



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101512421 B

(45) 授权公告日 2011. 05. 11

(21) 申请号 200780033102. 1

(22) 申请日 2007. 09. 06

(30) 优先权数据

243057/2006 2006. 09. 07 JP

243059/2006 2006. 09. 07 JP

350198/2006 2006. 12. 26 JP

350317/2006 2006. 12. 26 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/067437 2007. 09. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02008/029893 JA 2008. 03. 13

(73) 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 宫胁孝久 种市大树 成濑洋

市川真一郎 川崎登 高木正利

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

G02F 1/1339 (2006. 01)

C07D 301/08 (2006. 01)

C07D 303/26 (2006. 01)

C08F 20/32 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1541231 A, 2004. 10. 27, 全文.

CN 1703458 A, 2005. 11. 30, 全文.

CN 1682149 A, 2005. 10. 12, 说明书第 4 页第 20 行至第 17 页第 16 行.

审查员 崔双魁

权利要求书 3 页 说明书 44 页

(54) 发明名称

液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法、以及液晶显示面板

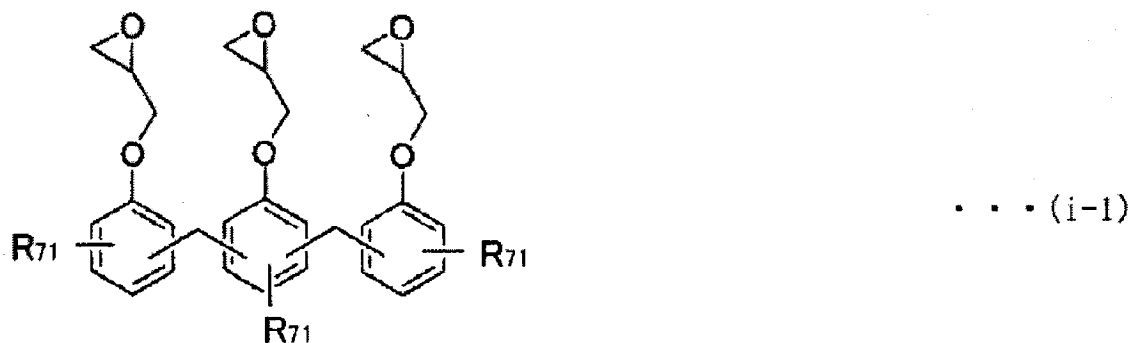
(57) 摘要

本发明涉及能够应用于液晶显示面板的液晶密封剂。本发明的液晶密封剂包含:(a) 分子内具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基且数均分子量为 500 ~ 2000 的化合物,(b) 热潜伏性固化剂,(c) 自由基聚合引发剂和(d) 填料。所述(a) 成分是高分子量体,反应性高且具有潜伏固化性,因此兼具对液晶的溶解度低、固化性高和粘度稳定性高的特点。从而,如果使用所述液晶密封剂制造液晶显示面板,不仅可以保持高的生产率,而且基板与液晶密封剂的固化物的粘接强度高,可以将液晶污染性控制为很低,因此可以制造显示性高的良好的高品质液晶显示面板。

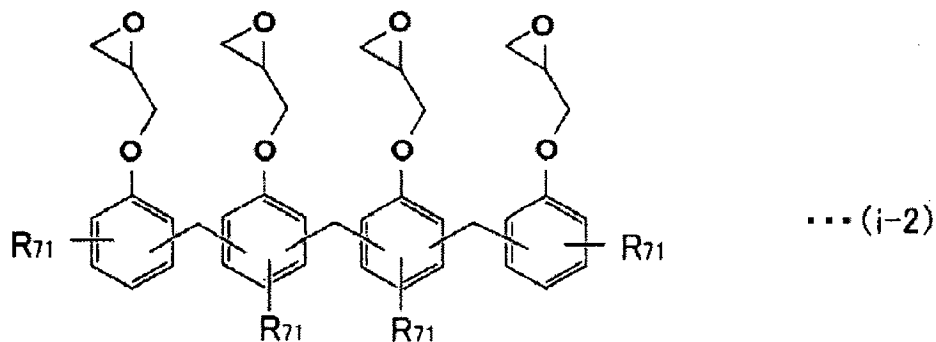
1. 一种液晶密封剂,其包含:(a)分子内具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基且数均分子量为 500 ~ 2000 的化合物,(b)热潜伏性固化剂,(c)自由基聚合引发剂和(d)填料,

所述(a)成分是使(i)分子内具有3个或4个缩水甘油基的环氧化合物和(ii)具有羧基的(甲基)丙烯酸衍生物反应得到的具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的化合物。

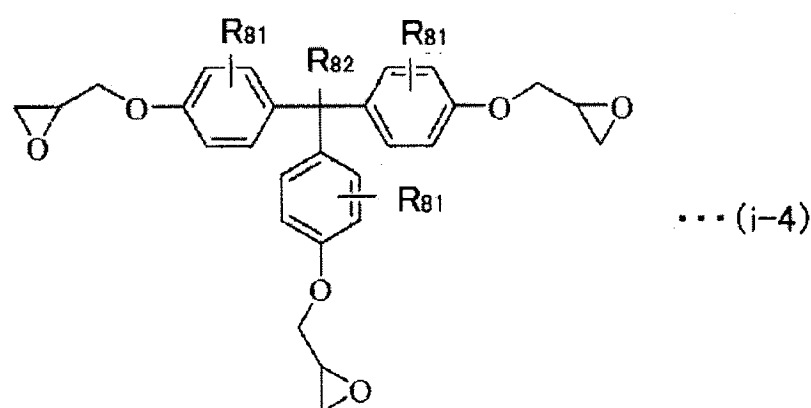
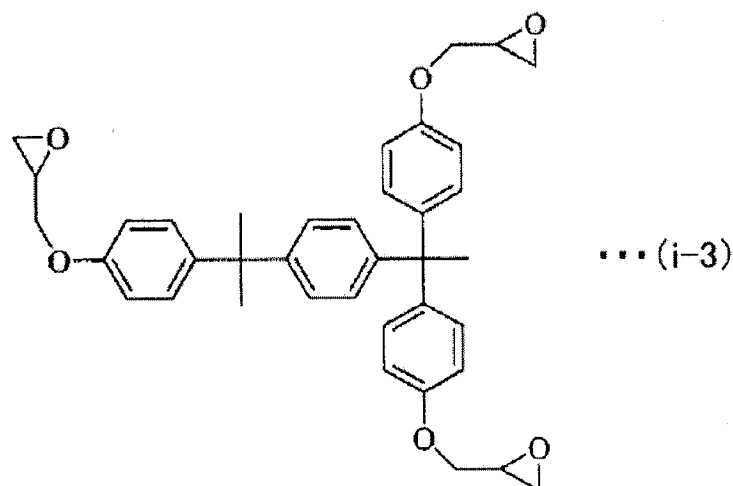
2. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(i)成分是下述通式(i-1)、(i-2)、(i-3)或(i-4)表示的化合物,



所述通式(i-1)中的 R_{71} 表示氢原子或碳原子数1~10的烷基;

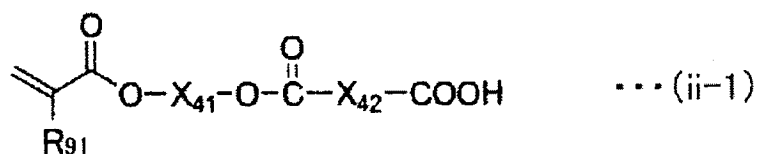


所述通式(i-2)中的 R_{71} 表示氢原子或碳原子数1~10的烷基;



所述通式 (i-4) 中, R_{81} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基, R_{82} 表示氢原子或甲基。

3. 根据权利要求 1 记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (ii) 成分是丙烯酸、甲基丙烯酸、下述通式 (ii-1) 或通式 (ii-2) 表示的化合物,

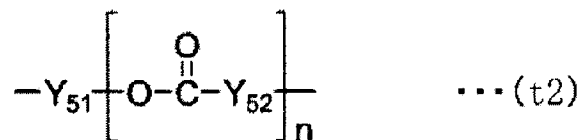


所述通式 (ii-1) 中,

R_{91} 表示氢原子或甲基,

X_{41} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或下述通式 (t2) 表示的基团,

X_{42} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基;

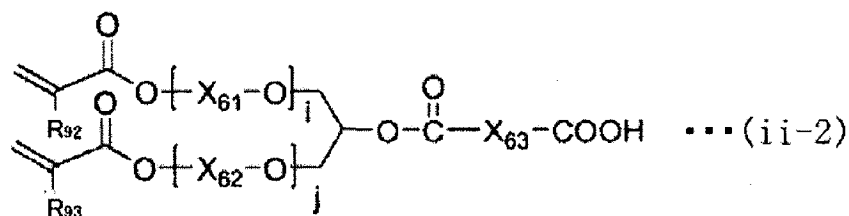


所述通式 (t2) 中,

Y_{51} 和 Y_{52} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

Y_{51} 和所述通式 (ii-1) 中的丙烯酰基的 O 结合,

n 表示 1 ~ 10 的整数;



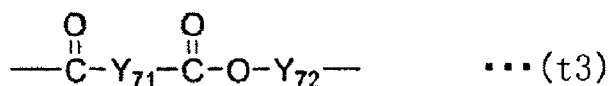
所述通式 (ii-2) 中,

R_{q2} 和 R_{q3} 各自独立地表示氢原子或甲基,

X₆₁ 表示下述通式 (t3) 表示的基团, X₆₂ 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

X₆₃ 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

i 和 j 各自独立地表示整数 0 或 1:



所述通式 (t3) 中,

Y_{71} 和 Y_{72} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

CO 基和所述通式 (ii-2) 中的丙烯酰基的 O 结合。

4. 根据权利要求1记载的液晶密封剂, 其中, 进一步包含 (e) 环氧树脂或 (f) 丙烯酸化合物的任一方。

5. 根据权利要求 1 记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (c) 成分是光自由基聚合引发剂。

6. 根据权利要求 1 记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (c) 成分 is 热自由基聚合引发剂。

7. 根据权利要求1记载的液晶密封剂,其中,所述(a)成分的含量相对于液晶密封剂100质量份为5~90质量份。

8. 一种液晶显示面板的制造方法,其为,通过液晶密封剂来粘贴相对的 2 片基板而制造的液晶显示面板的制造方法,该方法包括:

准备 1 片以上的基板的工序,所述基板具有通过权利要求 1 记载的液晶密封剂以包围像素排列区域的方式形成的框状的显示区域;

将液晶滴下到未固化状态的所述显示区域内或另一基板上的工序；

将所述滴有液晶的基板 and 另一基板重叠的工序；

对所述 2 片基板所夹的液晶密封剂施加光和热,或者施加光或热的任一方的工序。

9. 通过权利要求 8 记载的液晶显示面板的制造方法得到的液晶显示面板。

液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法、以及液晶显示面板

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法，以及液晶显示面板。

背景技术

[0002] 近年，随着宽带化的推进、数码照相机和移动电话等小型电子机器的发展，在薄型、轻量、低耗电方面，对作为平板显示器的液晶显示面板的需要达到异常扩张。液晶显示面板，具有在通过液晶密封剂粘贴的 2 片透明基板之间封入有液晶的结构，是通过对上述液晶施加电压来控制液晶的取向，调节透过基板的光的调制来显示图像的装置。

[0003] 以往，液晶显示面板主要是通过液晶注入方式制造的，所述液晶注入方式是在具有配置于 2 片基板之间的注入口的液晶池内注入液晶后，封闭注入口来制造液晶显示面板（例如，参照专利文献 1）。但是，随着液晶显示面板的需要的增大，现在，在液晶显示面板的制造领域中强烈要求生产率的提高，针对这种情况，就液晶注入方式来说，由于液晶的注入需要花费时间并且使液晶密封剂固化时需要在 120 ~ 150℃ 的温度加热处理数小时等原因，生产率低成为了较大问题。

[0004] 因此，最近，作为替代液晶注入方式的液晶显示面板的制造方法，液晶滴下方式引起了人们的注意。所谓液晶滴下方式是指，首先，使用点胶机（dispenser）或丝网印刷，通过液晶密封剂在 2 片基板的任一方上形成框状的密封图案；在所述框内或另一基板上，滴下微量的液晶；在高真空中，在液晶密封剂未固化的状态下将 2 片基板重叠；对于 2 片基板之间的液晶密封剂照射紫外线，使其预固化后，通过加热对液晶密封剂进行后固化，从而来制造液晶显示面板的方法。

[0005] 通过该液晶滴下方式，将液晶向液晶池内封入的时间短，并且由于并用光和加热压合来使液晶密封剂固化，因而液晶密封剂的固化时间也缩短，所以，与液晶注入方式相比，生产率提高。作为使用这种液晶滴下方式的液晶密封剂，提出了光和热固化性的液晶密封剂（例如，参照专利文献 2、3）。

[0006] 但是，液晶滴下方式中，由于液晶直接与未固化状态的液晶密封剂接触，因此液晶密封剂的成分溶出到液晶中，液晶容易被污染。如果液晶被污染，则液晶显示面板的显示性显著降低，因而成为很大的问题。另外，在液晶密封剂的固化物中残留有未固化部分的情况下，也会引起液晶的污染。这是因为，未固化状态的液晶密封剂成分从未固化部分溶出到液晶中。如果未固化部分残留在液晶密封剂的固化物中，则不仅液晶被污染，而且构成液晶显示面板的基板和液晶密封剂的固化物的粘接强度降低，导致液晶显示面板的品质降低的可能性很高。所以，从防止液晶的污染和提高所述粘接强度的观点考虑，期待提出这样的液晶密封剂：其在短时间内，固化进行到每个角落，将固化物中的未固化部分抑制为极小这种程度固化性高而良好，并且对液晶的溶解度低。

[0007] 至今为止，作为提高粘接强度的液晶密封剂，已经提出了下述液晶密封剂：其成分为，使双酚 A 型环氧树脂与丙烯酸或甲基丙烯酸反应得到的部分丙烯酸化（アクリル化）

