)所表示的基团;具有式(1-1)所表示的基团和/或式(1-2)所表示的基团的式(4-2)所表示的基团;式(1-1)所表示的基团;以及式(1-2)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团,并且,

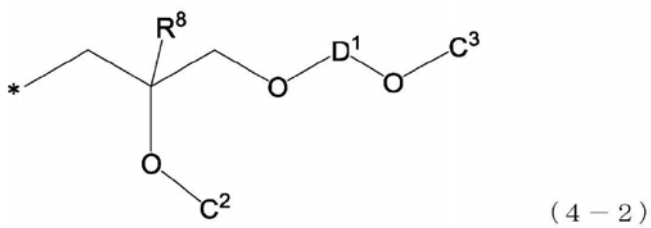
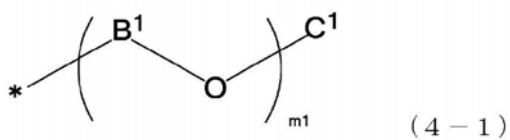
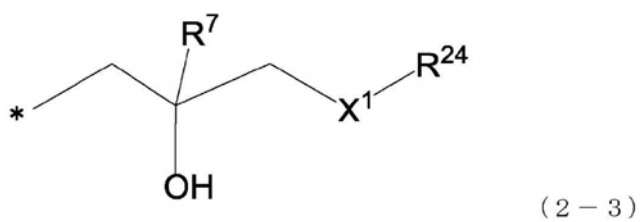
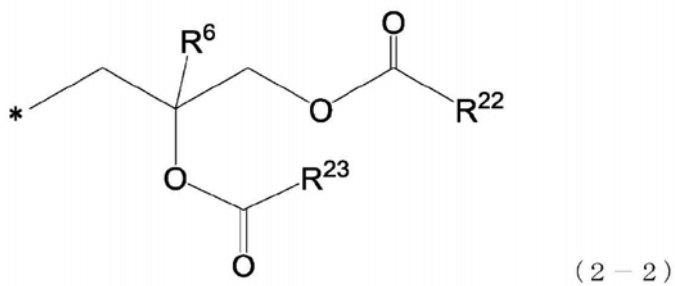
[0088] 具有选自由具有式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团或式(2-3)所表示的基团的式(4-1)所表示的基团;具有式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和/或

式(2-3)所表示的基团的式(4-2)所表示的基团;式(2-1)所表示的基团;式(2-2)所表示的基团;以及式(2-3)所表示的基团组成的组中的1种以上的基团。]

[0089] [化5]



[0090]

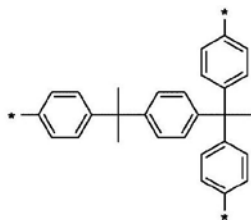


- [0091] [式中,
- [0092] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子或甲基,
- [0093] R^{21} 为烷基、烯基、炔基或芳基,
- [0094] R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为烷基、烯基、炔基或芳基,或者 R^{22} 和 R^{23} 一起形成环结构,
- [0095] X^1 为氧原子或硫原子,
- [0096] R^{24} 为烷基、烯基、炔基或芳基,
- [0097] 其中, R^{21} 、 R^{22} 和 R^{23} 不为乙烯基或1-甲基乙烯基,
- [0098] B^1 独立地为亚烷基, m_1 为1以上,
- [0099] D^1 为亚芳基、亚烷基-亚芳基-亚烷基、亚烷基-亚芳基、亚芳基-亚烷基-亚芳基或基团: $-B^2-(O-B^2)_{m_2}-$, B^2 独立地为亚烷基, m_2 为0或1以上,
- [0100] C^1 、 C^2 和 C^3 各自独立地为氢原子、式(1-1)所表示的基团、式(1-2)所表示的基团、式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团或式(2-3)所表示的基团。]
- [0101] 式(3)中, n_1 优选为1~8、特别优选为1~4。
- [0102] 式(3)中,优选 Ar^1 中包含的碳原子数为4~40、氧原子数为0~5、氮原子数为0~5、硫原子数为0~5,并且 Ar^1 中包含的环结构的数目为1~5。
- [0103] Ar^1 中包含的环结构(芳香环和/或杂芳环)可以为单独1种,也可以存在2种以上,上述环结构可以为单环结构,也可以为稠环结构。另外,这些环结构也可以直接键合或藉由连接基团键合而存在两个以上。
- [0104] 虽无特别限定,但 Ar^1 优选为仅由作为必要基团的1个以上的环结构(芳香环和/或杂芳环)、以及作为任选基团的选自由连接基团1、连接基团2和取代基组成的组中的1种以上构成的基团。此处,连接基团1是将2个以上的环结构连结而成的基团,连接基团2在式(3)中连结 Ar^1 与 $(-O-A^1)$ 的基团。
- [0105] 作为该连接基团1和2的例子,可以举出亚烷基、烷叉基、亚烷基氧基、醚基、酯基、酮基、硫醚基、磺酰基等。另外,式(3)中,与 Ar^1 键合的氧原子和 Ar^1 中包含的环结构可以藉由该连接基团2而键合,优选 Ar^1 中包含的环结构和与 Ar^1 键合的氧原子直接键合。作为连接基团2,更优选亚烷基、烷叉基、亚烷基氧基或酮基。作为连接基团1或2的例子的亚烷基更优选碳原子数为1~4,烷叉基更优选碳原子数为2~4。
- [0106] 另外,这些环结构各自独立地可以具有取代基。作为这种取代基的例子,可以举出烷基、烷氧基、烷基羰基、烷基巯基、环烷基、卤原子等。
- [0107] 作为 Ar^1 中包含的环结构的例子,可以举出苯环、萘环、茚环、蒽环、呋喃环、吡咯环、噻吩环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡啶环、噻嗪环、以及在这些环上键合有上述取代基的环结构等。
- [0108] 作为 n_1 为1时的 Ar^1 的具体例,可以举出苯基、联苯基、萘基、联三苯基、蒽基、茚基等。
- [0109] 作为 n_1 为2时的 Ar^1 的具体例,可以举出碳原子数为6~20的亚芳基、碳原子数为6~20的亚芳基-碳原子数为1~6的亚烷基-碳原子数为6~20的亚芳基或碳原子数为6~20的亚芳基- $O-(R^{51}-O)_{m_3}$ -碳原子数为6~20的亚芳基(式中, R^{51} 是碳原子数为1~8的亚烷基, m_3 为0或1~6的整数),优选亚苯基-亚异丙基-亚苯基(从双酚A除去2个羟基后的基团)、亚苯基-亚甲基-亚苯基(从双酚F除去2个羟基后的基团)、亚苯基-亚乙基-亚苯基(从双酚AD

