[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08G 59/68
C09K 19/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109167.8

[45]授权公告日 2001 年 1 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1061360C

[22]申请日 1994.6.29 [24]颁证日 2000.10.28
[21]申请号 94109167.8
[30]优先权
[32]1993.6.29 [33]JP [31]159288/1993
[73]专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京
[72]发明人 田原修二 町田贡一
伊丹清次 堀内真幸
[56]参考文献

EP13875	1980. 8. 6	C08G59/50
JP59 - 126511	1984. 7.21	G02F1/133
US5150239	1992. 9.22	C08G59/40

审查员 黄 庆

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

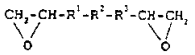
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 密封膜制液晶室树脂组合物

[57]摘要

一种密封液晶室的树脂组合物,它包括含多硫化物改性环氧树脂的作为主要成 分的环氧树脂;酰肼化合物和填料。

所说环氧树脂包括从整个环氧树脂重量为基准计为20—100%的且整个环 氧树脂的平均分子量为 300—3000 的下述(1)式表示的多硫化物改性 环氧树脂


(1)

(1)式中每一个 R^1和 R^3是代表选自双酚结构,脂族氧醚结构和脂族 硫醚结构基团中的至少一个有机基团,R^2代表以 $-(C_2H_4OCH_2O\ C_2H_4Sm)n-$表示的多硫化物结构,其中 m 代表多硫化物结构中所含的硫 原子数,其值为 1 或 2,n 为该式中多硫化物结构的平均数,其值为 1—50。

用此树脂组合物制的膜制液晶室具有优良的粘合性、柔性、电学性质,并且具 有高的可信度。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种密封液晶室的树脂组合物，它包括以下的组分:

作主要成份的一种环氧树脂，其平均分子量为 300－3,000，它含有式(I)表示的多硫化物改性环氧树脂，

至少一种酰肼化合物，它选自一元酸酰肼化合物和二元酸酰肼化合物、以及

至少一种填料，它选自无机填料和有机填料，

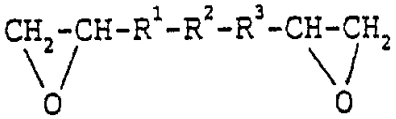
其中，

所述多硫化物改性环氧树脂的含量，按全部环氧树脂的重量为基计，为 20－100 重量%，

所述酰肼化合物的摩尔数与全部环氧树脂中的环氧基的摩尔数的比例为 1/3－2/3，

所述填料的用量，相对于全部环氧树脂的 100 重量份，为 1－100 重量份，

式(I)为



(1)

式中，

R^1 和 R^3 各表示至少一个有机基，它是选自双酚结构、脂族氧醚结构和脂族硫醚结构的有机基，

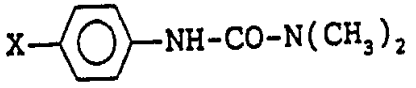
R^2 表示$-(C_2H_4OCH_2OC_2H_4S_m)_n-$表示的多硫化物结构，其中的 m＝1 或 2，它表示一个多硫化物结构中的硫原子数，n 在 1 与 50 之间，表示式(I)中所含多硫化物结构的平均数。

2. 根据权利要求 1 的密封液晶室树脂组合物，其中，所述环氧树脂含有环氧树脂的接枝共聚物橡胶，而且，所述环氧树脂含 2－30 重量%的橡胶，其粒度为 0.01-5μm。

3. 根据权利要求 2 的密封液晶室树脂组合物，其中，分散于环氧树脂中的是下述材料型的橡胶细颗粒：丙烯酸酯型的、硅氧烷型的、共轭二烯型的或其混合物的。

4. 根据权利要求 1 的密封液晶室树脂组合物，其中，所述组合物还含有一种脲化合物的固化促进剂，该固化促进剂的含量为 0.2-3 重量%。

5. 根据权利要求 4 的密封液晶室树脂组合物，其中，所述固化促进剂为(3)式表示的化合物。



(3)

式中的 X 为氢或氯原子。

6. 一种膜制液晶室，它由权利要求 1－5 中任何一项所述的密封液晶室树脂组合物通过将其施于膜制室基片上、预硫化所述树脂组合物，然后 对它进行热硫化以粘合该基片而制得。