或甲基丙烯酸化的环氧树脂（例如，参照专利文献 4）。另外，作为能够防止液晶污染的液晶密封剂，已经提出了下述液晶密封剂：包含具有（甲基）丙烯酸系基（（メタ）アクリル基）和羟基的丙烯酸化环氧树脂，所述（甲基）丙烯酸系基的数目多于所述羟基的数目（例如，参照专利文献 5）。

[0008] 专利文献 1：国际公布第 2004/039885 号小册子

[0009] 专利文献 2：日本特开 2001-133794 号公报

[0010] 专利文献 3：日本特开 2002-214626 号公报

[0011] 专利文献 4：日本特许第 3162179 号

[0012] 专利文献 5：日本特开 2005-195978 号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 但是，专利文献 4 记载的那样的部分丙烯酸化环氧树脂的固化性低，并且是低分子量物质，因此对液晶的溶解度高，容易污染液晶。另外，就液晶密封剂来说，很重视室温附近的粘度稳定性的高低，该粘度稳定性高是适宜的。其理由是，如果液晶密封剂的粘度在室温附近不变，是稳定的，则容易在基板上形成期望的线宽的密封图案，并且可以提高液晶显示面板制造时的成品率。对此，所述部分甲基丙烯酸化的环氧树脂，因为在室温附近的粘度稳定性低，所以作为液晶密封剂的原料是不合适的。

[0015] 进而，专利文献 5 记载的那样的丙烯酸化环氧树脂，尽管粘度稳定性非常高，但另一方面，由于固化性低，因此液晶密封剂的固化物中容易残留有未固化部分。因而，发现存在液晶被污染、液晶密封剂的固化物与构成液晶显示面板的基板的粘接强度低的问题。

[0016] 所以，本发明的第一目的是，提供一种不仅固化性高且对液晶的溶解度被抑制为很低，而且能够保持高的粘度稳定性的液晶密封剂。另外，本发明的第二目的是，通过使用本发明的液晶密封剂，可以在保持高生产率的同时，制造液晶污染得以防止、并且所述液晶密封剂的固化物与构成液晶显示面板的基板的粘接强度高的液晶显示面板。

[0017] 解决问题的手段

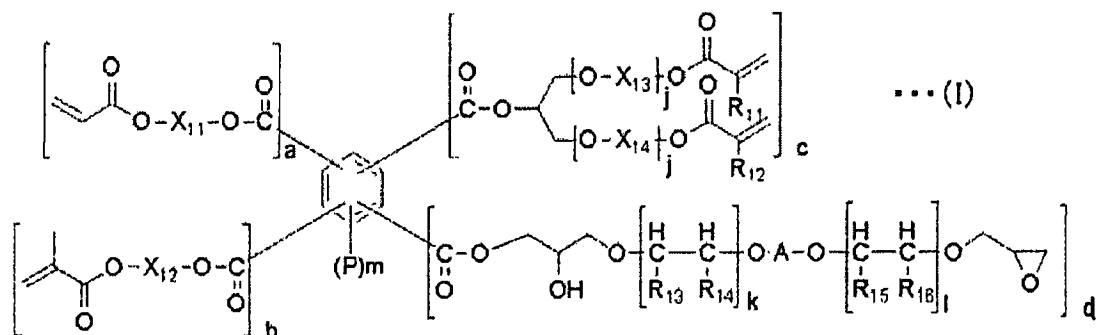
[0018] 本发明人等反复进行深入研究，结果发现，通过着眼于用作为液晶密封剂的原料的化合物的分子量，使用在规定范围内高分子量化的化合物，可以解决上述问题，从而完成了本发明。

[0019] 即，通过本发明的液晶密封剂可以解决上述问题。

[0020] (1) 一种液晶密封剂，其包含：(a) 分子内具有（甲基）丙烯酰基和缩水甘油基、数均分子量为 500 ~ 2000 的化合物，(b) 热潜伏性固化剂，(c) 自由基聚合引发剂和 (d) 填料。

[0021] (2) 根据 (1) 记载的液晶密封剂，其中，所述 (a) 成分是下述通式 (I) 表示的化合物：

[0022]



[0023] 所述通式 (I) 中,

[0024] $R_{11} \sim R_{16}$ 各自独立地表示氢原子或甲基, 其中, R_{13} 和 R_{14} 两者不均为甲基, R_{15} 和 R_{16} 两者不均为甲基,

[0025] X_{11} 和 X_{12} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或通式 (I-1) 表示的基团,

[0026] X_{13} 和 X_{14} 的任一方表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基, 另一方表示通式 (I-2) 表示的基团,

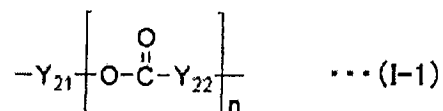
[0027] A 表示通式 (I-3a)、(I-3b) 或 (I-3c) 表示的基团,

[0028] P 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基或硝基,

[0029] a、b 和 c 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数, d 表示 1 ~ 3 的整数, m 表示 0 ~ 4 的整数, 这里, $a+b+c+d+m=6$, 并且, a、b 和 c 不同时为 0,

[0030] j 表示整数 0 或 1, k 和 l 各自表示 0 ~ 10 的整数;

[0031]



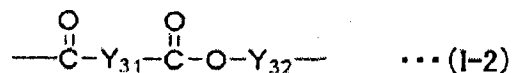
[0032] 所述通式 (I-1) 中,

[0033] Y_{21} 和 Y_{22} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0034] Y_{21} 和所述通式 (I) 中的丙烯酰基的 O 结合,

[0035] n 表示 1 ~ 10 的整数;

[0036]

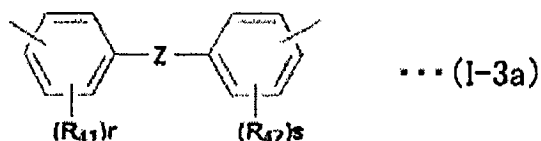


[0037] 所述通式 (I-2) 中,

[0038] Y_{31} 和 Y_{32} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0039] Y_{32} 和所述通式 (I) 中的丙烯酰基的 O 结合;

[0040]



[0041] 所述通式 (I-3a) 中,

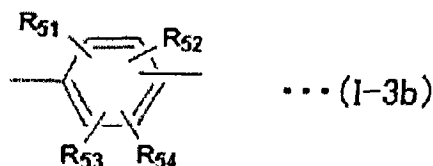
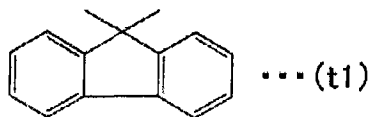
[0042] R_{41} 和 R_{42} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基或硝基

基,

[0043] Z 表示单键、-O- 基、-S- 基、-SO₂- 基、-C(R₄₃)(R₄₄)- 基或下述通式 (t1) 表示的基团, 这里, R₄₃ 和 R₄₄ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基或苯基;

[0044] r 和 s 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数;

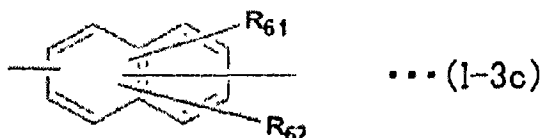
[0045]



[0046] 所述通式 (I-3b) 中,

[0047] R₅₁、R₅₂、R₅₃ 和 R₅₄ 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基或硝基;

[0048]



[0049] 所述通式 (I-3c) 中,

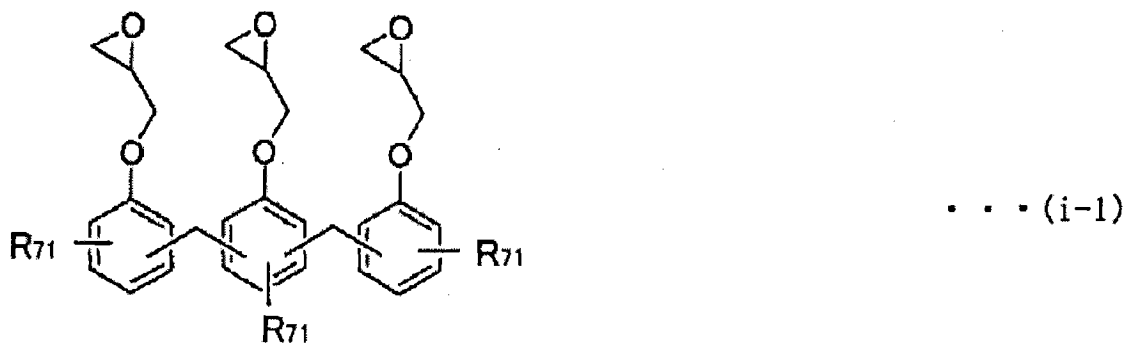
[0050] R₆₁ 和 R₆₂ 各自独立地表示氢原子或碳原子数 1 ~ 4 的烷基。

[0051] (3) 根据 (2) 记载的液晶密封剂, 其中, 所述通式 (I) 表示的化合物是分子内兼有 1 个以上的丙烯酰基、甲基丙烯酰基和环氧基的 1 种以上的化合物。

[0052] (4) 根据 (1) ~ (3) 的任一项记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (a) 成分是使 (i) 分子内具有 3 个或 4 个缩水甘油基的环氧化合物和 (ii) 具有羧基的 (甲基) 丙烯酸衍生物反应得到的具有 (甲基) 丙烯酰基和缩水甘油基的化合物。

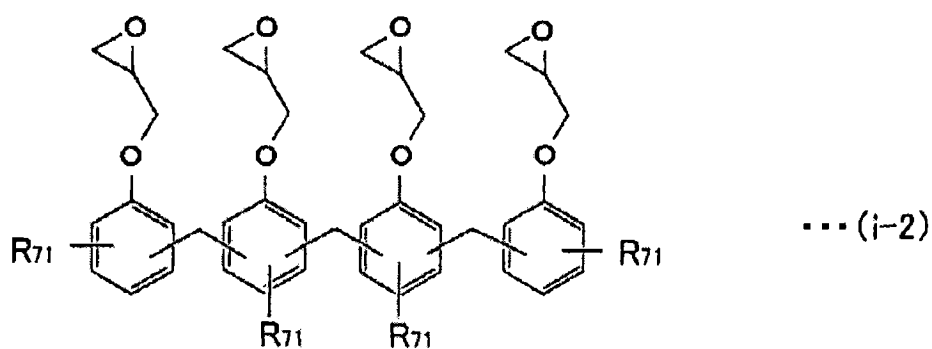
[0053] (5) 根据 (4) 记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (i) 成分是通式 (i-1)、(i-2)、(i-3) 或 (i-4) 表示的化合物,

[0054]



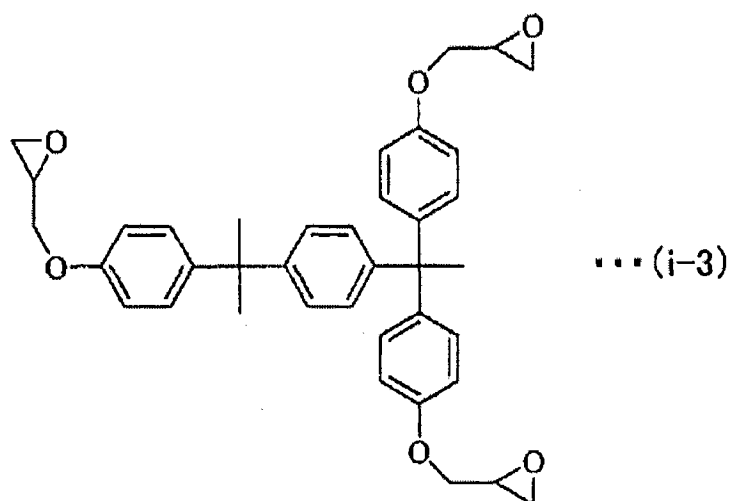
[0055] 所述通式 (i-1) 中的 R₇₁ 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基;

[0056]

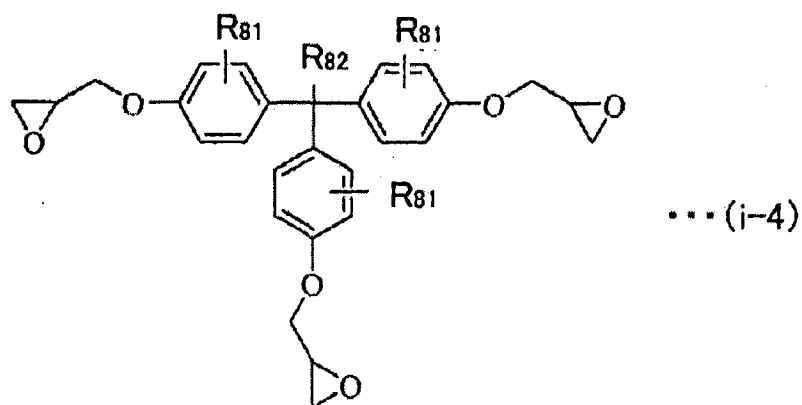


[0057] 所述通式 (i-2) 中的 R_{71} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基；

[0058]



[0059]



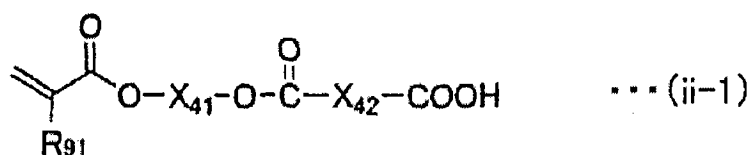
[0060] 所述通式 (i-4) 中，

[0061] R_{81} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基，

[0062] R_{82} 表示氢原子或甲基。

[0063] (6) 根据 (4) 记载的液晶密封剂，其中，所述 (B) 成分是丙烯酸、甲基丙烯酸、通式 (ii-1) 或通式 (ii-2) 表示的化合物，

[0064]