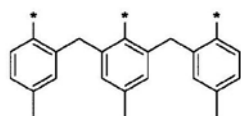
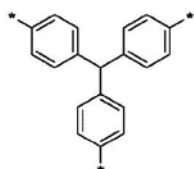
除去2个羟基后的基团)等从双酚类除去2个羟基后的基团。

[0110] 作为 n_1 为3时的 Ar^1 的具体例,可以举出下式。此处,*表示键合位置。

[0111] [化6]

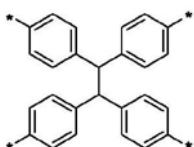


[0112]



[0113] 作为 n_1 为4时的 Ar^1 的具体例,可以举出下式。此处,*表示键合位置。

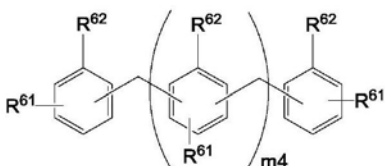
[0114] [化7]



[0115]

[0116] 作为 n_1 为2以上时的 Ar^1 的具体例,还可以举出下式所表示的苯酚酚醛清漆。

[0117] [化8]



[0119] [式中, R^{61} 独立地为氢原子、碳原子数为1~4的烷基, m_4 为0或1以上, R^{62} 独立地为键合位置或羟基, R^{62} 中的键合位置的数目与 Ar^1 的价数一致。]

[0120] 需要说明的是,作为 n_1 为5以上时的 Ar^1 的具体例,可以举出将 n_1 为1时的 Ar^1 的具体例的芳香族碳原子上键合的氢原子除去4个以上后的基团、将 n_1 为2时的 Ar^1 的具体例的芳香族碳原子上键合的氢原子除去3个以上后的基团、将 n_1 为3时的 Ar^1 的具体例的芳香族基的芳香族碳原子上键合的氢原子除去2个以上后的基团、将 n_1 为4时的 Ar^1 的具体例的芳香族碳原子上键合的氢原子除去1个以上后的基团。

[0121] 式(3)中,关于 A^1 的定义中的“独立地”,例如在 n_1 为2以上的情况下,是指各情况下选项(例如 A^1)独立地定义。即,在 n_1 为2以上的情况下,式(3)中定义的选项(例如 A^1)可以不同也可以相同。在后述式(5)等中也相同。

[0122] 式(4-1)中, m_1 优选为1~6的整数。式(4-2)中, m_2 为1以上的情况下,优选为1~6的整数。作为 D^1 的具体例,可以举出 n_1 为2时的 Ar^1 的具体例。

[0123] <优选方式>

[0124] R^{21} 为烯基的情况下,从粘接强度进一步提高的方面出发,碳原子数优选为3~20、更优选为3~10,特别优选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、1,3-二戊烯基和9-癸烯基。 R^{21} 为烷基的情况下,碳原子数优选为1~18、更优选为1~4,特别优选甲基、丙基和异丙基。 R^{22} 和 R^{23} 为烯基的情况下,碳原子数优选为3~20、更优选为3~10,特别优选1-丙烯基。 R^{22} 和 R^{23} 为烷基的情况下,碳原子数优选为1~18、更优选为1~4,特别优选甲基、丙基和异丙基。 R^{22} 和 R^{23} 为芳基的情况下,优选苯基。 R^{24} 为烷基的情况下,碳原子数优选为1~10、更优选为1~4,特别优选甲基和丁基。第一改性树脂优选第二改性树脂。

[0125] <混配量>

[0126] 在固化性树脂组合物中,上述改性树脂相对于固化性树脂组合物100重量份优选包含5~95重量份,更优选包含10~90重量份,进一步优选包含20~80重量份。

[0127] [改性树脂的制造方法]

[0128] 改性树脂的制造方法只要是可得到第一改性树脂的方法就没有特别限定。改性树脂的制造方法例如可以举出下述制造方法:其包括使环氧树脂、作为必要成分的改性化合物和作为任选成分的(甲基)丙烯酸酐反应的工序,此处,上述改性化合物为选自羧酸(其中,(甲基)丙烯酸除外)、羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物。改性树脂的制造方法优选为第二改性树脂的制造方法。以下,以包括使环氧树脂、作为必要成分的改性化合物和作为任选成分的(甲基)丙烯酸酐反应的工序的制造方法为例,对改性树脂的制造方法进行说明。

[0129] <环氧树脂>

[0130] 作为环氧树脂,只要是在1分子中具有2个以上环氧基的树脂就没有特别限定。此处,在改性树脂的制造方法为第二改性树脂的制造方法的情况下,作为环氧树脂,可以举出例如下述式(5)所表示的环氧树脂。

[0131] 式: $Ar^2(-O-A^2)_{n2}$ (5)

[0132] [式中,

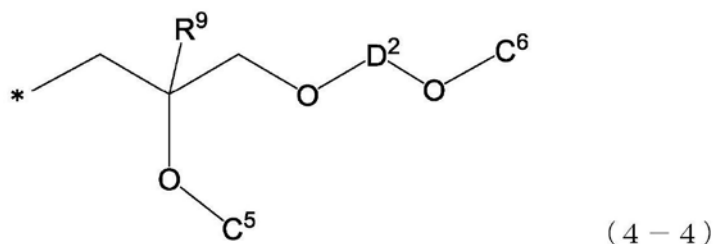
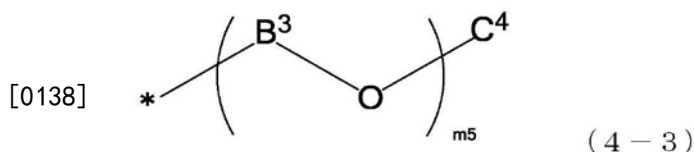
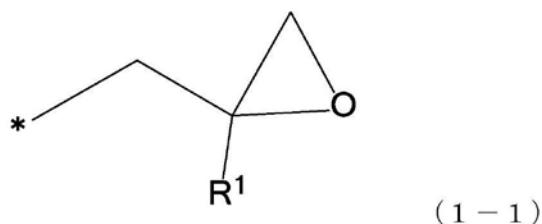
[0133] Ar^2 与 Ar^1 含义相同,

[0134] $n2$ 与 $n1$ 含义相同,

[0135] A^2 独立地为氢原子;下述式(1-1)所表示的基团;下述式(4-3)所表示的基团;或下述式(4-4)所表示的基团,

[0136] 其中,在分子中具有2个以上环氧基。]

[0137] [化9]



[0139] [式中, R^1 如上所述; B^3 与 B^1 含义相同; m_5 与 m_1 含义相同; R^9 与 R^6 含义相同; D^2 与 D^1 含义相同; C^4 、 C^5 和 C^6 各自独立地为氢原子或式 (1-1) 所表示的基团。]