说　　明　　书

密封膜制液晶室树脂组合物

本发明涉及一种新的适用于近年来研制的各种密封液晶显示并能在苛刻环境下安全操作的树脂组合物。本发明还涉及用这种树脂组合物制的膜制液晶室。

近年来，由于个人计算机的小型化。音响设备、仪器、彩色电视及其他电子仪器的迅速发展，液晶显示已变得十分普遍。液晶显示耗能少且比CRT(阴极射线管)所需的驱动力少，这样体积减少了，重量减轻了及成本降低了，即使在太阳光下所产生的图象也比CRT清晰。鉴于这些优点，液晶显示(以下简称LCD)的应用范围在不断扩大。特别是已付出了巨大努力来开发包括薄而轻且即使放在衣袋内也不受损坏的膜式基片的LCD。正如从所周知的玻璃制LCD那样，膜制LCD需要有突出的物理性能。例如，LCD 室的元件需牢固地粘接在一起以使之高度密封。因此，这些元件必须是物理和化学性能稳定的；且是耐潮、耐热的。

目前，制备包括玻璃基片和液晶的室的一般方法为，用单液热固化型环氧粘接剂粘接上下基片。在高真空条件下注入液晶、然后用紫外线固化型或双液冷固化型树脂对剩下的孔予以密封。改进型高效单组份液热硫化型粘接剂目前可从市场上买到，所以粘接玻璃基片实际上不存在技术上的问题。

另一方面，通常用单液热固化型或双液型环氧粘合剂粘接薄

膜基片。 然而，原来选定单液热固化型环氧粘接剂来粘接玻璃基片，但是，一旦固化，它变得如此之硬以致于几乎不能抗弯曲，而且本身也不能适应粘接基片的热变形， 并且同基片的粘接也相当差。 双液型环氧粘合剂的缺点在于适用期相当短，并且所制得的所说室对湿气和热的物理和化学的稳定性也不尽人意。 虽然含诸如多羟基型环氧树脂或脲烷型环氧树脂等软质环氧树脂作为主要成分的密封材料并非是特别适合于粘接薄膜的粘合剂， 在某种程度上讲， 用这种材料制得的室对湿气和热的化学和物理稳定性差，但业已对这种密封材料进行了研究。 所以可以这样讲，迄今为止还未研制一种适合于薄膜基片的令人满意的粘合剂。

业已提出了密封膜制的液晶室的许多粘合剂，如特开昭(昭和57-32699)中介绍的溶解基片表面并用热压技术使之粘合的热塑性树脂清漆、特开昭(昭和60-69634) 中介绍的使用双组伤粘合技术的粘合剂， 在此技术中在内部采用硅氧烷型树脂材料而在其外部则采用环氧树脂型材料而将基片粘合在一起的以及在日本专利申请公开(平1-129232)中介绍的用热和光固化的粘合剂。然而， 在这些粘合剂中，没有一种是可以在商业上行得通的。

基于上述情况， 本发明的目的是提供一种易于使用、 对薄膜基片有好粘合性且是软质的密封液晶室的树脂组合物。 这样，这种组合物适应于基片的热变形， 而对于湿气和热又具有物理和化学稳定性。

本发明的另一目的是提供一种使用所说树指组合物制备的膜制液晶室。

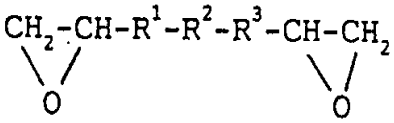
在本申请发明人的深入研究下， 使所提供的含其中许多硫原

子直接同分子中的链单元相连的且该分子的每一端都存在有环氧基团的有多硫化物结构的多硫化物改性的环氧树脂的树脂组合物来实现本发明的上述目的和其他目的。

根据本发明的树脂组合物包括作为主要成分的含多硫化物改性的环氧树脂的环氧树脂。至少一种酰肼化合物和至少一种填料，并可以将橡胶加到所说的树脂组合物中，当所说组合物同减少在低温下固化所需时间的固化促进剂一道固化时由于释放出其中所产生的应力而使该组合物的粘接强度和柔性也得以改善。

下面将介绍根据本发明的树脂组合物的具体配方。

用于本发明的目的的环氧树脂优选含有用下式(1)表示的20-100%(重量计)(优选50-95%)的多硫化物改性的环氧树脂和在分子中有两个或两个以上的环氧基团，并且整个环氧树脂的平均分子量优选在300-3,000之间；