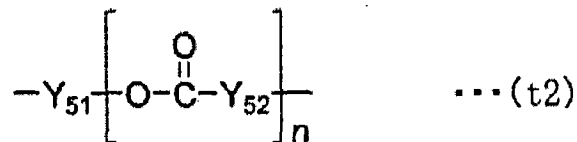
[0065] 所述通式 (ii-1) 中,

[0066] R_{91} 表示氢原子或甲基,

[0067] X_{41} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或下述通式 (t2) 表示的基团,

[0068] X_{42} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基 (alkenylene);

[0069]



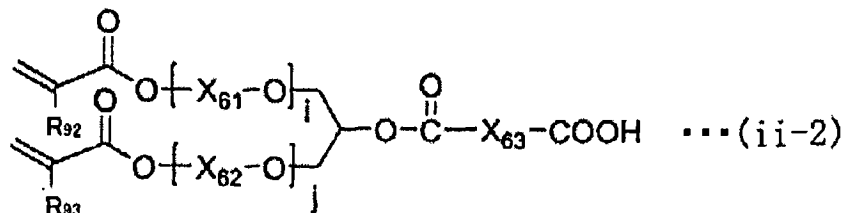
[0070] 所述通式 (t2) 中,

[0071] Y_{51} 和 Y_{52} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0072] Y_{51} 表示所述通式 (ii-1) 中的丙烯酰基,

[0073] n 表示 1 ~ 10 的整数;

[0074]



[0075] 所述通式 (ii-2) 中,

[0076] R_{92} 和 R_{93} 各自独立地表示氢原子或甲基,

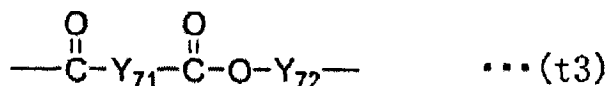
[0077] X_{61} 表示下述通式 (t3) 表示的基团,

[0078] X_{62} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0079] X_{63} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

[0080] i 和 j 各自独立地表示整数 0 或 1;

[0081]



[0082] 所述通式 (t3) 中,

[0083] Y_{71} 和 Y_{72} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0084] CO 基和所述通式 (ii-2) 中的丙烯酰基的 O 结合。

[0085] (7) 根据 (1) ~ (6) 的任一项记载的液晶密封剂, 其中, 进一步包含 (e) 环氧树脂或 (f) 丙烯酸化合物的任一方。

[0086] (8) 根据 (1) ~ (7) 的任一项记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (c) 成分是光自由基聚合引发剂。

[0087] (9) 根据 (1) ~ (7) 的任一项记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (c) 成分是热自由基聚合引发剂。

[0088] (10) 根据 (1) ~ (9) 的任一项记载的液晶密封剂, 其中, 所述 (a) 成分的配合量, 相对于液晶密封剂 100 质量份为 5 ~ 90 质量份。

[0089] 另外, 上述问题通过本发明的液晶显示面板的制造方法以及由该方法得到的液晶

显示面板而得以解决。

[0090] (11) 一种液晶显示面板的制造方法,其为,通过液晶密封剂来粘贴相对的 2 片基板而制造的液晶显示面板的制造方法,该方法包括:

[0091] 准备 1 片以上的基板的工序,所述基板具有通过 (1) ~ (10) 的任一项记载的液晶密封剂以包围像素排列区域的方式形成的框状的显示区域;

[0092] 将液晶滴下到未固化状态的所述显示区域内或另一基板上的工序;

[0093] 将所述滴有液晶的基板和另一基板重叠的工序;

[0094] 对所述 2 片基板所夹的液晶密封剂施加光和热,或者施加光或热的任一方的工序。

[0095] (12) 通过上述 (11) 记载的液晶显示面板的制造方法得到的液晶显示面板。

[0096] 发明效果

[0097] 根据本发明,可以提供一种不仅粘度稳定性和固化性高,而且液晶密封剂的固化物与构成液晶显示面板的基板的粘接强度高,进而能够防止液晶污染的液晶密封剂。另外,还提供一种通过使用本发明的液晶密封剂,能够在保持高生产率的同时得到高品质的液晶显示面板的液晶显示面板的制造方法。

具体实施方式

[0098] 接着,详细说明本发明。本发明的液晶密封剂的特征是,包含:(a) 分子内含(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基、数均分子量为 500 ~ 2000 的化合物,(b) 热潜伏性固化剂,(c) 自由基聚合引发剂、(d) 填料。以下,对于本发明的液晶密封剂所使用的各成分进行说明。

[0099] 本发明的(a) 分子内具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基、数均分子量为 500 ~ 2000 的化合物(也称作“(a) 成分”),是指分子内含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基以及缩水甘油基、数均分子量在 500 ~ 2000 范围内优化的化合物。所述数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)以聚苯乙烯为标准来测定。

[0100] 如上所述的本发明的(a) 成分,由于含有显示潜伏固化性的(甲基)丙烯酰基,因此即使在室温附近这样的低温区域,其粘度稳定性也高。另一方面,因为分子内具有反应性高的缩水甘油基,所以将(a) 成分作为液晶密封剂的原料的话,能够获得固化性高的良好的液晶密封剂。这样的液晶密封剂,其保存稳定性、对基板的涂布性高,并且即使在遮光区域这样的地方,固化也能在短时间内进行到每个角落。结果是,能够防止液晶污染,并且液晶密封剂的固化物与基板的粘接强度高,可以在保持高生产率的同时制造显示性良好的液晶显示面板。

[0101] 另外,本发明的(a) 成分,其数均分子量被调整到 500 ~ 2000 的范围内。因此,具有对于液晶的溶剂度被抑制得很低的特征。通常,高分子量化的化合物会有粘度增高的倾向,但如果将数均分子量调整到上述范围内,则可以得到不仅抑制了液晶污染性,而且低粘度的液晶密封剂。进而,从降低对于液晶的溶解度且为低粘度的观点考虑,(a) 成分の数均分子量优选为 800 ~ 1800。

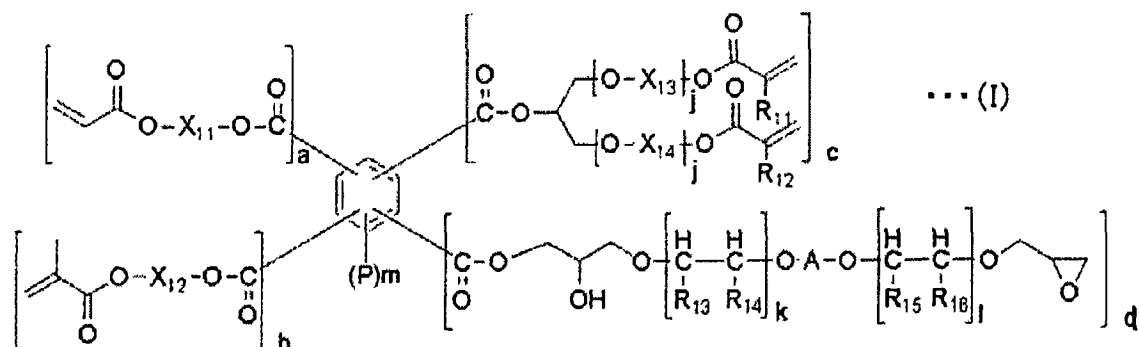
[0102] 从兼顾液晶密封剂固化性的提高和液晶污染性的降低的观点考虑,作为第一(a) 成分,优选是分子内兼有至少 1 个丙烯酰基、甲基丙烯酰基和环氧基的 1 种以上的化合物。反应性高的环氧基等的含有数量越多,则所述化合物的固化性越高。另外,可成为(a) 成分

的化合物越是被高分子量化,越可以防止液晶污染性。

[0103] 使用 (a) 成分作为液晶密封剂的原料时, (a) 成分的使用量,相对于液晶密封剂 100 质量份,优选为 5 ~ 90 质量份,更优选为 20 ~ 60 质量份。从而,不仅如上所述的 (a) 成分的特征作为优选的液晶密封剂的特性得以反映,而且液晶密封剂的固化物和构成液晶显示面板的基板的粘接强度增高而变得非常好,可以得到显示性优异的液晶显示面板。

[0104] 作为本发明的 (a) 成分,优选是下述通式 (I) 表示的化合物 (也称作“第一 (a) 成分”)。

[0105]



[0106] 所述通式 (I) 中,

[0107] $R_{11} \sim R_{16}$ 各自独立地表示氢原子或甲基,

[0108] 其中, R_{13} 和 R_{14} 两者不均为甲基,并且 R_{15} 和 R_{16} 两者不均为甲基,

[0109] X_{11} 和 X_{12} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或通式 (I-1) 表示的基团,

[0110] X_{13} 和 X_{14} 的任一方向表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,另一方表示通式 (I-2) 表示的基团,

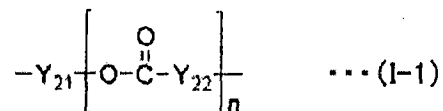
[0111] A 表示下述通式 (I-3a)、(I-3b) 或 (I-3c) 表示的基团,

[0112] P 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 10 的烷基、碳原子数 1 ~ 10 的烷氧基或硝基,

[0113] a、b 和 c 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数, d 表示 1 ~ 3 的整数, m 表示 0 ~ 4 的整数,这里, $a+b+c+d+m = 6$, 并且, a、b 和 c 不同时为 0,

[0114] j 表示整数 0 或 1, k 和 l 各自表示 0 ~ 10 的整数;

[0115]



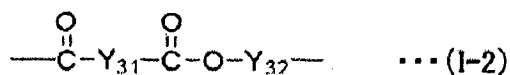
[0116] 所述通式 (I-1) 中,

[0117] Y_{21} 和 Y_{22} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0118] Y_{21} 和所述通式 (I) 中的丙烯酰基的 O 结合,

[0119] n 表示 1 ~ 10 的整数;

[0120]

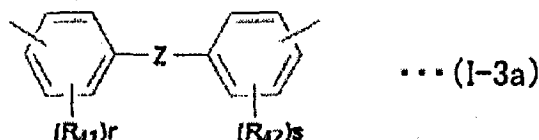


[0121] 所述通式 (I-2) 中,

[0122] Y_{31} 和 Y_{32} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0123] Y_{32} 和所述通式 (I) 中的丙烯酰基的 O 结合;

[0124]



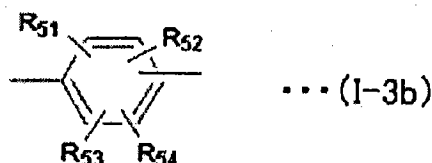
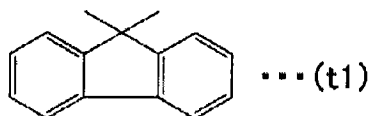
[0125] 所述通式 (I-3a) 中,

[0126] R_{41} 和 R_{42} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 4 的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基或硝基,

[0127] Z 表示单键、-O- 基、-S- 基、-SO₂- 基、-C(R_{43})(R_{44})- 基或下述通式 (t1) 表示的基团, 这里, R_{43} 和 R_{44} 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基或苯基,

[0128] r 和 s 各自独立地表示 0 ~ 4 的整数;

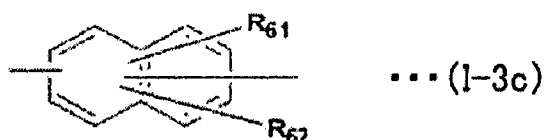
[0129]



[0130] 所述通式 (I-3b) 中,

[0131] R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 和 R_{54} 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 4 的烷基、碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基或硝基;

[0132]



[0133] 所述通式 (I-3c) 中, R_{61} 和 R_{62} 各自独立地表示氢原子或碳原子数 1 ~ 4 的烷基。

[0134] 式 (I) 表示的化合物能够如下进行合成: 使 (i) 苯二羧酸酐或苯四羧酸酐与 (ii) 含羟基 (甲基) 丙烯酸酯反应, 生成羧酸酯基和羧基, 在 (iii) 通过上述反应生成的羧基上结合多元缩水甘油醚。

[0135] 所述 (i) 苯二羧酸酐、苯四羧酸二酐或苯三羧酸酐的例子包括: 邻苯二甲酸酐、十二碳烯基邻苯二甲酸酐、辛烯基邻苯二甲酸酐、1,2,4,5-苯四羧酸二酐。这些化合物可以单独使用, 或者也可以多种组合使用。

[0136] 所述 (ii) 含羟基 (甲基) 丙烯酸酯的例子包括: 羟基烷基 (碳原子数 2 ~ 6) (甲基) 丙烯酸酯、聚亚烷基 (碳原子数 2 ~ 6) 二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、甘油单 (甲基) 丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、环己

烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯,或它们的内酯(碳原子数4~8)改性或环氧烷(碳原子数2~6)改性化合物。这些化合物可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0137] 所述(iii)多元缩水甘油醚的例子包括:苯酚酚醛清漆型缩水甘油醚、联苯酚醛清漆型缩水甘油醚、甲酚酚醛清漆型缩水甘油醚、双酚A型缩水甘油醚、双酚AD型缩水甘油醚、双酚F型缩水甘油醚、二苯基醚型缩水甘油醚、硫醚型缩水甘油醚、氧硫醚型缩水甘油醚、茛型缩水甘油醚、金刚烷基型缩水甘油醚、间苯二酚型缩水甘油醚、邻苯二酚型缩水甘油醚、氢醌型缩水甘油醚。这些化合物可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0138] 所述通式(I)表示的化合物必须是分子内含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基和缩水甘油基。

[0139] 在使多元缩水甘油醚结合于苯二羧酸酐或苯四羧酸酐和含羟基(甲基)丙烯酸酯的反应物的反应中,从促进反应的观点考虑,优选使反应温度在40~180℃范围内大致恒定,更优选为50~130℃。上述反应温度,是指将第一(a)成分的各种原料混合得到的反应混合物内的温度。反应混合物内的温度,通过使用温度计等,可以很容易地测定。

[0140] 在使多元缩水甘油醚结合的反应中,从促进反应的观点考虑,优选使用催化剂。这里所使用的催化剂的优选例子包括:有机磷化合物、叔胺类化合物、季铵盐类化合物、有机磷盐类化合物、咪唑类化合物、有机金属化合物。