[0140] 式 (5) 所表示的环氧树脂在 1 分子中具有 2 个以上环氧基, 该环氧基为式 (1-1) 所表示的基团所具有的环氧基。由此, 在 n_2 为 1 的情况下, A^2 为式 (4-4) 所表示的基团, C^5 和 C^6 为式 (1-1) 所表示的基团。

[0141] 另外, 通过使式 (5) 所表示的环氧树脂的 Ar^2 为任选的结构 (例如, 芳香族或脂肪族的基团), 也可以成为第一改性树脂的制造方法。

[0142] 作为这种在 1 分子中具有 2 个以上环氧基的树脂, 没有特别限定, 可以举出双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂、双酚 F 酚醛清漆型环氧树脂、脂环式环氧树脂、脂肪族链状环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、乙内酰脲型环氧树脂、异氰脲酸酯型环氧树脂、具有三苯酚甲烷骨架的苯酚酚醛清漆型环氧树脂等。除此以外, 也可以使用二官能苯酚类的二缩水甘油基醚化物、二官能醇类的二缩水甘油基醚化物和它们的卤化物、氢化物等。

[0143] 环氧树脂可以被市售、或者根据公知的方法进行制备。具有式 (4-3) 所表示的基团的环氧树脂例如可以通过日本特开平 8-333356 号公报中记载的方法或与其类似的方法获得。另外, 具有式 (4-4) 所表示的基团的环氧树脂例如可以通过日本特开 2012-077202 号公报和日本特开 2013-241488 号公报中记载的方法或与其类似的方法获得。

[0144] <改性化合物>

[0145] 改性化合物为选自由羧酸 (其中, (甲基) 丙烯酸除外)、羧酸酐 (其中, (甲基) 丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的 1 种以上的化合物。改性化合物分别可以单独使用 1 种, 也可以将 2 种以上组合使用。

[0146] 作为羧酸 (其中, (甲基) 丙烯酸除外), 可以举出式: $R^{41}-COOH$ [式中, R^{41} 与 R^{21} 含义相同] 所表示的化合物。通过使用羧酸 (其中, (甲基) 丙烯酸除外), 可得到具有式 (2-1) 所表示的基团的改性树脂。这种情况下, R^5 在式 (5) 所表示的环氧树脂所具有的环氧基为缩水甘油

基时为氢原子,在式(5)所表示的环氧树脂所具有的环氧基为甲基缩水甘油基时为甲基。

[0147] 作为羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外),可以举出式: $R^{42}-C(=O)-O-C(=O)-R^{43}$ [式中, R^{42} 和 R^{43} 与 R^{22} 和 R^{23} 含义相同]所表示的化合物。通过使用羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外),可得到具有式(2-2)所表示的基团的改性树脂。另外,一起形成环结构的 R^{22} 和 R^{23} 通过环氧树脂中的环氧基与琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐等二羧酸酐的反应而形成。这些情况下, R^6 与 R^5 相同。

[0148] 作为醇和硫醇,可以举出式: $R^{44}-X^2-H$ [式中, R^{44} 与 R^{24} 含义相同, X^2 与 X^1 含义相同]所表示的化合物。通过使用选自醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物,可得到具有式(2-3)所表示的基团的改性树脂。这种情况下, R^7 与 R^5 相同。

[0149] <(甲基)丙烯酸酐>

[0150] (甲基)丙烯酸酐为选自丙烯酸酐和甲基丙烯酸酐组成的组中的1种以上。通过环氧树脂中的环氧基与(甲基)丙烯酸酐反应,得到具有式(1-2)所表示的基团的改性树脂。这种情况下, R^2 和 R^3 在上述(甲基)丙烯酸酐为丙烯酸酐时为氢原子,在上述(甲基)丙烯酸酐为甲基丙烯酸酐时为甲基。另外, R^4 与 R^5 相同。

[0151] 需要说明的是,在所得到的改性树脂中,存在未与(甲基)丙烯酸酐和改性化合物反应的环氧基的情况下,改性树脂具有式(1-1)所表示的基团。这种情况下, R^1 与 R^5 相同。

[0152] <反应条件>

[0153] 用于得到改性树脂的反应条件可以适当应用通过环氧树脂、作为必要成分的改性化合物与作为任选成分的(甲基)丙烯酸酐的反应而使用的公知的条件。

[0154] 反应可以在碱性催化剂和/或酸催化剂的存在下或非存在下进行。作为碱性催化剂和酸催化剂,可以举出通过环氧树脂、作为必要成分的改性化合物与作为任选成分的(甲基)丙烯酸酐的反应而使用的公知的碱性催化剂和酸催化剂。

[0155] 碱性催化剂优选碱金属的氢氧化物(氢氧化钠、氢氧化钾等)、碱金属的碳酸盐(碳酸钠、碳酸钾等)、碱金属醇盐(甲醇钠等)、3价的有机磷化合物和/或胺化合物。另外,也可以使用使碱性催化剂负载于聚合物的聚合物负载碱性催化剂。

[0156] 作为3价的有机磷化合物,可以举出三乙基膦、三正丙基膦、三正丁基膦之类的烷基膦类及其盐、三苯基膦、三间甲苯基膦、三-(2,6-二甲氧基苯基)膦、双[2-(二苯基膦基)苯基]醚等芳基膦类及其盐、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯等亚磷酸三酯类及其盐等。作为3价的有机磷化合物的盐,可以举出三苯基膦·乙基溴化物、三苯基膦·丁基溴化物、三苯基膦·辛基溴化物、三苯基膦·癸基溴化物、三苯基膦·异丁基溴化物、三苯基膦·丙基氯化物、三苯基膦·戊基氯化物、三苯基膦·己基溴化物等。

[0157] 作为胺化合物,可以举出二乙醇胺等仲胺、三乙醇胺、二甲基苄基胺、三(二甲基氨基甲基)苯酚、三(二乙基氨基甲基)苯酚等叔胺、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(Me-TBD)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、6-二丁基氨基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,1,3,3-四甲基胍等强碱性胺及其盐。其中,优选1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)。作为胺化合物的盐,可以举出苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵等。

[0158] 酸催化剂可以举出硫酸、三氟甲磺酸等磺酸、石墨氧化物、氟化锑等。另外,酸催化

剂也可以使用阳离子交换体(例如,作为市售品可以举出Amberlyst)。酸催化剂可为了环氧树脂与选自醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物的反应而使用。

[0159] 反应可以在溶剂的存在下或非存在下进行。反应时,也可以使用烃、醚或酮之类的对反应为惰性的溶剂,但在过量使用环氧树脂的情况下,该树脂也作为溶剂发挥功能,因此这些溶剂不是必须的。