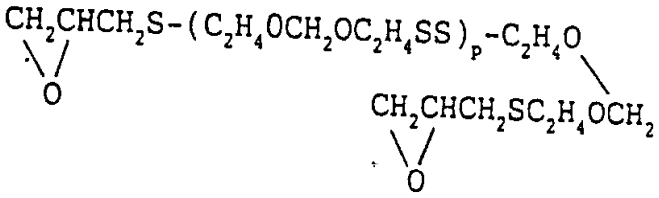
(1)

(1)式中：R^1和R^3各代表从由双酚结构、脂族氧醚结构和脂族硫醚结构组成的一组基团中选出的至少一个有机基团，R^2-代表以$(C_2H_4OCH_2OC_2H_4Sm)n$-表示的多硫化物结构，此式中的m代表多硫化物结构中所含硫原子的平均数。其值为1或2；n代表(1)式中所含的多硫化物结构的平均数，其值为1-50。

对于(1)式中的R^1和R^3而言，从一组双酚结构基团中选出的有机基团有，如双酚A、双酚F、双酚AD、双酚S及其烷基化的、

烯丙基化的、 丙烯酸化的和卤化的化合物。 如R^1和R^3代表的有机基团不含双酚结构，则这些基团既可是脂族氧醚结构的、 又可是脂族硫醚结构的。

另外， 优选用于本发明的目的的多硫化物改性的环氧树脂为在由下述(2)式表示的两端有环氧基团的二硫化物：



(2)

在(2)式中：P代表分子中所含的二硫化物结构的平均数， 其值为1-15。

上述(1)式表示的多硫化物改性环氧树脂的例子包括当m=2时，有，如FLEP-10、 FLEP-50、 FLEP-60和FLEP-80(均为商品)，产自Toray Thiokol有限公司)。

除多硫化物改性的环氧树脂以外， 还可用于本发明的目的的环氧树脂包括：

(1)是从由下述①- ⑦组成的一组化合物中选出的化合物经缩聚作用获得的缩聚树脂：①为双酚A和双酚F等双酚类； ②酚或甲酚和甲醛加成缩合作用所获得的酚醛清漆树脂； ③四羟基苯基甲烷和间苯二酚等羟基化合物；④胺，如二氨基二苯基甲烷。 苯胺和二亚甲苯基二胺(xylilenediamine)；⑤多元醇，如丙三醇和季

戊四醇；⑥羧酸化合物，如邻苯二甲酸和六氢化邻苯二甲酸； 和⑦聚亚烷基醚(如乙二醇及其聚合物、 丙二醇及其聚合物)和表卤醇(如表氯醇或表溴醇)及这种缩聚树脂和从由①-⑦中选出的化合物同如甲基表氯醇的表卤醇经缩聚所获得的缩聚树脂经卤化作用所获得的树脂和这种缩聚树脂经卤化作用所获得的树脂；

(2)环氧化的脂族酸，如环氧化的大豆油及其衍生物；

(3)环氧化的二烯聚合物，如环氧化的聚丁二烯和环氧化的聚异戊二烯；

(4)脂族环氧树脂，如3，4--环氧-6-甲基环已基甲基-3，4-环氧-6-甲基环已烷碳酸酯和双(2，3-环氧环戊基)醚和

(5)通过亚甲基双(4-苯基异氰酸酯)、 甲苯二异氰酸酯、 六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯(isoholodiiso Cynate)的加成作用使之质柔的环氧树脂。

这些树脂中的任何一种树脂既可单独使用， 也可和从其它的当中选出的至少一种树脂混合起来使用。

如在根据本发明的组合物中的整个环氧树脂中所含的多硫化物改性环氧树脂不足20%(重量计)，获得的固化产品将太硬，或者说即使不太硬，对薄膜基片的粘合性也很差，同时， 其物理的和化学的稳定性也将明显地降低。

将整个环氧树脂的平均分子量优选在300-3,000的范围之内的原因是，如低于300，所得的固化产品太硬，对所说室的元件缺乏粘合力以致于难于达到所需的物理的和化学的稳定性水平。