[0141] 所述有机磷化合物的例子包括三苯基磷。所述叔胺类化合物的例子包括三乙胺、三乙醇胺。所述季铵盐类化合物的例子包括三甲基氯化铵、三乙基苄基氯化铵。所述有机磷盐类化合物的例子包括四丁基溴化磷、四苯基溴化磷。所述咪唑类化合物的例子包括2-甲基咪唑。另外,所述有机金属化合物的例子包括辛烯酸钴。

[0142] 所述催化剂的使用量,优选为可促进反应的充足的量。具体来说,相对于反应混合物的总质量,催化剂的使用量优选为0.01~5.0质量%。

[0143] 所述反应混合物中,根据需要也可以加入阻聚剂。所谓阻聚剂,是指抑制反应混合物中的聚合反应的进行,或者使反应停止的化合物。阻聚剂没有特别限定,适当选用公知的化合物即可。阻聚剂的优选的例子包括:氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲醚、吩噻嗪、对叔丁基邻苯二酚、对苯醌和萘醌。这些化合物可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

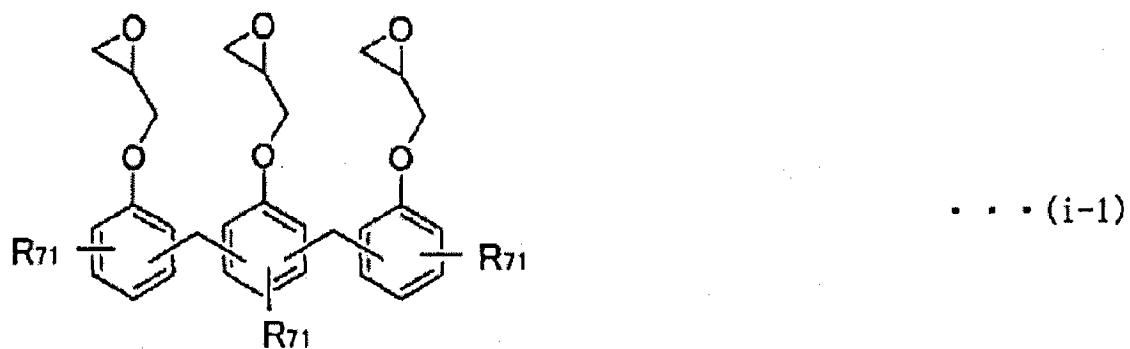
[0144] 另外,反应混合物中还可以添加有机溶剂。优选的有机溶剂的例子包括:甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂,环己烷等酮系溶剂,丙二醇单甲醚等二醇系溶剂,但没有特别限定。这些有机溶剂可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0145] 本发明的(a)成分的优选例子,除了所述第一(a)成分之外,还包括:使(i)分子内具有3个或4个缩水甘油基的环氧化合物和(ii)具有羧基的(甲基)丙烯酸衍生物反应得到的具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的化合物(也成为“第二(a)成分”)。

[0146] 制造本发明的第二(a)成分的方法没有特别限定,例如,可以举出使(i)成分中的缩水甘油基中1或2个缩水甘油基和(ii)成分中的羧基反应的方法。

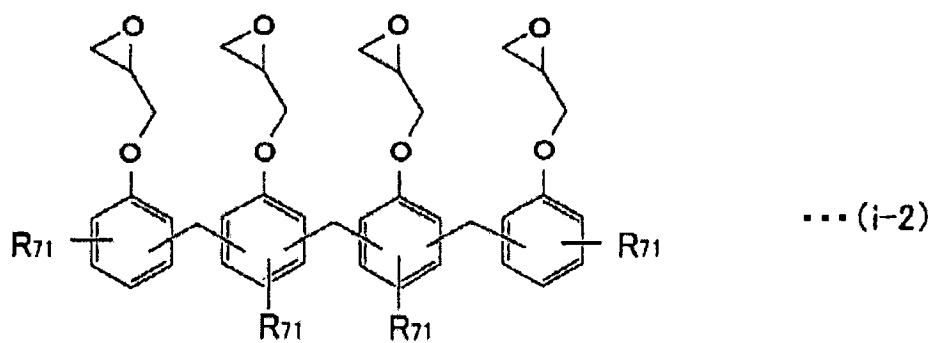
[0147] 作为第二(a)成分的原料使用的所述(i)成分,只要是分子内具有3或4个缩水甘油基的化合物即可,没有特别限定,但为了获得作为液晶密封剂原料的优选的(a)成分,优选(i)成分的分子量为400~800的化合物。作为具有这样的分子量的(i)成分的优选例子,包括下述通式(i-1)、(i-2)、(i-3)或(i-4)表示的化合物。

[0148]



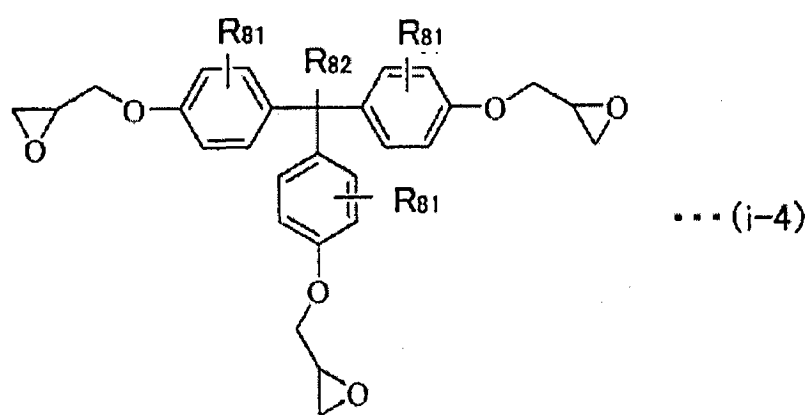
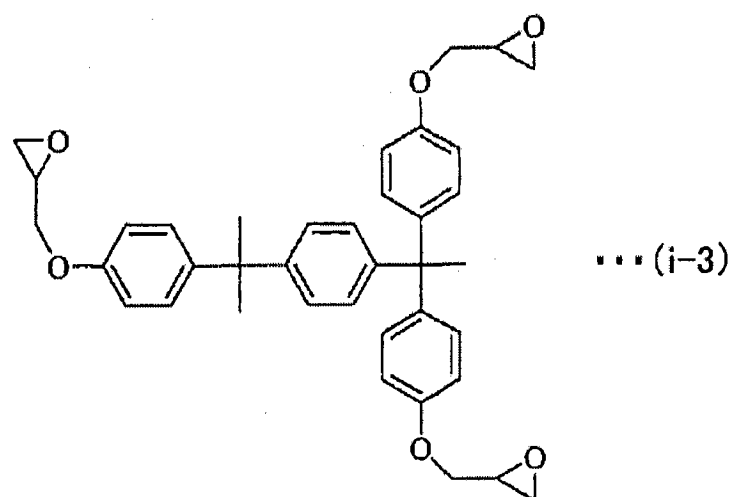
[0149] 所述通式 (i-1) 中的 R_{71} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基。

[0150]



[0151] 所述通式 (i-2) 中的 R_{71} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基。

[0152]



[0153] 所述通式 (i-4) 中,

[0154] R_{81} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基,

[0155] R_{82} 表示氢原子或甲基。

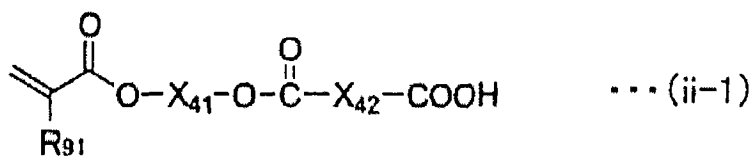
[0156] 所述 R_{71} 和所述 R_{81} 表示的碳原子数 1 ~ 10 的烷基的例子包括: 氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基和癸基。其中, 优选氢原子、甲基、乙基, 更优选氢原子。

[0157] 所述通式 (i-1) 表示的 3 官能环氧化合物、所述通式 (i-2) 表示的 4 官能环氧化合物, 可以是市售品或合成品的任一种。合成所述环氧化合物时, 其合成方法没有特别限定。合成这些化合物时, 例如, 可以如下进行合成: 按照公知的环氧化反应, 使表卤醇与通过酚衍生物和甲醛的缩合反应得到的酚醛清漆型化合物的 3 核体或 4 核体反应。另外, 上述公知的环氧化反应的例子包括能够作为工业原料获得的现存的环氧化合物的已知的工业制造方法。

[0158] 进而, 所述通式 (i-3) 和通式 (i-4) 表示的化合物也没有特别限定, 可以是市售品或合成品的任一种。

[0159] 本发明的 (ii) 成分, 从所述 (a) 成分的高分子量化, 以及将所述 (a) 成分作为液晶密封剂的原料时兼顾该液晶密封剂的高的反应性和高的粘度稳定性的观点考虑, 优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、下述通式 (ii-1) 或通式 (ii-2) 表示的化合物。

[0160]



[0161] 所述通式 (ii-1) 中,

[0162] R_{91} 表示氢原子或甲基,

[0163] X_{41} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或下述通式 (t2) 表示的基团,

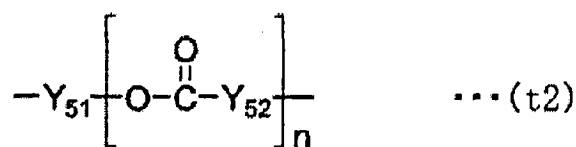
[0164] X_{42} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基。

[0165] 作为所述通式 (ii-1) 中的 X_{41} 的优选的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基的例子包括: 亚甲基、亚乙基、甲基亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基和十亚甲基。其中, X_{41} 优选是碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基或所述通式 (t2) 表示的基团。

[0166] 作为所述通式 (ii-1) 中的 X_{42} 的优选的碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基的例子包括: 亚甲基、亚乙基、甲基亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、十五亚甲基、十六亚甲基和十八亚甲基。

[0167] 作为所述通式 (ii-1) 中的 X_{42} 的优选的碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基的例子包括: $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基。其中, 作为 X_{42} , 优选是亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基和 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基, 更优选是亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基等碳原子数 1 ~ 4 的亚烷基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基。

[0168]



[0169] 所述通式 (t2) 中,

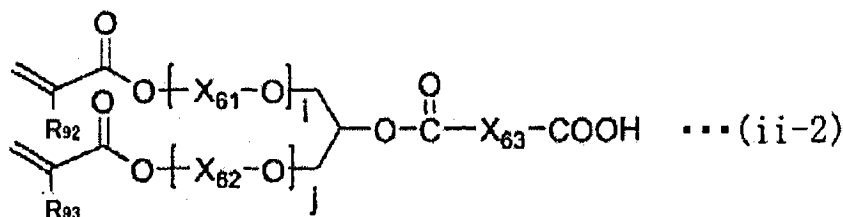
[0170] Y_{51} 和 Y_{52} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0171] Y_{51} 和所述通式 (ii-1) 中的丙烯酰基的 O 结合,

[0172] n 表示 1 ~ 10 的整数。

[0173] 作为所述通式 (t2) 中的 Y_{51} 和 Y_{52} 的优选的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基的例子包括: 亚甲基、亚乙基、甲基亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基和十亚甲基。其中, 优选碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基。另外, 所述通式 (t2) 中的 n 表示 1 ~ 10 的整数, 更优选为 1 ~ 6 的整数。

[0174]



[0175] 所述通式 (ii-2) 中,

[0176] R_{92} 和 R_{93} 各自独立地表示氢原子或甲基,

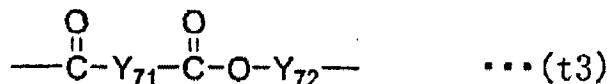
[0177] X_{61} 表示下述通式 (t3) 表示的基团,

[0178] X_{62} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0179] X_{63} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

[0180] i 和 j 各自独立地表示整数 0 或 1。

[0181]



[0182] 所述通式 (t3) 中, Y_{71} 和 Y_{72} 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基, CO 基和所述通式 (ii-2) 中的丙烯酰基的 O 结合。

[0183] 作为所述通式 (ii-2) 中的 X_{62} 的优选的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基的例子包括: 亚甲基、亚乙基、甲基亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基和十亚甲基。

[0184] 作为所述通式 (ii-2) 中的 X_{63} 的优选的碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基的例子包括: 亚甲基、亚乙基、甲基亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、十五亚甲基、十六亚甲基和十八亚甲基。

[0185] 作为所述通式 (ii-2) 中的 X_{63} 的优选的碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基的例子包括: $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基。另外, X_{63} 优选是亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基, 更优选是亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基等碳原子数 1 ~ 4 的亚烷基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基。

[0186] 所述通式 (t3) 中的 Y_{71} 和 Y_{72} 相当于上述 X_{61} 。作为 Y_{71} 和 Y_{72} 的优选的亚烷基的例子包括: 亚甲基、亚乙基、甲基亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、亚环戊基、六亚甲基、亚环己基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基和十亚甲基。其中, 作为亚烷基, 更优选碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基。

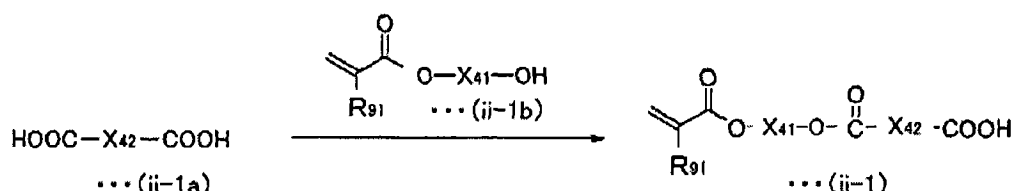
[0187] [通式 (ii-1) 表示的化合物的制造方法]

[0188] 所述通式 (ii-1) 表示的化合物, 有时在工业上也制造, 也可以通过如后所述的反应式 1 ~ 3 所示的“具有羟基的 (甲基) 丙烯酸衍生物”和“具有 2 个羧基的化合物”的酯化反应很容易地制造。这里, 所述羧基的例子也包括酰卤基、酸酐基这样的能够成为羧基的前体。

[0189] [反应式 1]