[0160] 关于反应温度,本领域技术人员可以根据所使用的催化剂和原料化合物等而适宜设定。例如,在催化剂为碱性催化剂,并使用(甲基)丙烯酸酐和作为改性化合物的选自由羧酸(其中,(甲基)丙烯酸除外)和羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外)组成的组中的1种以上的情况下,反应温度优选为60~120℃、更优选为80~120℃、进一步优选为90~120℃、特别优选为100℃~120℃。例如,在催化剂为酸催化剂,使用醇作为改性化合物的情况下,反应温度优选为0~100℃、更优选为10~90℃、特别优选为25~80℃。

[0161] 上述环氧树脂的相对于环氧基1当量的改性化合物的反应量超过0当量%且小于100当量%,相对于环氧基1当量的(甲基)丙烯酸酐的反应量超过0当量%且小于100当量%,相对于环氧基1当量的改性化合物和(甲基)丙烯酸酐的合计反应量超过0当量%且为100当量%以下、优选为5~95当量%、更优选为10~90当量%、特别优选为20~80当量%。在改性树脂的制造方法中,环氧基与(甲基)丙烯酸酐和改性化合物的反应定量地进行,因此所得到的改性树脂的改性率也可以由环氧当量来推测。

[0162] 作为必要成分的改性化合物和作为任选成分的(甲基)丙烯酸酐也可以同时与环氧树脂反应而得到改性树脂。另外,也可以使环氧树脂与改性化合物反应而得到用改性化合物部分改性的环氧树脂,使上述用改性化合物部分改性的环氧树脂与(甲基)丙烯酸酐反应,得到改性树脂;还可以使环氧树脂与(甲基)丙烯酸酐反应而得到用(甲基)丙烯酸酐部分改性的环氧树脂,使用(甲基)丙烯酸酐部分改性的环氧树脂与改性化合物反应,得到改性树脂。

[0163] 需要说明的是,通过改性树脂的制造方法得到的改性树脂也可以作为包含具有相同骨架的树脂的树脂混合物而得到。此处,第二改性树脂中的上述骨架是指Ar¹的部分。并且,第一改性树脂中的上述骨架是指式(1-1)所表示的基团、式(1-2)所表示的基团、式(2-1)所表示的基团、式(2-2)所表示的基团和式(2-3)所表示的基团以外的部分。

[0164] (热固化剂和/或聚合引发剂)

[0165] 热固化剂和/或聚合引发剂可以根据固化性树脂组合物中包含的成分而适当选择。通过使用热固化剂,能够将固化性树脂组合物制成热固化性树脂组合物。通过使用聚合引发剂,能够将固化性树脂组合物制成自由基聚合固化性、阴离子聚合固化性和/或阳离子聚合固化性的树脂组合物。

[0166] 热固化剂的混配量相对于固化性树脂组合物100重量份优选包含1~50重量份,更优选包含3~30重量份,进一步优选包含5~20重量份。

[0167] 聚合引发剂的混配量相对于固化性树脂组合物100重量份优选包含0.1~15重量份,更优选包含0.5~10重量份,进一步优选包含1~5重量份。

[0168] <热固化剂>

[0169] 热固化剂没有特别限定,可以举出胺系热固化剂、例如有机酸二酰肼化合物、胺加成物、咪唑及其衍生物、双氰胺、芳香族胺、环氧改性多元胺以及聚氨基脲等,优选VDH(1,3-

双(脞基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲、ADH(己二酸二酰脞)、UDH(7,11-十八碳二烯-1,18-二碳酰脞)和LDH(十八烷-1,18-二羧酸二酰脞)等有机酸二酰脞;由株式会社ADEKA作为Adeka Hardener EH5030S等销售的多元胺系化合物;由AJINOMOTO FINE TECHNO株式会社作为Amicure PN-23、Amicure PN-30、Amicure MY-24、Amicure MY-H等市售的胺加成物。这些热固化剂可以单独使用,也可以使用两种以上。

[0170] <聚合引发剂>

[0171] 作为聚合引发剂,可以举出自由基聚合引发剂、阴离子聚合引发剂和/或阳离子聚合引发剂。聚合引发剂是成为使固化性树脂组合物中包含的固化成分进行自由基聚合时的自由基产生源、进行阴离子聚合时的阴离子产生源、进行阳离子聚合时的阳离子产生源的成分。

[0172] 作为自由基聚合引发剂,可以举出苯偶姻类、苯乙酮类、二苯甲酮类、噻吨酮类、 α -酰基肟酯类、乙醛酸苯酯类、苯偶酰类、偶氮系化合物、二苯硫醚系化合物、酰基氧化膦系化合物、苯偶姻醚类、蒽醌类、有机过氧化物等。自由基聚合引发剂优选在液晶中的溶解性低、并且其自身在光照射时分解物不发生气化的具有反应性基团的自由基聚合引发剂。另外,作为自由基聚合引发剂,优选W02012/077720中记载的为使具有至少2个环氧基的化合物与二甲氨基苯甲酸反应而得到的化合物、以及使具有至少2个环氧基的化合物与羟基噻吨酮反应而得到的化合物的混合物的聚合引发剂。

[0173] 作为阴离子聚合引发剂,可以举出咪唑类、胺类、膦类、有机金属盐、金属氯化物、有机过氧化物等。

[0174] 作为阳离子聚合引发剂,可以举出鎓盐、铁丙二烯络合物、二茂钛络合物、芳基硅烷醇铝络合物、路易斯酸化化合物、布朗斯台德酸化化合物、苄基鎓盐、噻吩鎓盐、硫杂环戊鎓(thiolanium)盐、苄基铵、吡啶鎓盐、脞鎓盐、羧酸酯、磺酸酯、胺酰亚胺、砜化合物类、磺酸酯类、砜酰亚胺类、二磺酰基重氮甲烷类以及胺类等。

[0175] 聚合引发剂被市售、或者可以根据公知的方法进行制备。自由基聚合引发剂、阴离子聚合引发剂和阳离子聚合引发剂分别可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。聚合引发剂可以根据所期望的固化条件(能量射线固化和/或热固化)而适宜使用。

[0176] (其他成分)

[0177] 固化性树脂组合物可以包含选自其他树脂(其中,第一改性树脂除外)、光敏剂、填料和偶联剂组成的组中的1种以上的其他成分。

[0178] <其他树脂>

[0179] 其他树脂只要是第一改性树脂以外的树脂就没有特别限定,可以举出作为液晶密封剂的主剂使用的现有的具有不饱和基团和/或环氧基的树脂、以及不饱和基团和环氧基均不具有的树脂。此处,“不饱和基团”是指烯键式不饱和基团和/或炔键式不饱和基团。

[0180] <<具有不饱和基团的树脂>>

[0181] 作为具有不饱和基团的树脂,可以举出(甲基)丙烯酸酯化合物、脂肪族丙烯酰胺化合物、脂环式丙烯酰胺化合物、包含芳香族的丙烯酰胺化合物、N-取代丙烯酰胺系化合物、二烯系聚合物(例如聚丁二烯聚合物、聚异戊二烯聚合物等)。(甲基)丙烯酸酯化合物的官能性可以为单官能性、二官能性或三官能性以上的多官能性。