另一方面，如果整个环氧树脂的平均分子量超过3,000，不仅其耐热性差，而且也失去了任何物理和化学的稳定性。 此环氧树

脂的平均分子量优选700-2,000。

对于本发明的目的而使用的，至少1种酰肼化合物是选自(1)一元酸酰肼化合物，如水杨酸酰肼，对-羟基苯甲酸酰肼、苯基氨基丙酸酰肼、月桂酸酰肼等；(2)二元酸酰肼化合物，如琥珀酸二酰肼、己二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、十二烷二酸二酰肼、碳酰肼、癸二酸二酰肼、硫代二丙酸二酰肼、呋喃二碳酸二酰肼、环己烷二碳酸二酰肼等等这些化合物中，二元酸酰肼化合物特别适用于本发明。

这些酰肼化合物中任何一种酰肼化合物均可作为环氧树脂的固化剂，在同环氧树脂混合时，由于这种混合物可稳定地贮存于室温下，所以该混合物用作单液型环氧粘合剂。虽然，这些酰肼化合物仍可在低温下引起单液型环氧粘合剂进行固化，但是仍表现出比通常用于单液型环氧粘合剂的任何其他固化剂，如二氰基二酰胺和三氟化硼都具有更好的热稳定性，更好的耐冷和耐湿气性。这些酰肼化合物中的至少一种的优选用量按酰肼基团的摩尔数对该制剂中所含环氧树脂的环氧基的摩尔数之比为1/3-2/3。如果是混合两种成分，最好使用三辊混合器来捏和该混合物，以便均匀和充分地分散该酰肼化合物或通常是固态的各种化合物。

可用于本发明的目的的填料包括：(1)无机填料，如碳酸钙和碳酸镁等碳酸盐、硫酸钡和硫酸镁等硫酸盐、硅酸铝和硅酸锆等硅酸盐、氧化物(如氧化铁、氧化钛、氧化铝、氧化硅、氧化锌)、高岭土、滑石、石棉粉、石英粉、云母和玻璃纤维等；(2)有机填料，如聚乙烯粉、聚丙烯粉、聚氯乙烯粉、聚苯乙烯粉、聚醋酸乙烯酯粉、聚苯乙烯一聚醋酸乙烯酯共聚物粉、

聚甲基丙烯酸酯粉、聚氨基甲酸乙酯粉、聚酯粉、脲素树脂粉、苯酚树脂粉、环氧树脂粉等。对于本发明的目的而言，至少可以从这些填料中选择一种填料来使用。

虽然至少上面列出的一种填料的用量比例取决于欲制备的树脂组合物的化学成分及欲使用的填料类型，但相对于100份重量计的整个环氧树脂而言，其填料的用量一般为1-100份重。如果填料的用量低于1份(按重量计)，制得的产品不易于使用，如使用的话，网版印刷的图案总是不能符合要求，而且成为不起作用的了。另一方面，如超过100份(按重量计)，则会妨碍网版印刷。对于使填料同环氧树脂混合物及至少一种酰肼化合物混合而言，优选用三辊混合器来捏和该混合物并使填料粉碎为细颗粒以防止网版印刷操作时堵塞网版。

在当用于密封根据本发明的液晶室的树脂组合物固化时，那些能与上面定义的环氧树脂接枝共聚以使橡胶颗粒分散于形成的树脂层中并且有所谓的海岛结构的任何一种橡胶均适用于本发明的目的。

对本发明的目的而言，橡胶颗粒可分散于环氧树脂中或者说它们被溶解在环氧树脂中，然后当后者固化时，橡胶颗粒便沉淀在其中。另外还可以在环氧树脂接枝共聚物或共聚物存在下制备橡胶颗粒。优选在环氧树脂接枝共聚物或环氧树脂共聚物存在下制备颗粒(橡胶)，其原因在于可用这种技术来控制橡胶颗粒的大小。然而，这些技术中的任何一种之所以能使橡胶颗粒以稳定的状态分散，那是因为它们可使橡胶和环氧树脂彼此在界面处相互作用所致。如果环氧树脂同橡胶颗粒不能在界面处相互作用，后

者在固化后易于凝聚并会损坏产品的可靠性。另一方面。如橡胶进行了适当的交联，则橡胶颗粒对由于固化应力所产生的变形具有很高的抵抗性。

适用于本发明目的的橡胶优选的是丙烯酸酯、硅氧烷、共轭二烯、烯烃、聚酯或氨基甲酸乙酯类，更优选丙烯酸酯、硅氧烷或共轭二烯类。这些类型的任何一类像胶既可单独使用也可与任何其他类型橡胶合起来使用。