[0190] 下述反应式 1 的反应是, 具有 2 个羧基的通式 (ii-1a) 表示的化合物和具有羟基的通式 (ii-1b) 表示的化合物的部分酯化反应。所谓部分酯化反应, 是指通过具有羟基的化合物使分子内具有多个羧基的化合物的仅一部分羧基酯化的反应。

[0191]



[0192] 反应式 1

[0193] 所述反应式 1 中,

[0194] X_{42} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

[0195] X_{41} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或所述通式 (t2) 表示的基团,

[0196] R_{91} 表示氢原子或甲基。

[0197] 反应式 1 的反应中,所述通式 (ii-1a) 表示的化合物和所述通式 (ii-1b) 表示的化合物的量比没有特别限定,但由于需要在最终目的产物即通式 (ii-1) 的化合物中残留羧基,因而优选羟基的使用量少于羧基的总量。具体来说,将所述通式 (ii-1a) 表示的化合物的物质的量设定为 M1,将所述通式 (ii-1b) 表示的化合物的物质的量设定为 M2 时,优选 $M1/M2 = 1$ 。

[0198] 反应式 1 的反应中,如果羟基的使用量多于羧基的总量,则在反应式 1 的反应混合物中酯化反应过度进行,因此羧基难以部分地残留在最终目的产物中。这时,需要在反应途中使酯化反应停止以便使最终目的产物中残留 1 个羧基,但在期望的转化率的阶段使反应停止是很不容易的,因此优选适当调整各有机基团的使用量。

[0199] 所述转化率可以通过公知的分析手段来把握。测定转化率的分析手段的优选的例子包括:液相色谱、薄层色谱和 IR 分析装置。另外,反应式 1 中,为了更准确且提高精制收率地来制造最终目的产物即通式 (ii-1) 表示的化合物,优选一边测定适宜的转化率一边进行酯化反应。

[0200] 反应式 1 的部分酯化反应中,从促进反应的观点考虑,优选使用酯化催化剂。所谓酯化催化剂,是指活化羧酸和醇的酯化反应的催化剂。这样的酯化催化剂的优选的例子包括:无机酸、有机酸和路易斯酸,没有特别限定,使用作为酯化催化剂的公知化合物即可。所述无机酸的例子包括盐酸、硫酸。有机酸的例子包括甲磺酸、苯磺酸、对甲苯磺酸。另外,所述路易斯酸的例子包括三氟化硼和三氯化铝。

[0201] 为了促进所述部分酯化反应,上述酯化催化剂的使用量优选是充分的量。从促进部分酯化反应的观点考虑,酯化催化剂的使用量,相对于反应混合物的总质量,优选为 0.001 ~ 50 质量%,更优选为 0.01 ~ 30 质量%。

[0202] 另外,所述部分酯化反应中,反应时生成水。这时,为了促进所述反应,优选从反应混合物中除去副产物水,从反应混合物中除去水的方法没有特别限定,包括例如使用苯、甲苯这种沸点与水相近的溶剂,使水和该溶剂共沸的方法,或者使用分子筛等脱水剂的方法。

[0203] 反应式 1 的反应可以在无溶剂中进行,或者也可以在对所述反应为惰性的溶剂中进行。反应式 1 中适宜使用的溶剂的例子包括烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂和卤素系溶剂,但没有特别限定。

[0204] 所述烃系溶剂的例子包括正己烷、苯或甲苯。所述酮系溶剂的例子包括丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮。所述酯系溶剂的例子包括醋酸乙酯或醋酸丁酯。所述醚系溶剂的例子包括二乙基醚、四氢呋喃或二噁烷。另外,所述卤素系溶剂的例子包括二氯甲烷、氯仿、

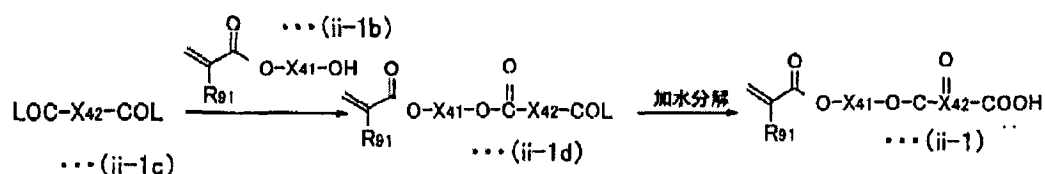
四氯化碳、1,2-二氯乙烷或四氯乙烯。这些溶剂可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0205] 反应式 1 的反应温度没有特别限定,从短时间内高效且充分地进行所述部分酯化反应的观点考虑,优选在 50 ~ 150℃ 范围内大致恒定,更优选为 70 ~ 120℃。

[0206] 反应式 1 的反应时间,根据反应温度、所述通式 (ii-1a) 表示的化合物、所述通式 (ii-1b) 表示的化合物或反应溶剂等的种类、组合、使用量,来适当设定即可,没有特别限定。考虑到所述部分酯化反应的进行情况等的话,优选为数分钟 ~ 100 小时的范围内,更优选为 0.5 ~ 50 小时,特别优选为 1 ~ 20 小时。

[0207] 如下所述,反应式 2 的反应是如下的两个阶段反应:具有 2 个酰卤基的通式 (ii-1c) 表示的化合物和具有羟基的通式 (ii-1b) 表示的化合物的部分酯化反应;以及使反应混合物中残留的酰卤基水解而生成最终目的产物即通式 (ii-1) 的化合物。

[0208]



[0209] 反应式 2

[0210] 反应式 2 中,

[0211] X_{41} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或所述通式 (t2) 表示的基团,

[0212] X_{42} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

[0213] R_{91} 表示氢原子或甲基,

[0214] COL 表示酰卤基,其中,L 表示卤素 (Cl 或 Br)。

[0215] 反应式 2 中,需要在最终目的产物中残留羧基。因此,在反应式 2 的第一阶段反应即所述部分酯化反应中,优选羟基的量少于酰卤基的总量。这里,如果羟基的量多于酰卤基的总量,则需要在期望的转化率的阶段使反应停止。但是,以期望的转化率精确地使反应停止是很困难的,因而不优选。

[0216] 所述转化率可以通过公知的分析手段来测定。如果在反应式 2 进行期间适当测定转化率,则能够在期望的转化率的阶段使反应停止或进行。所述分析手段的优选的例子包括液相色谱、薄层色谱和 IR 分析装置。

[0217] 所述部分酯化反应可以在无溶剂中进行,或者也可以在对所述反应为惰性的溶剂中进行。这样的溶剂的例子包括烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂和卤素系溶剂。

[0218] 所述烃系溶剂的例子包括正己烷、苯或甲苯。所述酮系溶剂的例子包括丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮。所述酯系溶剂的例子包括醋酸乙酯或醋酸丁酯。所述醚系溶剂的例子包括二乙基醚、四氢呋喃或二噁烷。另外,所述卤素系溶剂的例子包括二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷或四氯乙烯。这些溶剂可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0219] 所述部分酯化反应中,由酰卤基和羟基的反应生成副产物卤化氢(例如氯化氢等)。由于这样的卤化氢有可能使反应生成物的特性降低,因此优选将其从反应混合物中除去。除去卤化氢的方法没有特别限定,只要使用公知的方法即可,从容易处理等特征考虑,脱卤化氢剂是很有用的。

[0220] 脱卤化氢剂的优选的例子包括有机碱化合物或无机碱化合物。所述有机碱化合物

的例子包括三乙胺、吡啶、甲基吡啶、二甲基苯胺、二乙基苯胺、1,4-二偶氮双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO) 和 1,8-二偶氮双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)。另外,无机碱化合物的例子包括碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氧化镁。这些化合物可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0221] 所述脱卤化氢剂的使用量没有特别限定,优选是除去反应混合物中生成的卤化氢所需的充分的量。从这样的观点考虑,脱卤化氢剂的使用量,相对于羟基 1 摩尔,优选为 0.1 ~ 10 摩尔,更优选为 0.5 ~ 5 摩尔,特别优选为 1 ~ 3 摩尔。

[0222] 反应式 2 中,第二阶段的反应即水解反应,是通过向第一阶段的部分酯化反应结束时得到的反应混合物中加入水来进行的。向部分酯化反应结束后的反应混合物中加水的方法没有特别限定,可以将水一次性加入,也可以滴加。其中,从使反应缓缓进行的观点考虑,优选通过滴加进行的后者的方法。

[0223] 所述水解反应中水的使用量,从促进水解反应的观点考虑,相对于反应混合物中残存的酰卤基 1 摩尔,优选为 1 ~ 100 摩尔,更优选为 5 ~ 50 摩尔。

[0224] 就所述水解反应来说,在滴加水时,通过以公知的分析手段确认反应混合物中的转化率,以期望的转化率连续进行或终止滴加水的操作,从而使反应进行或停止。分析手段的例子包括液相色谱、薄层色谱和 IR 分析装置。

[0225] 另外,所述水解反应中,由残存的酰卤化物和添加的水的反应而生成副产物卤化氢(例如氯化氢等),这样的卤化氢有可能使反应生成物的特性降低。因此优选尽量除去反应混合物中生成的卤化氢。除去卤化氢的方法没有特别限定,从操作性、容易获得等观点考虑,优选使用脱卤化氢剂。

[0226] 所述脱卤化氢剂的例子包括有机碱化合物或无机碱化合物。具体来说,所述有机碱化合物的例子包括三乙胺、吡啶、甲基吡啶、二甲基苯胺、二乙基苯胺、1,4-二偶氮双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)、1,8-二偶氮双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU)。另一方面,所述无机碱化合物的例子包括碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氧化镁。这些化合物可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0227] 所述脱卤化氢剂的使用量没有特别限定,优选是能够充分除去反应混合物中存在的卤化氢的量。从这样的观点考虑,脱卤化氢剂的使用量,相对于残存的酰卤基 1 摩尔,优选为 0.5 ~ 10 摩尔,更优选为 1 ~ 5 摩尔。

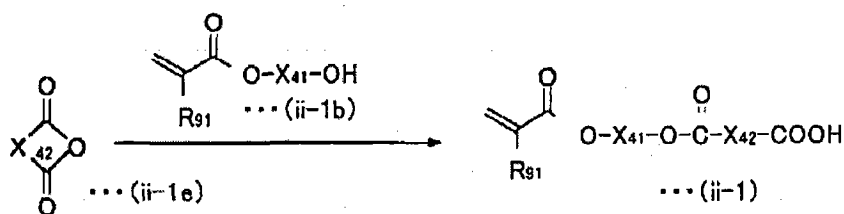
[0228] 反应式 2 中,所述部分酯化反应和水解反应时的反应温度没有特别限定,从促进部分酯化反应的观点考虑,优选在 -78 ~ 150℃ 范围内大致恒定,更优选为 -20 ~ 100℃,特别优选为 0 ~ 80℃。

[0229] 至于所述部分酯化反应中的反应时间,根据反应温度、使用的溶剂的种类或其组合、通式 (ii-1b) 表示的化合物和通式 (ii-1c) 表示的化合物的使用量等来适当设定即可,没有特别限定。从促进所述反应的观点考虑,通常优选为数分钟 ~ 100 小时,更优选为 30 分钟 ~ 50 小时。这时,如果使反应时间为 1 ~ 20 小时,则可以不降低生产率而促进反应,因而优选。

[0230] 如下所示,反应式 3 的反应是具有酸酐基的通式 (ii-1e) 表示的化合物和具有羟基的通式 (ii-1b) 表示的化合物的开环酯化反应。反应式 3 的反应中,通过开环酯化反应,可以容易地得到残留有羧基的所述通式 (ii-1) 表示的化合物。因此,在反应式 1 ~ 3 中,

作为通式 (ii-1) 表示的化合物的制造方法, 反应式 3 是最优选的。

[0231]



[0232] 反应式 3

[0233] 反应式 3 中,

[0234] X₄₁ 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或所述通式 (t2) 表示的基团,

[0235] X₄₂ 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

[0236] R₉₁ 表示氢原子或甲基。

[0237] 所述开环酯化反应中, 酸酐基和羟基的配比没有特别限定, 从促进所述开环酯化反应的观点考虑, 羟基的使用量, 相对于酸酐基 1 摩尔, 优选为 0.1 ~ 10 摩尔, 更优选为 0.5 ~ 5 摩尔, 特别优选为 0.8 ~ 3 摩尔。

[0238] 所述开环酯化反应可以在无溶剂中进行, 或者也可以在对所述反应为惰性的溶剂中进行。这样的溶剂的例子包括烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、极性溶剂, 没有特别限定。

[0239] 所述烃系溶剂的例子包括正己烷、苯、甲苯或二甲苯。所述酮系溶剂的例子包括丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮。所述酯系溶剂的例子包括醋酸乙酯或醋酸丁酯。所述醚系溶剂的例子包括二乙基醚、四氢呋喃或二噁烷。所述卤素系溶剂的例子包括二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷或四氯乙烯。另外, 所述极性溶剂的例子包括 N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砷和环丁砷。这些溶剂可以单独使用, 或者也可以多种组合使用。

[0240] 所述开环酯化反应中, 可以根据需要使用活化所述反应的催化剂。这样的催化剂的例子包括有机磷化合物、叔胺类化合物、季铵盐类化合物、有机磷盐类化合物、咪唑类化合物、有机金属化合物类。

[0241] 所述有机磷化合物的例子包括三苯基磷。所述叔胺类化合物的例子包括三乙胺、三乙醇胺。所述季铵盐类化合物的例子包括三甲基氯化铵、三乙基苄基氯化铵。所述有机磷盐类化合物的例子包括四丁基溴化磷、四苯基溴化磷。所述咪唑类化合物的例子包括 2-甲基咪唑。另外, 所述有机金属化合物的例子包括辛酸钴。这些化合物可以单独使用, 或者也可以多种组合使用。

[0242] 所述催化剂的使用量, 从反应时得到充分的反应速度的观点考虑, 相对于反应混合物的质量, 优选为 0.01 ~ 10.0 质量% 的范围内, 更优选为 0.01 ~ 5.0 质量%。