[0182] 作为单官能性的(甲基)丙烯酸酯化合物,优选选自(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲

基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊酯、(甲基)丙烯酸环己氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、二乙二醇单乙醚(甲基)丙烯酸酯、对枯基苯氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯以及(甲基)丙烯酸乙氧基化苯酯组成的组中的1种以上的化合物。

[0183] 作为二官能性的(甲基)丙烯酸酯化合物,优选选自三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊烷二(甲基)丙烯酸酯、E0改性1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、E0改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、P0改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯(例如ARONIX M-6100、东亚合成株式会社制造)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如4G、新中村化学工业株式会社制造)、和有机硅二(甲基)丙烯酸酯(例如EBECRYL 350、DAICEL-ALLNEX株式会社制造)组成的组中的1种以上的化合物。此处,“E0”是指环氧乙烷,“P0”是指环氧丙烷。

[0184] 作为三官能性以上的多官能性(甲基)丙烯酸酯化合物,优选选自E0改性甘油三(甲基)丙烯酸酯(三官能)、P0改性甘油三(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)和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(四官能)中的1种以上的化合物。

[0185] 此外,作为具有不饱和基团的树脂,可以举出环氧树脂的全部环氧基被(甲基)丙烯酸改性的环氧树脂、以及环氧树脂的全部环氧基被具有不饱和基团的改性化合物改性的环氧树脂。

[0186] <<具有环氧基的树脂>>

[0187] 具有环氧基的树脂只要具有1个以上环氧基就没有特别限定。作为具有1个环氧基的树脂,可以举出芳香族环氧树脂和脂肪族环氧树脂。作为具有2个以上环氧基的树脂,可以举出作为环氧树脂在上文中记载的物质。

[0188] <<具有不饱和基团和环氧基的树脂>>

[0189] 作为具有不饱和基团和环氧基的树脂,可以举出例如环氧树脂的一部分环氧基被(甲基)丙烯酸系化合物改性的部分(甲基)丙烯酸酯改性环氧树脂。

[0190] <<不饱和基团和环氧基均不具有的树脂>>

[0191] 作为不饱和基团和环氧基均不具有的树脂,可以举出环氧树脂的全部环氧基被不具有不饱和基团的改性化合物改性的改性环氧树脂、由含羟基化合物和含异氰酸酯基化合物形成的氨基甲酸酯树脂等。

[0192] <<优选的其他树脂>>

[0193] 作为其他树脂,优选下述树脂:其包含选自由环氧树脂(其中,具有(甲基)丙烯酰基的环氧树脂除外)、环氧树脂的一部分或全部环氧基被(甲基)丙烯酸酐改性的改性环氧树脂、环氧树脂的全部环氧基被改性化合物改性的改性环氧树脂组成的组中的1种以上的树脂,此处,上述改性化合物为选自由羧酸(其中,(甲基)丙烯酸除外)、羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物。

[0194] 此处,环氧树脂(其中,具有(甲基)丙烯酰基的环氧树脂除外)能够为用于得到改性树脂的原料的环氧树脂。另外,环氧树脂的一部分或全部环氧基被(甲基)丙烯酸酐改性的改性环氧树脂是能够通过改性树脂的制造方法作为改性树脂以外的成分得到的成分。作

为环氧树脂的全部环氧基被改性化合物改性的改性环氧树脂、且上述改性化合物为选自羧酸(其中,(甲基)丙烯酸除外)、羧酸酐(其中,(甲基)丙烯酸酐除外)、醇和硫醇组成的组中的1种以上的化合物的改性环氧树脂是能够通过改性树脂的制造方法作为改性树脂以外的成分得到的成分。

[0195] <光敏剂>

[0196] 为了在光固化时提高对光的灵敏度,固化性树脂组合物可以进一步含有光敏剂。从固化性的方面出发,光敏剂可以举出例如羰基化合物、有机含硫化合物、过硫化物、氧化还原系化合物、偶氮和重氮化合物、卤化物、光还原性色素等。作为光敏剂,具体而言,可以举出N-甲基吡啶酮、N-丁基吡啶酮之类的吡啶酮衍生物;以及 α,α -二乙氧基苯乙酮、苯偶酰、茚酮、氧杂蒽酮、铀酰化合物等,并且,作为聚合引发剂的示例举出的物质中还包括作为光敏剂发挥功能的物质。光敏剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0197] <填料>

[0198] 出于控制固化性树脂组合物的粘度、提高使固化性树脂组合物固化而成的固化物的强度、或者通过抑制线膨胀性而提高固化性树脂组合物的粘接可靠性等目的,添加填料。填料没有特别限定,可以举出无机填料和有机填料。作为无机填料,可以举出碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硫酸镁、硅酸铝、氧化钛、氧化铝、氧化锌、二氧化硅、高岭土、滑石、玻璃珠、绢云母活性白土、膨润土、氮化铝以及氮化硅。作为有机填料,可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、使构成它们的单体与其他单体共聚得到的共聚物、聚酯微粒、聚氨酯微粒、橡胶微粒、以及由包含具有高玻璃化转变温度的共聚物的壳和具有低玻璃化转变温度的共聚物的核构成的核壳型颗粒等。填料可以使用市售品。作为二氧化硅颗粒的市售品,可以举出SEAHOSTAR KE系列(KE-C50等)等。另外,作为核壳型颗粒,可以举出ZEFIAC系列(F-351等、AICA工业株式会社制造)等。填料分别可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0199] <硅烷偶联剂>

[0200] 硅烷偶联剂是出于进一步提高粘接强度的目的而添加的。硅烷偶联剂没有特别限定,可以举出 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷和3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等。硅烷偶联剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0201] (固化性树脂组合物的用途)

[0202] 固化性树脂组合物优选为密封剂,更优选为显示元件、光量调节元件、变焦元件、光调制元件等中使用的密封剂。另外,固化性树脂组合物进一步优选为在包括模块型显示器、三维显示器、头戴式显示器、投影型显示器等的液晶显示器(或液晶显示元件);调光滤波器、调光快门、防眩镜、空间光量调制器等光量调节液晶元件;液晶透镜等变焦液晶元件;以及光偏转器、光分波器、相位控制、偏振光控制、全息图、衍射光栅、波长过滤器、频率过滤器等光调制液晶元件;中使用的液晶用密封剂,特别优选为液晶滴注工艺用密封剂。