丙烯酸酯类橡胶可以用下述方法制备的颗粒形式用于本发明，所说方法即为特开昭55-16053 中披露的对橡胶芯壳乳液进行干燥或制备丙烯酸酯聚合物的方法或用特开昭55-21432 中披露的制备热固性树脂和乙烯聚合物的接枝共聚物的方法，根据分散技术和分散后的粘度优选后一方法。

制备用于本发明的目的的硅氧烷型橡胶的方法包括特开昭60-72957和特开平3-170523中介绍的利用硅氧烷橡胶细颗粒的方法。根据其中之一的方法，在环氧树脂中形成双链，使环氧树脂同含能与双链反应的活泼氢原子的硅氧烷反应，形成接枝聚合物，然后在此接枝聚合物存在下，使硅氧烷单体聚合。或用另一种方法，是使其中形成的环氧树脂与具有对聚合是活泼的乙烯基的硅氧烷单体反应形成一种接枝聚合物，然后在此接枝聚合物存在下，使硅氧烷橡胶单体聚合。然而，不用细硅氧烷橡胶颗粒制备接枝产物及制备接枝产物后制橡胶颗粒的方法是优选的，其原因在于这些方法可控制橡胶颗粒的大小及防止分散细颗粒后所获得产品粘度出现任何不良情况。这些方法对于网版印刷本发明的树脂组合物是十分方便的。使用这些方法使橡胶颗粒和环氧树脂彼此在其

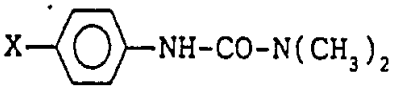
界面上相互作用，从而使前者(橡胶颗粒) 以一种较好的稳定方式分散。相反，如橡胶颗粒和环氧树脂彼此不在其界面上相互作用，固化后前者易于结块并往往使产品的可信度受到损害。 或希望选择性地使用单体，其原因在于如橡胶进行了适当的胶凝， 橡胶颗粒有高的抗由于固化应力所引起的变形能力。 上述情况也适合于丙烯酸酯型橡胶，因此， 优选用具有适当比例的缩水甘油基或多乙烯基团的单体。

其轭二烯型橡胶可通过1，3-丁二烯、 1，3-戊二烯、 异戊二烯、 1，3-已二烯或氯代戊二烯单体的聚合或共聚来制备。 这种类型的橡胶制品也可从市场上买到。 在分子的两端有羧基或氨基的丁二烯和丙烯腈的共聚物是特别适宜的。 其原因是在固化时此种共聚物能溶解在环氧树脂中且橡胶又沉积。 这样所得橡胶颗粒可以受到控制。 然而，应予注意的是同上述的两种方法(丙烯酸酯型橡胶和硅氧烷型橡胶)相比，此技术难于对橡胶颗粒进行控制，所得产品又缺乏满意的性能。

对本发明的目的而言，橡胶颗粒的平均优选直径介于0.01-5μm间，至优选0.01-2μm间。 且优选将其分散在整个产品中以呈沉出所谓海岛结构。 如平均颗粒大于上面定义范围。 所得产品的可信度和性能就差。 按重量计，在整个环氧树脂中含橡胶一般为0-30%，优选2-15%，如橡胶含量低于此下限2%(按重量计) 最终产品在潮湿环境下的粘接强度就差，但如超过此上限30%(按重计)，所得树脂组合物的粘度表现出不适当的高，从而降低了用这种组合物进行网版印刷的效率，同时在某些情况下， 预干燥工艺结束后，粘接强度也会降低。 上述类型的任何一种橡胶既可单独使用

也可与其他任何类型的橡胶合起来使用。

用于本发明的固化促进剂是3-苯基-1，1- 二甲基脲或3-对-氯代苯基-1，1- 二甲基脲和用下述(3)式表示的化合物：



(3)

(3)式中的X是氢或氯原子。

为实现本发明目的，按重量计， 根据本发明的树脂组合物中的固化促进剂的量为0-5%，优选0.2-3%。 如固化促进剂的量低于该下限值0.2%(按重计)其固化速度就很缓慢， 这样耗费的热量和时间就多。而且含量高于此上限值(5%)按重量计)，该组合物的固化速度就极快，且对耐湿气性有不良影响， 同该组合物的液晶也有不良反应。