[0243] 所述开环酯化反应的反应温度没有特别限定, 从使所述反应高效率且有效果地进行的观点考虑, 优选在 0 ~ 200℃ 范围内大致恒定, 更优选为 0 ~ 150℃。

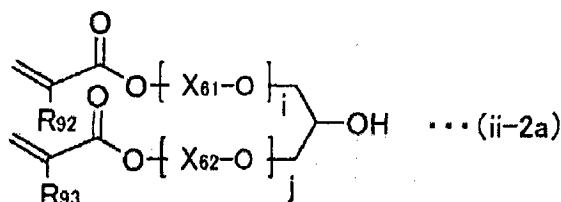
[0244] 至于所述开环酯化反应的反应时间, 就根据反应温度、通式 (ii-1b) 表示的化合物、通式 (ii-1e) 表示的化合物等的使用量、或者溶剂的种类或组合等来适当设定即可, 没有特别限定。从使所述反应高效且有效果地进行的观点考虑, 通常, 优选为数分钟 ~ 数 10

小时。

[0245] 另外,反应式 3 中,也可以一边通过公知的分析手段确认转化率,一边以任意的转化率使反应进行或停止。所述分析手段的例子包括液相色谱、薄层色谱和 IR 分析装置。

[0246] 接着,对通式 (ii-2) 表示的化合物进行说明。所述通式 (ii-2) 表示的化合物可以通过将上述反应式 1 ~ 3 中使用的通式 (ii-1b) 表示的化合物替换为下述通式 (ii-2a) 表示的具有羟基的(甲基)丙烯酸基衍生物来制造。

[0247]



[0248] 所述通式 (ii-2a) 中,

[0249] R_{92} 和 R_{93} 各自独立地表示氢原子或甲基,

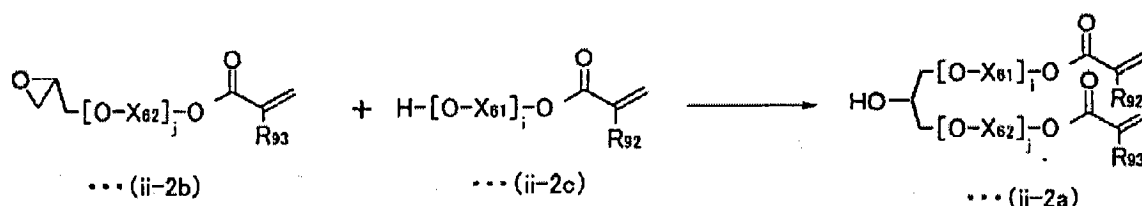
[0250] X_{61} 表示所述通式 (t3) 表示的基团,

[0251] X_{62} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0252] i 和 j 各自独立地表示整数 0 或 1。

[0253] 所述通式 (ii-2a) 表示的化合物可以按照下述反应式 4 来制造。

[0254]



[0255] 反应式 4

[0256] 反应式 4 中,

[0257] R_{92} 和 R_{93} 各自独立地表示氢原子或甲基,

[0258] X_{61} 表示所述通式 (t3) 表示的基团,

[0259] X_{62} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基,

[0260] i 和 j 各自独立地表示整数 0 或 1。

[0261] 上述反应式 4 的反应是,通过具有缩水甘油基醚基的所述通式 (ii-2b) 表示的化合物和具有醇基的所述通式 (ii-2c) 表示的化合物的开环酯化反应,合成具有羟基的所述通式 (ii-2a) 表示的(甲基)丙烯酸基衍生物的反应。

[0262] 反应式 4 的开环酯化反应可以在无溶剂中进行,或者也可以在对所述反应为惰性的溶剂中进行。这样的溶剂的例子包括:正己烷、苯、甲苯或二甲苯等烃系溶剂,丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮等酮系溶剂,二乙基醚、四氢呋喃或二噁烷等醚系溶剂,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷或四氯乙烯等卤素系溶剂,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砷和环丁砷等极性溶剂。这些溶剂可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0263] 所述开环酯化反应中,可以根据需要使用活化所述反应的催化剂。这样的催化剂的例子包括三苯基膦等有机膦化合物,三乙胺、三乙醇胺等叔胺类,三甲基氯化铵、三乙基苄基氯化铵等季铵盐类,四丁基溴化磷、四苯基溴化磷等有机磷盐类,2-甲基咪唑等咪唑类,辛酸钴等有机金属化合物类。这些催化剂可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0264] 所述催化剂的使用量,从反应时得到充分的反应速度的观点考虑,相对于反应式 4 的反应混合物的总质量,优选为 0.01 ~ 10.0 质量%,更优选为 0.01 ~ 5.0 质量%。本发明中,使用多种活化催化剂时,以其总使用量作为所述催化剂的使用量。

[0265] 所述开环酯化反应的反应温度没有特别限定,只要是能够进行所述反应的充分的温度即可。所述反应温度优选在 0 ~ 200℃ 范围内大致恒定,更优选为 0 ~ 150℃。

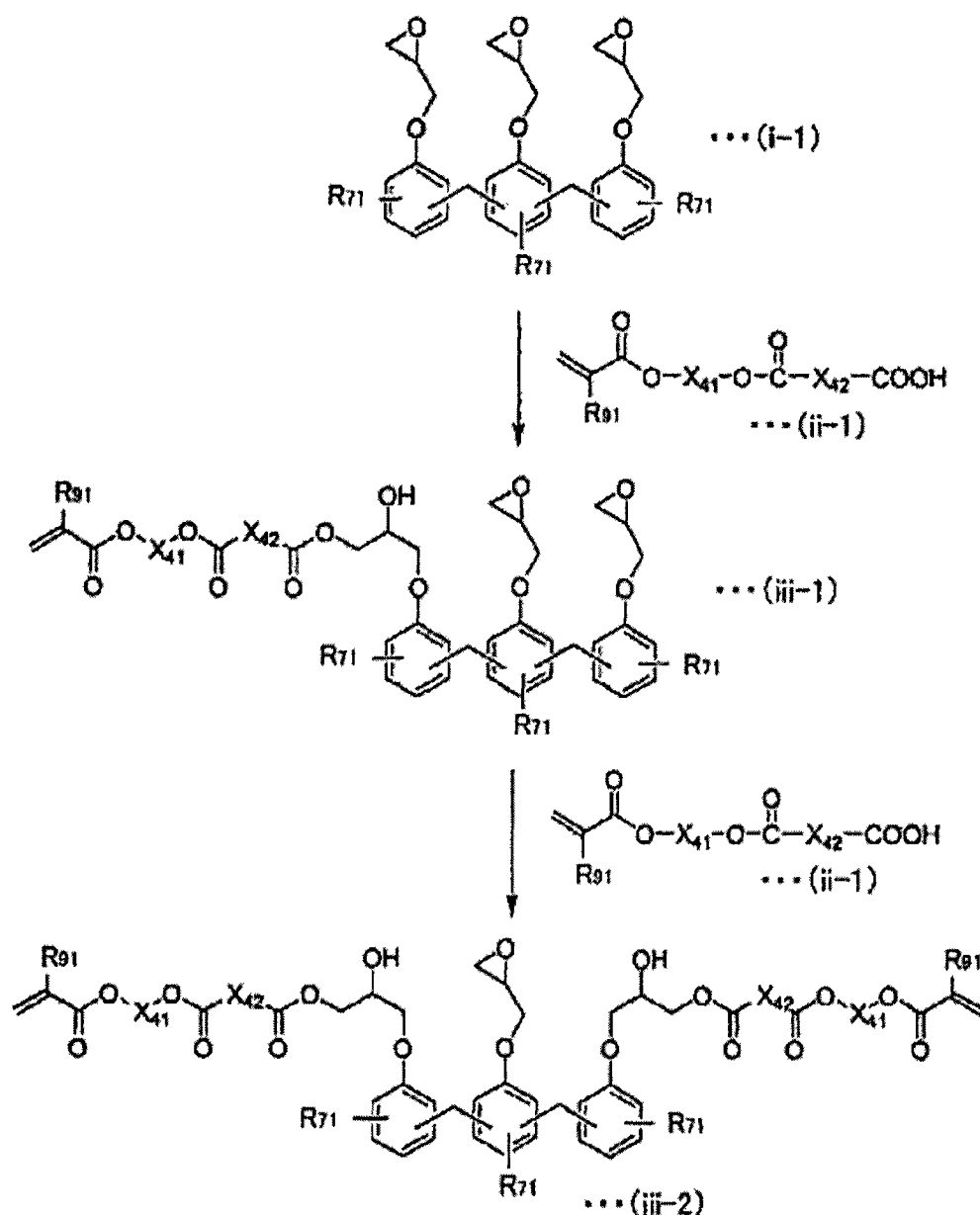
[0266] 至于所述开环酯化反应的反应时间,根据反应温度、用作为原料的所述通式 (ii-2b) 表示的化合物、通式 (ii-2c) 表示的化合物的使用量、或者溶剂或催化剂等的种类、组合、使用量等来适当设定即可,没有特别限定。从使所述反应充分进行的观点考虑,通常,优选为数分钟~数 10 小时。

[0267] 另外,反应式 4 中,也可以一边通过公知的分析手段确认转化率,一边以任意的转化率使反应进行或停止。所述分析手段的例子包括液相色谱、薄层色谱和 IR 分析装置。

[0268] [反应式 5]

[0269] 本发明的优选的第二 (a) 成分,例如可以通过下述反应式 5 所示的反应来得到。

[0270]



[0271] 反应式 5

[0272] 上述反应式 5 中,

[0273] X_{42} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

[0274] X_{41} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或下述通式 (t2) 表示的基团,

[0275] R_{71} 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基,

[0276] R_{91} 表示氢原子或甲基。

[0277] 反应式 5 的反应是,以具有 3 个缩水甘油基的所述通式 (i-1) 表示的化合物和具有羧基的所述通式 (ii-1) 表示的化合物作为原料,逐次进行开环酯化反应,从而最终生成分子内具有缩水甘油基和 (甲基) 丙烯酰基的通式 (iii-2) 表示的化合物的反应 (也称为“逐次开环酯化反应”)。

[0278] 所述逐次开环酯化反应中,首先,以所述通式 (i-1) 表示的化合物作为起始原料,该化合物具有的 1 个缩水甘油基与所述通式 (ii-1) 表示的化合物中的羧基发生开环酯化反应,生成 2 官能环氧树脂即通式 (iii-1) 的化合物。然后,通式 (iii-1) 表示的化合物和

通式 (ii-1) 表示的化合物进一步发生开环酯化反应, 最终生成通式 (iii-2) 表示的化合物。

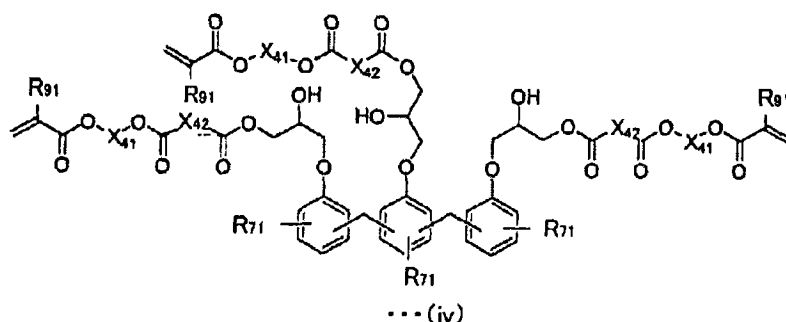
[0279] 所述通式 (iii-2) 表示的化合物, 从对液晶的溶解度抑制得很低的方面来看, 优选是高分子量体。另外, 因为分子内具有缩水甘油基, 对环氧化物固化剂的反应性高, 所以即使在遮光区域这样的地方也显示高的固化性。

[0280] 所述逐次开环酯化反应中, 缩水甘油基和羧基的配比没有特别限定, 但在反应式 5 中, 需要在反应中间产物即所述通式 (iii-1) 的化合物和最终目的产物即所述通式 (iii-2) 的化合物中残留缩水甘油基。因此, 优选羧基的使用量少于缩水甘油基的使用量。具体来说, 相对于所述通式 (i-1) 表示的化合物 1 摩尔, 所述通式 (ii-1) 表示的化合物的使用量优选为 1 ~ 2.8 摩尔, 更优选为 1.3 ~ 2.5 摩尔。

[0281] 与此相对, 反应式 5 中, 如果羧基的使用量多于缩水甘油基的使用量, 则会促进反应, 因此通式 (i-1) 表示的化合物具有的 3 个缩水甘油基全部与羧基发生开环酯化反应, 生成下述通式 (iv) 表示的化合物的可能性极高。通式 (iv) 表示的化合物由于是高分子量体, 因而对液晶的溶解度被抑制为很低, 但另一方面, 其不具有与环氧化物固化剂的反应性高的缩水甘油基。因此, 所述化合物可能固化性很低, 因而不适于作为液晶密封剂的原料。

[0282] 为了在通式 (iii-1) 表示的化合物和通式 (iii-2) 表示的化合物中部分地残留缩水甘油基, 需要在期望的转化率的阶段使反应停止, 但精确地以期望的转化率停止反应是很困难的。因而, 进行反应式 5 时, 优选如上所述来调整缩水甘油基和羧基的配比。

[0283]



[0284] 所述通式 (iv) 中,

[0285] X_{42} 表示碳原子数 1 ~ 20 的亚烷基或碳原子数 2 ~ 6 的亚链烯基,

[0286] X_{41} 表示碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或上述通式 (t2) 表示的基团,

[0287] R_{91} 表示氢原子或甲基。

[0288] 所述转化率可以通过公知的分析手段来掌握。测定转化率的分析手段的优选的例子包括: 液相色谱、薄层色谱和 IR 分析装置。

[0289] 所述逐次开环酯化反应可以在无溶剂中进行, 或者也可以在对所述反应为惰性的溶剂中进行。这样的溶剂的例子包括烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂、卤素系溶剂、极性溶剂。