[0203] 固化性树脂组合物可以通过紫外线等能量射线的照射、通过施加热、或者在紫外线等能量射线的照射前、后或同时施加热而进行固化。

[0204] 实施例

[0205] 下面,通过实施例具体说明本发明,但本发明并不被这些实施例所限定。实施例和比较例中使用的树脂如下制造。

[0206] [比较合成例1]比较改性树脂1 (部分甲基丙烯酸酯化双酚A型环氧树脂)

[0207] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 340.0g、甲基丙烯酸 (东京化成工业株式会社制造) 86.1g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 500mg混合,在100℃下搅拌6小时。得到浅黄色透明粘稠物的比较 (甲基) 丙烯酸酯树脂1 418.0g。

[0208] [合成例1]改性树脂1

[0209] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 340.0g、丁烯酸 (东京化成工业株式会社制造) 86.1g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 524mg混合,在100℃下搅拌4小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂1 421.0g。

[0210] [合成例2]改性树脂2

[0211] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、山梨酸 (东京化成工业株式会社制造) 28.0g、甲苯5mL以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌7小时。将甲苯蒸馏除去,得到透明粘稠物的改性树脂2 107.0g。

[0212] [合成例3]改性树脂3

[0213] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、3-丁烯酸 (东京化成工业株式会社制造) 21.5g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌6小时。得到透明粘稠物的改性树脂3 102.0g。

[0214] [合成例4]改性树脂4

[0215] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、10-十一碳烯酸 (东京化成工业株式会社制造) 46.1g、甲苯5mL以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌10小时。将甲苯蒸馏除去,得到透明粘稠物的改性树脂4 130.0g。

[0216] [合成例5]改性树脂5

[0217] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、3-甲基丁烯酸 (东京化成工业株式会社制造) 25.0g、甲苯5mL以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌6小时。将甲苯蒸馏除去,得到透明粘稠物的改性树脂5 105.0g。

[0218] [合成例6]改性树脂6

[0219] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、顺芷酸 (东京化成工业株式会社制造) 25.0g、甲苯5mL以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌4小时。将甲苯蒸馏除去,得到透明粘稠物的改性树脂6 106.0g。

[0220] [合成例7]改性树脂7

[0221] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 55.8g、4-戊烯酸 (东京化成工业株式会社制造) 16.4g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 86mg混合,在100℃下搅拌7小时。得到透明粘稠物的改性树脂7 71.9g。

[0222] [合成例8]改性树脂8

[0223] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、乙酸 (关东化学株式会社制造) 15.0g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌7小时。得到透明粘稠物的改性树脂8 89.0g。

[0224] [合成例9]改性树脂9

[0225] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、丁酸 (东京化成工业株式会社制造) 22.0g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅

拌7小时。得到透明粘稠物的改性树脂9 96.6g。

[0226] [合成例10]改性树脂10

[0227] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、醋酸酐 (东京化成工业株式会社制造) 25.5g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌14小时。得到透明粘稠物的改性树脂10 107.0g。

[0228] [合成例11]改性树脂11

[0229] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、丁酸酐 (东京化成工业株式会社制造) 39.6g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌72小时。得到透明粘稠物的改性树脂11 122.0g。

[0230] [合成例12]改性树脂12

[0231] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、丁烯酸酐 (东京化成工业株式会社制造) 38.7g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌30小时。得到透明粘稠物的改性树脂12 120.0g。

[0232] [合成例13]改性树脂13

[0233] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、苯甲酸酐 (东京化成工业株式会社制造) 56.6g以及三苯基膦 (东京化成工业株式会社制造) 132mg混合,在100℃下搅拌6小时。得到透明粘稠物的改性树脂13 138.0g。

[0234] [合成例14]改性树脂14

[0235] 将双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g、甲醇 (关东化学株式会社制造) 425.0g、甲醇钠 (关东化学株式会社制造) 2.7g混合,在50℃下搅拌140分钟后,加入3%盐酸50.0g,将甲醇减压蒸馏除去后,加入乙酸乙酯300mL,用300mL的水清洗4次。向所得到的有机相中加入硫酸镁,干燥后利用过滤等滤出固体成分,将所得到的有机相的溶剂通过减压蒸馏而蒸馏除去,得到作为透明粘稠物的改性树脂14 83.5g。

[0236] [合成例15]改性树脂15

[0237] 将1-丁醇 (关东化学株式会社制造) 425g、甲醇钠 (关东化学株式会社制造) 2.7g混合,在70℃下搅拌3小时。将反应混合物冷却至50℃,加入双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 85.0g并搅拌110分钟后,加入3%盐酸50.0g,将1-丁醇减压蒸馏除去后,加入乙酸乙酯300mL,用300mL的水清洗4次。向所得到的有机相中加入硫酸镁,干燥后利用过滤等滤出固体成分,将所得到的有机相的溶剂通过减压蒸馏而蒸馏除去,得到作为透明粘稠物的改性树脂15 106.0g。

[0238] [参考合成例1]环氧树脂A

[0239] (参考合成例1-1) EXA-850CRP的乙二醇开环体的合成

[0240] 将乙二醇 (东京化成工业株式会社制造) 500.0g和45%硼氟化锡(II)水溶液 (森田化学工业株式会社制造) 1.0g装入茄形瓶。在搅拌下保持80℃用1小时缓慢地加双酚A型环氧树脂 (EXA-850CRP、DIC株式会社制造) 340.0g,添加结束后,在80℃搅拌1小时。将反应混合物冷却至室温,加入氯仿1L,用1L水清洗6次。将所得到的有机相的溶剂通过减压蒸馏而除去,得到无色透明粘稠物的EXA-850CRP-乙二醇开环体410.0g。

[0241] (参考合成例1-2) 环氧树脂A的合成

[0242] 将EXA-850CRP-乙二醇开环体400.0g、环氧氯丙烷 (Osaka Soda Co.,Ltd.制造)

1017.0g以及苄基三甲基氯化铵(东京化成工业株式会社制造)51.0g加入到带有机机械搅拌机、温度计、温度调节器、冷凝器、Dean-Stark分离器和滴液漏斗的2L的三颈圆底烧瓶中。接下来,在70托(torr)的高真空下在搅拌下将混合物加热至约50或55℃,使环氧氯丙烷剧烈回流。用2小时将48%氢氧化钠水溶液(关东化学株式会社制造)137.0g缓慢地添加到混合物中。一生成共沸物,立刻将水/环氧氯丙烷混合物中的环氧氯丙烷返回到反应体系中并继续搅拌。添加结束后,用3小时继续搅拌。接下来,将反应混合物冷却至室温,加入1L氯仿,用1L的水清洗6次。将所得到的有机相的溶剂通过减压蒸馏除去,得到浅黄色透明粘稠物的环氧树脂A(环氧当量228g/eq、粘度27,600mPa·s)506.0g。