对本发明的目的而言，任何已知的添加剂均可与本发明的树脂组合物一道使用，其条件是对组合物不能有不利影响。 可与本发明的树脂组合物一道使用的添加剂包括偶联剂、溶剂、 触变剂、颜料、 染料、增塑剂、 匀涂剂、 消泡剂和反应烯释剂。

下面将对用本发明的树脂组合物制备液晶室的一般方法予以介绍。

同本发明的树脂组合物一道使用的室基片是由选自下述(1)、(2)、 (3)的材料制备的：(1)晶性热塑性树脂材料，如聚亚乙基对苯二甲酸酯(PET)、 聚亚丁基对苯二甲酸酯(PBT)、 耐纶(如6-6Ny)、 聚缩醛(POM)、 聚亚苯基硫醚(PPS)、 聚醚醚酮(PEEK)、

液晶性聚酯(LCP)和热塑性氟树脂；(2)非晶性热塑性树脂材料，如聚碳酸酯(PC)、改性的聚苯氧(改性PPO)、多芳基化合物(PAR)、聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚醚酰亚胺(PEI)和聚酰胺酰亚胺(PAI)；和(3)非热塑性树脂材料，如聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(PI)、聚氨基双马来酰亚胺和三嗪树脂。虽然上下基片可用不同的树脂材料制备，当然这样的材料要易于操作所制得的液晶室，但一般上下基片是用同种材料制备的。可用硅烷偶联剂等表面处理剂对所说基片的表面进行处理。而它们用于液晶室的表面也可附以透明电报及取向薄膜。

用网版印刷、凸版印刷或喷酒器把包括含多硫化物改性环氧树脂的环氧树脂，至少一种酰肼化合物和至少一种填充剂的树脂组合物施涂于所说室基片的一个基片，施涂厚度约为该组合物予涂厚度的2-3倍并在干燥器中予固化，在所说组合物中加入缝隙剂(间隙)以提供所要间隙。其后，把用于所说室的另一基片粘合在一起，用干燥器、加热板、加热组件或红外加热器加热该组合体并予以固化，同时施予基片上的压力用套管或真空针来实现。

用于本发明的予固化方法包括蒸发去所说树脂组合物中所含的任何溶剂和水份，接着进行均涂，这样树脂组合物同要被粘合在一起的基片的粘合面十分吻合。虽然从成本上考虑，优选在60-110°C下预固化10-60分钟，但预固化一般在恒定气流中室温至130°C下进行5分至6小时。

用于本发明目的的热固化(后固化)方法是使树脂组合物中的环氧树脂和酰肼化合物彼此充分反应以进行固化并借助树脂组合

物把室的基片粘合在一起。热固化方法一般在90-150°C下恒流空气中进行5-180分钟，优选在100-130°C下进行30-120分钟。

下面将用若干个实施例来对本发明作进一步说明，在这些实施例中将介绍根据本发明的树脂组合物的制备方法及用该组合物制备液晶室的方法。下面所用的“%”“份数”均是按重量计的。

用下面四种性质来对用于密封液晶室的树脂组合物的制备样品及液晶片样品进行评价。(1)可操作性：这反映了要求本发明的树脂组合物本身应适合制备液晶片的整个操作的方面这些操作包括：网版印刷、予固化、粘合和后固化。其三种评分标准如下：

X：可操作性差；

△：可操作，但不满意；

0：操作性优良。

(2)粘合强度：按下述方法测定每一样品的此项性质。把每一样品放在用网版印刷制得的第一个薄膜基片(PET，100mm(宽)×100mm(长)×0.2mm(厚)上，90°C下预固化20分钟，然后冷却到室温。把第二个薄膜基片(PET，0.1mm厚)粘合于第一个基片上。用压力夹来对彼此对靠的两基片加压并于120°C下后固化90分钟。把合并的基片切割成10个10mm宽的试块(100mm长×10mm宽)。按这样一种方法进行网版印刷，即把样品施涂于每一试块上，施涂面积为1mm×50mm，中心厚度为5μm。制试块后立刻浸于沸腾水中3-5小时后立即按JIS-K-6854的方法进行T-剥离试验。