[0290] 所述烃系溶剂的例子包括正己烷、苯、甲苯或二甲苯。所述酮系溶剂的例子包括丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮。所述酯系溶剂的例子包括醋酸乙酯或醋酸丁酯。所述醚系溶剂的例子包括二乙基醚、四氢呋喃或二噁烷。所述卤素系溶剂的例子包括二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷或四氯乙烯。另外, 所述极性溶剂的例子包括 N, N-二甲基甲

酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N, N- 二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砷和环丁砷。这些溶剂可以单独使用, 或者也可以多种组合使用。

[0291] 所述逐次开环酯化反应中, 可以根据需要使用活化所述反应的催化剂。这样的催化剂的例子包括有机磷化合物、叔胺类化合物、季铵盐类化合物、有机磷盐类化合物、咪唑类化合物、有机金属化合物。

[0292] 所述催化剂中, 所述有机磷化合物的例子包括三苯基磷。所述叔胺类化合物的例子包括三乙胺、三乙醇胺。所述季铵盐类化合物的例子包括三甲基氯化铵、三乙基苄基氯化铵。所述有机磷盐类化合物的例子包括四丁基溴化磷、四苯基溴化磷。所述咪唑类化合物的例子包括 2- 甲基咪唑。所述有机金属化合物的例子包括辛酸钴。这些化合物可以单独使用, 或者也可以多种组合使用。

[0293] 所述催化剂的使用量, 从反应时得到充分的反应速度的观点考虑, 相对于反应式 5 中反应混合物的总质量, 优选为 0.01 ~ 10.0 质量%, 更优选为 0.01 ~ 5.0 质量%。

[0294] 所述逐次开环酯化反应的反应温度没有特别限定, 只要是进行所述反应的充分的温度即可, 优选使所述反应温度在 0 ~ 200℃ 范围内大致恒定, 更优选为 0 ~ 150℃。

[0295] 所述逐次开环酯化反应的反应时间, 根据反应温度、使用的化合物的使用量、或者溶剂或催化剂等的种类或组合、使用量等来适当设定即可, 没有特别限定。从促进所述反应的观点考虑, 优选为数分钟~ 数 10 小时。

[0296] 通过反应式 5 所示的逐次开环酯化反应制造分子内具有缩水甘油基和 (甲基) 丙烯酰基的化合物的方式不限于上述方式。即, 作为起始原料即 (i) 成分, 除了通式 (i-1) 之外, 还可以使用通式 (i-2)、(i-3) 或 (i-4), 或者, 作为通式 (ii-1) 表示的所述 (ii) 成分, 除了所述通式 (ii-1) 表示的化合物之外, 还可以使用丙烯酸、甲基丙烯酸。这些化合物适当选择组合使用即可。

[0297] 本发明的 (a) 成分, 其 Fedors 的理论溶解度参数 (SP 值) 优选在 10 ~ 13 (cal/cm³)^{1/2} 的范围。就溶解度参数 (SP 值) 的计算方法来说, 存在各种各样的技巧和计算方法, 本发明中使用的理论溶解度参数优选是基于 Fedors 发明的计算方法得到的参数 (参照日本接着学会誌, vol. 22, no. 10 (1986) (53) (566) (Journal of Adhesion Society of Japan) 等)。该计算方法中, 因为不需要密度的值, 因此能够容易地算出溶解度参数。上述 Fedors 的理论溶解度参数 (SP 值) 通过下式算出。

[0298]
$$SP \text{ 值} = (\sum \Delta e_l / \sum \Delta v_l)^{1/2}$$

[0299] 其中, $\sum \Delta e_l = (\Delta H - RT)$ 、 $\sum \Delta v_l =$ 摩尔容量的和

[0300] 这里, 如果溶解度参数 (SP 值) 在上述范围内, 则 (a) 成分的所述通式 (i-1) 表示的化合物对液晶的溶解度变小, 污染液晶的可能性被抑制得很低, 因此液晶显示面板的显示性提高而非常好。

[0301] 以多个化合物作为原料合成本发明的 (a) 成分时, 理论溶解度参数 (SP 值) 可以基于混合的各原料的摩尔分数之和来算出。这里算出的理论溶解度参数优选在上述的范围内。

[0302] 以下, 对于作为液晶密封剂的原料可与上述 (a) 成分并用的成分进行说明。

[0303] (b) 热潜伏性固化剂

[0304] 本发明的所谓热潜伏性固化剂, 是指即使与环氧树脂等主剂混合, 在通常保存树

脂的状态（室温、可见光线下等）下也不会与环氧基等官能基反应，但通过热或光对官能基呈现反应活性的固化剂。

[0305] 通过使液晶密封剂含有这种热潜伏性固化剂，液晶密封剂的粘度稳定性提高。从而，所述液晶密封剂的室温下的粘度稳定性得到良好的保持，所以在将液晶密封剂填充到丝网印刷机或点胶机，在基板上绘制密封图案时，可以长时间稳定地使用。这样，如果液晶密封剂的使用寿命增长，则能够实现液晶显示面板制造中生产率的提高。

[0306] 作为本发明的热潜伏性固化剂，优选使用对 (a) 成分中的环氧基和后述的 (e) 环氧树脂起到固化促进剂作用的热潜伏性环氧固化剂。所谓热潜伏性环氧树脂，是指具备环氧基作为官能基而具有热潜伏性的化合物。

[0307] 作为本发明的热潜伏性固化剂，可以使用公知的物质。其中，优选分子内具有氨基的胺系热潜伏性固化剂。胺系热潜伏性固化剂，是指分子内具有氨基，显示热潜伏性的化合物。这种胺系热潜伏性固化剂，在室温附近不与环氧基反应，与此相对，通过加热而迅速与环氧基反应。另外，通常，胺系热潜伏性固化剂和环氧树脂反应得到的固化物是交联高分子，因此对液晶的溶解度低。受胺影响的固化速度，根据胺的种类、配合量或环氧树脂的种类等而有所不同。但是，本发明优选使用的胺系热潜伏性固化剂没有特别限定，从作为胺系热潜伏性固化剂公知的化合物中适当选用即可。

[0308] 胺系热潜伏性固化剂的优选的例子包括有机酸二酰肼化合物、咪唑及其衍生物、双氰胺、芳香族胺、环氧基改性多胺和多氨基脲等。这些可以单独使用，或者也可以多种组合使用。

[0309] 进而，作为热潜伏性固化剂，特别优选其熔点或由环球法得到的软化点温度为 75℃ 以上的物质。含有这种热潜伏性固化剂的液晶密封剂，室温下的粘度稳定性得以更良好地保持，因此制造液晶显示面板时的使用寿命进一步增长。

[0310] 熔点或由环球法得到的软化点温度为 75℃ 以上的胺系热潜伏性固化剂的例子包括双氰胺类化合物、有机酸二酰肼和咪唑衍生物。

[0311] 所述双氰胺类化合物的例子包括双氰胺（熔点 209℃）。所述有机酸二酰肼的例子包括己二酸二酰肼（熔点 181℃）、1,3-双（肼基羰基乙基）-5-异丙基乙内酰脲（熔点 120℃）。所述咪唑衍生物的例子包括 2,4-二氨基-6-(2'-乙基咪唑基-(1'))-乙基三嗪（熔点 215 ~ 225℃）、2-苯基咪唑（熔点 137 ~ 147℃）。这些化合物可以单独使用，或者也可以多种组合使用。

[0312] 热潜伏性固化剂的配合量，相对于液晶密封剂 100 质量份，优选为 1 ~ 25 质量份，所述配合量更优选为 5 ~ 15 质量份。如果热潜伏性固化剂的配合量在上述范围内，则液晶密封剂的粘度稳定性良好。另外，将所述液晶密封剂应用于液晶显示面板时，因为固化的液晶密封剂和基板的粘接强度高，所以液晶显示面板的粘接可靠性提高。本发明所使用的热潜伏性固化剂，优选通过水洗法、重结晶法等来进行高纯度化处理。

[0313] 含有这种热潜伏性固化剂的本发明的液晶密封剂，可以作为一液型有效使用。所谓一液型的液晶密封剂，是指环氧树脂等主成分和热潜伏性固化剂这样的固化促进成分在使用前的阶段事先均匀混合，保存稳定性优异的液晶密封剂。所谓保存稳定性优异，意思是即使在室温以下保存，液晶密封剂也几乎不发生固化反应。具体来说，将液晶密封剂在 25℃ 保存 5 天时的粘度的增加率优选是保存前的液晶密封剂的粘度的 2 倍以下。

[0314] (c) 自由基聚合引发剂

[0315] 本发明的所谓自由基聚合引发剂,是指吸收来自光或热的能量而产生自由基的化合物。自由基聚合引发剂的例子包括光自由基聚合引发剂、热自由基聚合引发剂。

[0316] 本发明中,作为所述(c)成分,优选使用光自由基聚合引发剂。所谓光自由基聚合引发剂,是指受到光照射而产生自由基的化合物,即,吸收光能,进行分解,产生自由基活性种的化合物。含有这种光自由基聚合引发剂的液晶密封剂,因为能够借助光照射而固化,所以用于液晶滴下方式时,不需要后固化等固化处理,并且因为可以缩短液晶密封剂的固化时间,因而能够实现生产率的提高。

[0317] 光自由基聚合引发剂,可以使用公知的化合物,没有特别限定。其例子包括苯偶姻系化合物、苯乙酮类化合物、二苯甲酮类化合物、噻吨酮类化合物、 α -酰基肟酯类化合物、苯偶姻类化合物、苯偶姻醚类化合物、苯甲酰甲酸酯类化合物、苯偶酰类化合物、偶氮系化合物、蒽醌类化合物、二苯硫醚系化合物、酰基氧化膦系化合物、有机色素系化合物、铁-酞菁系化合物。这些可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0318] 本发明中,如上所述,也可以使用热自由基聚合引发剂作为所述(c)成分。所谓热自由基聚合引发剂,是指加热后产生自由基的化合物,即,吸收热能,进行分解,产生自由基活性种的化合物。

[0319] 如果将这种热自由基聚合引发剂与光自由基聚合引发剂并用来制造液晶密封剂,则在粘贴基板之后,通过光使其预固化后进一步进行加热,从而在短时间内可以使液晶密封剂充分固化。这时,如果仅利用光使液晶密封剂固化,则在没有光直接照射的遮光区域,液晶密封剂作为未固化部分而残留,但是如果在固化时使用热,则无论是否在遮光区域,都可以使固化进行到液晶密封剂的各个角落。因此,将所述液晶密封剂应用于液晶显示面板时,可以得到液晶污染性极低,并且固化的液晶密封剂和基板的粘接强度优异的液晶显示面板。

[0320] 热自由基聚合引发剂,可以使用公知的化合物,没有特别限定。其例子包括有机过氧化物、偶氮化合物、取代乙烷化合物、苯偶姻类化合物、苯偶姻醚类化合物、苯乙酮类化合物。

[0321] 有机过氧化物的例子包括分类于酮过氧化物、过氧化缩酮、过氧化氢、二烷基过氧化物、过氧化酯、二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯的化合物。

[0322] 有机过氧化物的例子如下所示。括号内的数字是10小时半衰期温度(参照和光纯药株式会社产品目录、API Corporation公司产品目录和上述的聚合物手册)。另外,酮过氧化物类的例子包括甲基乙基酮过氧化物(109℃)、环己酮过氧化物(100℃)。

[0323] 偶氮化合物的例子包括水溶性偶氮系热自由基聚合引发剂、油溶性偶氮系热自由基聚合引发剂、高分子偶氮系热自由基聚合引发剂。

[0324] 水溶性偶氮系热自由基聚合引发剂的例子包括2,2'-偶氮双(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)二硫酸酯二水合物(46℃)、2,2'-偶氮双(N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒)水合物(57℃)、2,2'-偶氮双(2-(1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基)丙烷)二氢氯化物(60℃)、2,2'-偶氮双(1-亚氨基-1-吡咯烷基-2-乙基丙烷)二氢氯化物(67℃)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺)(87℃)、2,2'-偶氮双(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)二氢氯化物(44℃)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二氢氯化物(56℃)、

2,2'-偶氮双(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)(61℃)、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基)丙酰胺)(80℃)。

[0325] 油溶性偶氮系热自由基聚合引发剂的例子包括2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(30℃)、二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(66℃)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)(88℃)、1,1'-((氰基-1-甲基乙基)偶氮)甲酰胺(104℃)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)(111℃)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(51℃)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(67℃)、2,2'-偶氮双(N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺)(96℃)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)(110℃)。

[0326] 高分子偶氮系热自由基聚合引发剂的例子包括含聚二甲基硅氧烷单元高分子偶氮系热自由基聚合引发剂、含聚乙二醇单元高分子偶氮系热自由基聚合引发剂。另外,这些热自由基聚合引发剂可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0327] 产生自由基的能量的种类,无论光或热都可以,(c)成分的配合量,相对于液晶密封剂100质量份,优选为0.01~5质量份。如果使自由基聚合引发剂的配合量为0.01质量份以上,则通过向液晶密封剂照射适当选择的光或热,可以在短时间内使所述液晶密封剂固化。另外,如果使(c)成分的配合量为5质量份以下,则液晶密封剂的涂布性良好,并且能够得到通过光照射均匀固化的固化物。

[0328] (d) 填料

[0329] 本发明的所谓填料,是指出于通过控制液晶密封剂的粘度、提高使液晶密封剂固化得到的固化物的强度或抑制线膨胀性,从而提高液晶密封剂的粘接可靠性等目的而使用的填充剂。

[0330] 本发明中优选使用的填料没有特别限定,包括电子材料领域中通常使用的公知的物质。填料的例子包括碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、硫酸镁、硅酸铝、硅酸锆、氧化铁、氧化钛、氧化铝(矾土)、氧化锌、二氧化硅、钛酸钾、高岭土、滑石、石棉粉、石英粉、云母、玻璃纤维、滑石、玻璃微珠、绢云母活性白土、膨润土、氮化铝、氮化硅等无机填料。

[0331] 作为本发明的填料,只要在不损害液晶密封剂的特性的范围内,也可以使用聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、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、橡胶微粒等公知的有机填料。