[0243] [合成例16]改性树脂16

[0244] 将环氧树脂A68.4g、丁烯酸(东京化成工业株式会社制造)12.9g、甲苯3mL以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)79mg混合,在100℃下搅拌9小时。将甲苯蒸馏除去,得到透明粘稠物的改性树脂16 78.5g。

[0245] [合成例17]改性树脂17

[0246] 将环氧树脂A45.7g、3-丁烯酸(东京化成工业株式会社制造)8.6g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)53mg混合,在100℃下搅拌16小时。得到透明粘稠物的改性树脂17 50.0g。

[0247] [合成例18]改性树脂18

[0248] 将环氧树脂A68.4g、10-十一碳烯酸(东京化成工业株式会社制造)27.6g、甲苯3mL以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)79mg混合,在100℃下搅拌22小时。将甲苯蒸馏除去,得到透明粘稠物的改性树脂18 93.8g。

[0249] [合成例19]改性树脂19

[0250] 将环氧树脂A68.4g、乙酸(关东化学株式会社制造)9.0g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)79mg混合,在100℃下搅拌13小时。得到透明粘稠物的改性树脂19 74.8g。

[0251] [合成例20]改性树脂20

[0252] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)77.1g、异丁酸酐(东京化成工业株式会社制造)39.5g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌8小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂20 338.0g。

[0253] [合成例21]改性树脂21

[0254] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)77.1g、异丁酸酐(东京化成工业株式会社制造)22.0g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌7小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂21 324.0g。

[0255] [合成例22]改性树脂22

[0256] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)57.8g、异丁酸酐(东京化成工业株式会社制造)59.3g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌8小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂22 342.0g。

[0257] [合成例23]改性树脂23

[0258] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)38.5g、异丁酸酐(东京化成工业株式会社制造)79.1g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg

混合,在100℃下搅拌8小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂23 341.0g。

[0259] [合成例24]改性树脂24

[0260] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)25.7g、异丁酸酐(东京化成工业株式会社制造)26.4g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌5小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂24 277.0g。

[0261] [合成例25]改性树脂25

[0262] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)17.1g、异丁酸酐(东京化成工业株式会社制造)35.1g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌5小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂25 276.0g。

[0263] [合成例26]改性树脂26

[0264] 将环氧树脂A90.8g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)10.7g、丁烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)10.7g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)79mg混合,在100℃下搅拌4小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂26 102.2g。

[0265] [合成例27]改性树脂27

[0266] 将环氧树脂A67.7g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)5.1g、丁烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)10.2g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)79mg混合,在100℃下搅拌4小时。得到黄色透明粘稠物的改性树脂27 79.3g。

[0267] [比较合成例2]比较改性树脂2

[0268] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸(东京化成工业株式会社制造)43.0g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌7小时。得到黄色透明粘稠物的比较改性树脂2 265.0g。

[0269] [比较合成例3]比较改性树脂3

[0270] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)115.6g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌8小时。得到黄色透明粘稠物的比较改性树脂3 339.0g。

[0271] [比较合成例4]比较改性树脂4

[0272] 将环氧树脂A228.0g、甲基丙烯酸酐(东京化成工业株式会社制造)51.3g以及三苯基膦(东京化成工业株式会社制造)262mg混合,在100℃下搅拌5小时。得到黄色透明粘稠物的比较改性树脂4 272.0g。

[0273] [光聚合引发剂的制造]

[0274] 实施例和比较例中使用的光聚合引发剂如下制造。

[0275] (光聚合引发剂1的制造)

[0276] 将PEG400的二缩水甘油基醚(DENACOL EX-830、Nagase chemteX株式会社制造)26.8g、4-二甲氨基苯甲酸16.5g、苄基三甲基氯化铵3.7g以及甲基异丁基酮(MIBK)25.0g装入烧瓶中,在110℃搅拌24小时。将反应混合物冷却至室温,溶解于氯仿50.0g中,用水100mL清洗6次。将有机相的溶剂减压蒸馏除去,得到光聚合引发剂1 35.3g。

[0277] (光聚合引发剂2的制造)

[0278] 将PEG400的二缩水甘油基醚(DENACOL EX-830、Nagase chemteX株式会社制造)26.8g、2-羟基-9H-噻吨-9-酮22.8g、苄基三甲基氯化铵3.7g以及MIBK40.0g装入烧瓶中,在

110℃搅拌72小时。将反应混合物冷却至室温,溶解于氯仿50.0g中,用水100mL清洗6次。将有机相的溶剂减压蒸馏除去,得到光聚合引发剂2 36.2g。

[0279] [实施例1~55和比较例1~4]

[0280] 使用合成例和比较合成例中制造的各改性树脂和比较改性树脂、与光聚合引发剂1和2、填料:核壳型颗粒(ZEFIAC F-351、AICA工业株式会社制造)、填料:二氧化硅颗粒(SEAHOSTAR KE-C50、株式会社日本触媒制造)、硅烷偶联剂:3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(KBM-403、信越化学工业株式会社制造)、固化剂:多元胺系化合物(EH-5030S、株式会社ADEKA制造,活性氢当量105g/eq),按照下述表1~9所示的混配量(重量份)混合后,利用三辊磨机(C-4 3/4×10、株式会社井上制作所制造)充分混炼,制作出实施例和比较例的固化性树脂组合物。

[0281] 关于合成例和比较合成例中制造的各改性树脂、以及实施例和比较例的固化性树脂组合物,通过下述试验进行了评价。

[0282] [试验条件]

[0283] 关于改性树脂和比较改性树脂,测定环氧当量和粘度,关于光聚合引发剂1和2,测定粘度,测定实施例和比较例中制造的固化性树脂组合物的粘接强度。

[0284] (1) 环氧当量(WPE)测定

[0285] 在JIS K 7236:2001中记载的条件下进行测定。表中的环氧当量的单位为g/eq。

[0286] (2) 粘度测定

[0287] 使用E型粘度计(RE105U、东机产业株式会社制造),在25℃进行测定。

[0288] (3) 粘接强度测定

[0289] 使用空气分配器,将聚酰亚胺系取向液(SUNEVER SE-7492、日产化学工业株式会社制造)滴加(0.4MPa、5.0秒)至纯水清洗后进行了干燥的ITO基板(403005XG-10SQ1500A、GEOMATEC CO.,LTD.制造),之后利用旋涂机以10秒达到5000rpm、之后保持20秒的条件均匀涂布。均匀涂布后,在85℃的加热板上进行预烘焙(1分钟),利用230℃的烘箱进行后烘焙(60分钟),制成带聚酰亚胺取向膜的基板。