(3)柔性：把上述每一试块弯曲并在负重1kg的条件下放置10 秒钟看其弯曲部分是否有任何破裂，如果未破裂，则向相反方向的侧面弯曲并进行第二次负重试验。需要时即可重复进行上述实验，

其5种评分标准如下：

X：在第1 次实验时破裂

X-△：第2次实验时破裂

△：第3次实验时破裂

△-0：第4次实验时破裂

0：第5次实验时破裂

(4)电学性质，制备液晶试片及将其曝露于80°C相对湿度为95% 的气氛中500小时后立即在每一样品的端点之间通以电流看其变化速率(系数)。

合成例1

合成下述橡胶物质作为样品成份。

把12份丙烯酸和1份三乙胺加到由双酚F和表氯醇（商品名为EPICLON830S)，DAINIPPON INK and Chemicals有限公司产）制的600份双酚F型环氧树脂中，然后加热110°C5 小时使之相互反应以制备613份含丙烯酸基团的环氧树脂。 然后于此所得环氧树脂中加入350份丙希酸丁酯、 20份甲基丙烯酸缩水甘油酯、 1 份二乙烯基苯 1份偶氮双二甲基戊腈和2份偶氮二异了腈。于70°C下对此混合物聚合3小时，然后在90°C下进行1 小时以制备环氧树脂和丙烯酸脂的接枝聚合物。 此聚合物细粒(A-1)具有平均粒度为 0.05μm，并呈所谓海岛结构。 此环氧当量和此聚合物的橡胶含量分别为305g/当量和37.9%。

合成例2

按合成例1的前半步骤制备含613份含丙烯酸基团的环氧树脂

其后，在此环氧树脂中加入5份羟乙基丙烯酸酯、 10份丙烯酸丁酯和2份偶氮二异丁腈，于70°C下对所得混合物聚合3小时， 然后在90°C下聚合1小时制备环氧树脂和丙烯酸酯的接枝聚合物，然后在此接枝聚合物中加入70 份在每一分子中有甲氧基团的硅氧烷中间体及300份1:1双液冷固化型硅氧烷橡胶混合物，搅拌3小时使之反应以制备硅氧烷改性的环氧树脂。 所获得的聚合物细粒(A- 2)具有平均粒度为3.5μm并呈所谓海岛结构。 此环氧当量和聚合物的橡胶含量分别为281g/当量和33.0%。

实施例1-9

在Henschel 或 Dalton 混合器或球磨机中混合表1 中所列各成份， 然后在每一实施例中均用陶瓷三辊混合器对其捏合直至填料和固化剂颗粒直径均小于10μm。然后于室温下，对由100 份经捏合的材料和3 份间隔剂(是经磨过的颗粒直径为5μm的纤维) 组成的混合物均匀混合以得到密封液晶室的树脂组合物样品， 采用网版印刷把每一样品涂于第一个薄膜基片 (PET，0.1mm厚) 上，90°C下预固化20分钟，然后冷却至室温。 再把第二个薄膜基片 (PET，0.1mm厚)粘合在第一个薄膜基片上，用压力夹对彼此靠着的两基片施压；再于120°C下后固化90分钟制得空白面板(液晶室)。然后经密封孔把双苯基型液晶灌入此空白面板中 ， 随后用STRUCTBOND ES-302(商品名： 双组分液冷固化型环氧树脂 ，MITSUITOATSU化学有限公司产)进行密封得成品膜制液晶面板。

采用上述实验对所获得的密封液晶室树脂组合物及液晶面板样品进行评价。 表3列出了对于这些样品和面板的试验结果。

对比例1-8

密封液晶室的树脂组合物及液晶面板的对比样品是同表2所列成份和上述实施例1-9的方法制备的。 用上述实验对所获样品及面板进行评价。 实验结果列于表3。

表1　　单位：　份

		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
环氧树脂										
环氧树脂	A (*1)					80	40			
环氧树脂	B (*2)						40			
环氧树脂	C (*3)									
环氧树脂	D (*4)									
多硫化物改性环氧树脂										
	A (*5)	100			50			35	45	100
	B (*6)		100				20			
	C (*7)			100	50	20		35	45	
橡胶	A-1								10	
	A-2							30		
平均分子量		720	660	1000	860	500	920	2100	1070	720
固化剂	(*8)	14	16	10	12	24	16	14	13	14
多硫醇	(*9)									
	(*10)									
固化促进剂										
	A (*11)	2	2	2	2	2	2	2	2	
	B (*12)									2
填料										
氧化铝		10	10	10	10	10	10	10	10	10
触变剂										
硅胶	(*13)	5	5	5	5	5	5	5	5	5

表2　　单位　份

	对比例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
环氧树脂								
环氧树脂 A (*1)	85						85	85
环氧树脂 B (*2)								
环氧树脂 C (*3)		85						
环氧树脂 D (*4)			85	100	70	55		
多硫化物改性环氧树脂								
A (*5)		26						
B (*6)								
C (*7)	15		15			15	15	15
橡胶 A-1					30	30		
A-2								
平均分子量	470	660	580	500	1250	1330	470	470
固化剂								
(*8)	25	16	25	17	17	16		
(*9)							117	
多硫醇 (*10)								214
固化促进剂								
A (*11)	2	2	2	2	2	2		
B (*12)								
填料								
氧化铝	10	10	10	10	10	10	10	10
触变剂 (一种高度分散的硅胶的商品名称) (*13)	5	5	5	5	5	5	5	5

*1: 双酚F/表氯醇缩聚型环氧树酯

商品名: EPICLON 830S

DAINIPPON INK 和 CHEMICALS 公司产

平均分子量380

环氧当量185-195 g/当量

*2: 双酚A/ 表氯醇缩聚型环氧树脂

商品名: Epikote 1004 Yuka Shell Eposy 有限公司产

平均分子量1600

环氧当量875-975g/当量

*3: 链状环氧树脂

商品名: Adeka Resin EP-4000, 产自ASASHI

DENDA KOGYD K.K

平均分子量650

环氧当量310-340 g/当量

*4: 氨基甲酸乙酯改性环氧树脂

商品名: Adeka Resin EPU-11, 产自ASAHI

DENKA KOGYO K.K

平均分子量500

环氧当量 285-335 g/当量

*5: 多硫化物改性环氧树脂 FLEP-10

产自Toray Thiokol 有限公司

平均分子量720

环氧当量330-390 g/当量

*6: 多硫化物改性环氧树脂 FLEP-50

产自Toray Thiokol 有限公司

平均分子量660

环氧当量300-360 g/当量

*7: 多硫化物改性环氧树脂 FLEP-80

产自Toray Thiokol 有限公司

平均分子量1,000

环氧当量 450-550 g/当量

*8: 十二烷二酸二酰肼

*9: 聚酰胺胺

商品名: Versamid 125

产自Henkel Hakusui 公司

胺值 330-360mg-KOH/g

*10: 多硫醇

商品名: ATO CX-1, ATCHEM 日本

SH值 6.70 mg - KOH/g

*11: 3-对氯苯基-1, 1- 二甲脲

产自Tokyo Dasei Dogyo 有限公司

*12: 3-苯基-1, 1- 二甲脲

产自ACI Japan 有限公司

*13: AEROSIL #200 (商品名)

产自NiPPON Awrosil 有限公司

表3

		操作性	粘合强度			柔性	电性质
			小时	小时	小时		系数
实施例	1	o	2.4	2.4	2.2	o	1.72
	2	o	2.2	2.1	1.6	o	1.82
	3	o	2.3	2.0	1.5	o	1.91
	4	o	2.9	2.7	2.7	o	1.78
	5	Δ	1.4	1.3	1.2	Δ~o	2.23
	6	Δ	1.2	1.3	1.1	Δ~o	2.19
	7	o	3.7	3.4	3.1	o	1.58
	8	o	3.1	3.0	2.6	o	1.64
	9	o	2.5	2.3	2.2	o	1.83
对比例							
	1	o	0.8	0.5	0	x~Δ	-
	2	o	0.7	0.6	0.2	x	-
	3	o	0.4	0.2	0	x	-
	4	Δ	0.1	0	0	x	-
	5	o	0.5	0.3	0.3	x	5.89
	6	o	0.3	1.2	1.0	x~Δ	3.65
	7	x	0.3	0	0	x	-
	8	x	0.4	0	0	x	-

B.N: “—”表示由于在80°C、相对湿度为95%气氛中保持500小时后样品破裂，实验不可能进行的情况。