[0290] 将固化性树脂组合物点涂布至散布有6μm间隔物的ITO基板、带聚酰亚胺取向膜的基板(30mm×30mm×0.5mmt)上的15mm×3mm、15mm×21mm的位置,使贴合后的固化性树脂组合物的直径为1.5~2.5mmφ的范围。之后,贴合同种的基板(23mm×23mm×0.5mmt),以累积光量3000mJ/cm²照射紫外线(照射装置:UVX-01224S1、USHIO INC.株式会社制造)使其固化,用120℃烘箱进行1小时热固化,制成固化物试验片。使用自动绘图仪(TG-2kN、Minebea株式会社制造),固定试验片,以5mm/分钟的速度冲压基板的15mm×25mm的位置,测定ITO基板彼此(ITO/ITO)和聚酰亚胺基板彼此(PI/PI(TN))的粘接强度。

[0291] 将环氧当量和粘度测定的结果与实施例1~55和比较例1~4的固化性树脂组合物的混配组成一起示于表1~9中。另外,将对实施例和比较例的一部分进行的粘接强度测定的结果示于表10~17中。

[0292] [表1]

[0293]

	WPE	粘度 (mPa·s)	比较例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
比较改性树脂1	468	100,000	100	90	70	50	30	10	
改性树脂1	473	225,600		10	30	50	70	90	100
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0294] [表2]

	WPE	粘度 mPa·s	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
比较改性树脂1	468	100,000	50	50	50	50	50	50
改性树脂2	499	1,800,000	50					
改性树脂3	401	166,500		50				
改性树脂4	518	3,000			50			
改性树脂5	453	147,000				50		
改性树脂6	451	120,000					50	
改性树脂7	458	9,600						50
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0296] [表3]

	WPE	粘度 (mPa·s)	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19
比较改性树脂1	468	100,000	90	70	50	30	10		50
改性树脂8	420	144,000	10	30	50	70	90	100	
改性树脂9	430	14,400							50
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0298] [表4]

[0299]

	WPE	粘度 (mPa·s)	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29
比较改性树脂1	468	100,000	90	70	50	90	70	50	90	70	90	70
改性树脂10	464	41,400	10	30	50							
改性树脂11	514	2,100				10	30	50				
改性树脂12	509	131,000							10	30		
改性树脂13	572	-									10	30
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0300] [表5]

	WPE	粘度 (mPa·s)	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例35	实施例36
比较改性树脂1	468	100,000	90	70	50	30	10		50
改性树脂14	391	12,800	10	30	50	70	90	100	
改性树脂15	420	6,450							50
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0302] [表6]

	WPE	粘度 (mPa·s)	比较例2	实施例37	实施例38	实施例39	实施例40	实施例41	实施例42
比较改性树脂2	613	237,000	100	90	70	50	30	10	
改性树脂16	640	478,800		10	30	50	70	90	100
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0304] [表7]

	WPE	粘度 (mPa·s)	实施例43	实施例44	实施例45	实施例46	实施例47
比较改性树脂2	613	237,000	70	50	50	90	50
改性树脂17	731	1,458,000	30	50			
改性树脂18	741	27,250			50		
改性树脂19	650	564,000				10	50
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0306] [表8]

[0307]

	WPE	粘度 (mPa·s)	比较例3	实施例48	实施例49	实施例50	实施例51
比较改性树脂3	1,255	50,100	100				
改性树脂20	1,404	35,700		100			
改性树脂21	1,156	60,900			100		
改性树脂22	1,088	31,200				100	
改性树脂23	1,057	24,000					100
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0308] [表9]

	WPE	粘度 (mPa·s)	比较例4	实施例52	实施例53	实施例54	实施例55
比较改性树脂4	334	30,300	100				
改性树脂24	422	30,000		100			
改性树脂25	427	25,200			100		
改性树脂26	430	69,600				100	
改性树脂27	413	48,000					100
光聚合引发剂1			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂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

[0310] [表10]

[0311]

	ITO/ITO粘接强度 (N/mm)
比较例1	7.90
实施例1	9.93
实施例2	10.20
实施例3	10.29
实施例4	10.98
实施例5	10.00
实施例6	8.30
实施例7	9.80
实施例8	13.04
实施例9	12.35
实施例10	12.61
实施例11	13.65
实施例12	13.78
实施例13	12.07
实施例14	11.78

实施例15	13.05
实施例16	13.02
实施例17	10.89
实施例18	10.19
实施例19	11.93
实施例20	10.57
实施例21	11.01
实施例22	8.67
实施例23	11.41
实施例24	11.67
实施例25	8.40
实施例26	12.33
实施例27	10.36
实施例28	11.39
实施例29	8.66
实施例30	12.03
实施例31	12.60
实施例32	14.39
实施例33	15.51
实施例34	12.37
实施例35	10.17
实施例36	12.60

[0312] [表11]

[0313]

	PI/PI (TN) 粘接强度 (N/mm)
比较例1	7.30
实施例2	8.84
实施例3	11.64
实施例4	12.61
实施例5	10.09
实施例6	8.38
实施例7	10.61
实施例8	13.23
实施例9	14.68
实施例10	10.68
实施例11	8.73
实施例12	13.63
实施例13	8.36
实施例14	9.93
实施例15	12.74

实施例16	11.40
实施例17	10.74
实施例18	10.55
实施例19	8.48
实施例20	8.00
实施例21	11.84
实施例22	10.95
实施例24	12.20
实施例25	10.22
实施例27	8.62
实施例30	11.13
实施例31	11.31
实施例32	14.56
实施例33	13.75
实施例34	16.04
实施例35	12.66

[0314] [表12]

[0315]

	ITO/ITO粘接强度 (N/mm)
比较例2	8.55
实施例37	8.97
实施例38	9.41
实施例39	11.20
实施例40	13.73
实施例41	16.26
实施例42	13.60
实施例43	9.10
实施例44	11.89
实施例45	13.08
实施例46	8.79
实施例47	11.64

[0316] [表13]

[0317]

	PI/PI (TN) 粘接强度 (N/mm)
比较例2	12.89
实施例37	15.09
实施例38	18.15
实施例39	22.50
实施例40	23.37
实施例41	20.94
实施例42	16.44

实施例43	18.96
实施例44	20.13
实施例45	21.16
实施例46	15.11
实施例47	20.06

[0318] [表14]

	ITO/ITO粘接强度 (N/mm)
比较例3	3.48
实施例48	5.84
实施例49	5.89
实施例50	9.69
实施例51	9.79

[0320] [表15]

	PI/PI (TN) 粘接强度 (N/mm)
比较例3	6.60
实施例48	10.02
实施例49	8.97
实施例50	13.16
实施例51	15.76

[0322] [表16]

	ITO/ITO粘接强度 (N/mm)
比较例4	6.34
实施例52	12.23
实施例53	13.34
实施例54	10.65
实施例55	11.19

[0324] [表17]

	PI/PI (TN) 粘接强度 (N/mm)
比较例4	10.08
实施例52	18.41
实施例53	16.24
实施例54	19.34
实施例55	19.80