[0332] 其中,从提高线性膨胀系数、形状保持性的观点考虑,优选无机填料。这种无机填料之中,出于UV透过性高等理由,更优选二氧化硅、滑石。另外,无论无机或有机,本发明的液晶密封剂所使用的填料,也可以是用环氧树脂或硅烷偶联剂等进行接枝改性得到的物质。

[0333] 填料的形状,没有特别限定,可以是球状、板状、针状等定形物或者非定形物的任一种。另外,填料的最大粒径,优选为6 μ m以下,更优选为2 μ m以下。填料的粒径可以通过激光衍射法来测定。如果将含有这种粒径的填料的液晶密封剂用于液晶显示面板的制造方法,则能够形成池间距的尺寸稳定性非常好的液晶池。

[0334] 填料的配合量,相对于除填料以外的液晶密封剂100质量份,优选为1~40质量份,更优选为10~30质量份。经这样调整填料配合量的液晶密封剂,对基板的涂布性良好。另外,填料也可以与光固化性树脂并用。这样并用了填料和光固化性树脂的液晶密封剂的光固化性良好,在短时间内发生固化。进而,由于池间距的宽度保持为大致恒定,因此尺寸

稳定性良好。

[0335] 本发明的液晶密封剂中,还可以进一步包含(e)环氧树脂和(f)丙烯酸化合物、或者(e)环氧树脂或(f)丙烯酸化合物的任一方。

[0336] (e)环氧树脂

[0337] 本发明的所谓环氧树脂,是指分子内具有1个以上的环氧基的化合物。本发明的液晶密封剂中使用的优选环氧树脂的例子包括芳香族多元缩水甘油醚化合物、酚醛清漆树脂、酚醛清漆型多元缩水甘油醚化合物、缩水甘油醚化合物类。

[0338] 所述芳香族多元缩水甘油醚化合物的例子包括芳香族二醇类化合物及其通过各种二醇改性的二醇类化合物与表氯醇反应得到的化合物。所述芳香族二醇类化合物的例子包括双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂。另外,所述二醇的例子包括乙二醇、丙二醇、亚烷基二醇。

[0339] 所述酚醛清漆树脂的例子包括由苯酚或甲酚和甲醛衍生的化合物。所述酚醛清漆型多元缩水甘油醚化合物的例子包括以聚链烯基酚或其共聚物等为代表的多酚类化合物与表氯醇反应得到的化合物。另外,所述缩水甘油醚化合物的例子包括亚二甲苯基酚树脂。

[0340] 其中,优选的(e)环氧树脂的例子包括甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、三酚乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂。特别优选的环氧树脂的例子包括这些的丙烯酸橡胶改性环氧树脂。本发明的液晶密封剂中,这些环氧树脂可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0341] 另外,本发明中使用的环氧树脂,优选其通过环球法测定的软化点温度为40℃以上,并且更优选其重均分子量为1000~10000。这种环氧树脂对于液晶的溶解性、扩散性低。因此,通过使用了所述环氧树脂的液晶密封剂而制造的液晶显示面板的显示性良好。

[0342] 环氧树脂的重均分子量,例如可以通过凝胶渗透色谱(GPC)以聚苯乙烯为标准来测定。进而,作为环氧树脂,优选使用通过分子蒸馏法等进行高纯度化而除去了杂质的物质。

[0343] 环氧树脂的配合量,相对于液晶密封剂100质量份,优选为5~50质量份,更优选为10~30质量份。这样的液晶密封剂的耐热性良好。但是,如果所述配合量小于5质量份,则固化速度变慢,如果超过50质量份,则液晶密封剂的耐热性有时会降低。

[0344] (f)丙烯酸化合物

[0345] 本发明的所谓丙烯酸化合物(アクリル化合物),是指分子内具有1个以上的丙烯酸系基(アクリル基)的化合物。本发明的丙烯酸化合物也包括甲基丙烯酸树脂这样的(甲基)丙烯酸树脂。丙烯酸化合物的例子包括丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体、或者它们的低聚物,没有特别限定,包括公知的化合物。这样含有丙烯酸化合物的液晶密封剂的耐水性极好,因此如果应用于液晶显示面板,则可以得到所述液晶密封剂的固化物和构成液晶显示面板的基板的粘接强度极高,并且耐湿可靠性优异的高品质的液晶显示面板。

[0346] 丙烯酸化合物(f)成分的优选的例子包括以下物质。

[0347] 聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇等的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;向1摩尔新戊二醇加成4摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯;向1摩尔双

酚 A 加成 2 摩尔的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的二丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯 ; 向 1 摩尔三羟甲基丙烷加成 3 摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的三醇的二或三丙烯酸酯和 / 或二或三甲基丙烯酸酯 ; 向 1 摩尔双酚 A 加成 4 摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的二丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯 ; 三 (2- 羟基乙基) 异氰尿酸酯三丙烯酸酯和 / 或三甲基丙烯酸酯 ; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和 / 或三甲基丙烯酸酯 , 或其低聚物 ; 季戊四醇三丙烯酸酯和 / 或三甲基丙烯酸酯 , 或其低聚物 ; 季戊四醇的聚丙烯酸酯和 / 或聚甲基丙烯酸酯 ; 三 (丙烯酰基乙基) 异氰尿酸酯 ; 己内酯改性三 (丙烯酰氧基乙基) 异氰尿酸酯 ; 己内酯改性三 (甲基丙烯酰氧基乙基) 异氰尿酸酯 ; 烷基改性季戊四醇的聚丙烯酸酯和 / 或聚甲基丙烯酸酯 ; 己内酯改性季戊四醇的聚丙烯酸酯和 / 或聚甲基丙烯酸酯 ; 羟基三甲基乙酸新戊二醇二丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯 ; 己内酯改性羟基三甲基乙酸新戊二醇二丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯 ; 环氧乙烷改性磷酸丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯 ; 环氧乙烷改性磷酸丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯 ; 环氧乙烷改性烷基化磷酸丙烯酸酯和 / 或二甲基丙烯酸酯 ; 新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇的低聚丙烯酸酯和 / 或低聚甲基丙烯酸酯。

[0348] 另外, 丙烯酸化合物 (f) 成分的例子还包括甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、三酚乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂等的全部环氧基与 (甲基) 丙烯酸反应得到的环氧树脂被完全 (甲基) 丙烯酸化的树脂。这些化合物可以单独使用, 或者也可以多种组合使用。

[0349] 使液晶密封剂中含有丙烯酸化合物 (f) 成分时, 优选与环氧树脂 (e) 成分并用。这时, (e) 成分的配合量, 相对于 (f) 成分 100 质量份, 优选为 20 ~ 200 质量份。如果通过光或热使这种液晶密封剂固化, 则能够得到玻璃化温度 (T_g) 高的固化物。液晶密封剂的固化物的 T_g 可以通过动态粘弹性测定装置 (DMA) 来测定。另外, 出于得到高纯度的液晶密封剂等目的, (f) 成分优选使用通过水洗法等被高纯度化的物质。

[0350] 本发明中优选使用的 (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂的例子包括 : 在例如碱性催化剂下使环氧树脂和 (甲基) 丙烯酸或甲基丙烯酸苯酯反应得到的树脂。所述环氧树脂的例子包括双酚型环氧树脂或酚醛清漆型环氧树脂。

[0351] 骨架内兼具有环氧基和 (甲基) 丙烯酸系基的 (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂, 对所述 (e) 成分显示高的相溶性。所以, 含有 (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂和所述 (e) 成分的液晶密封剂, 其玻璃化温度 (T_g) 高, 耐久性和耐热性高, 是优异的。进而, 该液晶密封剂的固化物和构成液晶显示面板的基板的粘接强度增高。

[0352] 作为 (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂的原料的环氧树脂的例子包括甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、三酚乙烷型环氧树脂、三酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂。另外, (甲基) 丙烯酸改性环氧树脂优选通过分子蒸馏法、洗涤法等被高纯度化。

[0353] (g) 其他添加剂

[0354] 另外, 本发明的液晶密封剂, 根据需要也可以包含添加剂。本发明中优选使用的添加剂的例子包括热自由基聚合引发剂、硅烷偶联剂等偶联剂、离子捕捉剂、离子交换剂、流平剂、颜料、染料、增塑剂、消泡剂。这些添加剂, 根据用途, 可以单独使用, 或者也可以多种

组合使用。

[0355] 另外,为了确保液晶池的间距,还可以包含间隔剂。间隔剂可以包含在液晶密封剂中,也可以事先涂布在构成液晶显示面板的基板上使用。

[0356] 制备热固化性密封剂时,为了提高点胶机涂布性或丝网印刷性,还可以包含有机溶剂。所述有机溶剂,优选其对(e)成分的环氧树脂的相溶性高,并且沸点在140~220℃的范围内,进而对环氧基为惰性。这种有机溶剂的例子包括酮系溶剂、醚系溶剂和乙酸酯系溶剂。这些可以单独使用,或者也可以多种组合使用。

[0357] (液晶密封剂的制备方法)

[0358] 制备本发明的液晶密封剂的方法没有特别限定,可以使用公知的技术。另外,混合液晶密封剂的各成分的手段例子包括双臂式搅拌机、辊式混炼机、双螺杆挤出机、球磨混炼机、行星式搅拌机,但没有特别限定,使用公知的混炼机器即可。通过任一方法适当混合的液晶密封剂,用过滤器过滤,除去杂质。然后,实施真空脱泡处理后密封填充到玻璃瓶或塑料容器中,根据需要来储藏、运输。

[0359] (液晶显示面板的制造方法)

[0360] 接着,对本发明的液晶显示面板的制造方法进行说明。上述本发明的液晶密封剂能够应用于液晶注入方式和液晶滴下方式的任一种。以下,对涉及液晶注入方式和液晶滴下方式的本发明的液晶显示面板的制造方法依次进行说明。

[0361] 本发明的液晶显示面板的制造方法为,通过液晶密封剂来粘贴相对的2片基板而制造的液晶显示面板的制造方法,该方法包括:(1)准备1片以上的基板的工序,所述基板具有通过本发明的液晶密封剂以包围像素排列区域的方式形成的框状的显示区域;(2)将液晶滴下到未固化状态的所述显示区域内或另一基板上的工序;(3)将所述滴有液晶的基板和另一基板重叠的工序;(4)对所述2片基板所夹的液晶密封剂施加光和热,或者施加光或热的任一方的工序。

[0362] (1)的工序中,准备将液晶密封剂涂布在2片基板的任一方上而配置有框状的显示区域的基板。这里,通过液晶密封剂构成的框是以包围像素排列区域的方式形成的。

[0363] 作为所述液晶密封剂,上述的本发明的所述液晶密封剂是有用的。液晶密封剂不仅形成显示区域等的框,而且还发挥作为用于将2片基板隔开一定间隔而粘贴的粘接剂的作用。另外,在基板上涂布液晶密封剂的方法的例子包括通过点胶机涂布或通过丝网印刷涂布,没有特别限定,使用公知的技术即可。制造小型的液晶显示面板时,从提高生产率的观点考虑,优选通过丝网印刷来涂布。

[0364] 液晶显示面板所用的2片基板的例子包括TFT形成为矩阵状的玻璃基板、彩色滤光片、形成有黑色矩阵的基板。基板的材质的例子包括玻璃、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、PMMA等塑料。

[0365] 各基板的相对的面,也可以形成有取向膜。作为取向膜,没有特别限定,例如可以使用公知的包含有机取向剂或无机取向剂的物质。另外,基板上也可以预先散布着间隔剂。间隔剂,通常使用圆球状的氧化硅粒子,在均匀地保持池间距的方面是有效的。通常使用预先散布在基板上的状态的面内间隔剂、或者包含在液晶密封剂中的间隔剂。间隔剂的种类、尺寸没有特别限定,根据期望的池间距的大小等,使用公知的物质即可。

[0366] (2)的工序中,将适量的液晶滴下到未固化状态的显示区域即框的内侧或另一基

板上。这里,滴下液晶的另一基板,是指与包含显示区域的基板不同的基板。将液晶滴下到另一基板上时,将液晶滴下到基板彼此重叠时能够成为显示区域的区域内即可。

[0367] 另外,就滴下的液晶来说,优选根据框的尺寸来调整液晶的滴下量以便滴下的液晶被容纳在框内。如果这样将液晶滴下到框内,则液晶的容量不会超出粘贴后的框和基板所包围的空池的容量。因此,不会对框造成过度的压力,并且形成框的密封不会破损。

[0368] (3) 的工序中,将滴有液晶的基板与另一基板重叠。这里,重叠操作优选通过真空粘贴装置等在减压下进行。在之后的工序中将减压下重叠的 2 片基板恢复到大气压,利用气压差可以将基板彼此粘贴。

[0369] (4) 的工序中,对所述 2 片基板所夹的液晶密封剂施加光和热,或者施加光或热的任一方。从而,在液晶密封剂的内部,通过自由基聚合引发剂的作用而产生自由基,主剂和固化剂的固化反应得到促进,因此液晶密封剂进行固化。

[0370] 所述 (4) 的工序中,对液晶密封剂施加的光的种类、照射时间或加热时的温度、时间等没有特别限定,根据液晶密封剂的组成等来适当选择即可。例如,通过热使液晶密封剂固化时,从促进液晶密封剂固化的观点考虑,优选使加热温度为 $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$,使加热时间为 $1 \sim 120$ 分钟。另外,根据需要,将液晶密封剂加热固化一次后,也可以在 $110 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 进行 $30 \sim 90$ 分钟的后固化。液晶密封剂的加热手段的例子包括烘箱、加热板和热压机等公知的加热装置,没有特别限定。

[0371] 本发明中,在 (3) 的工序后,也可以包括将重叠的 2 片基板从减压下恢复到大气压的工序。如果这样将在减压下重叠的基板彼此从减压下恢复到大气压环境,则在该框的内侧和外侧产生气压差,因而 2 片基板从其两个外侧被挤压,因此基板彼此被粘贴。

[0372] 另外,最近的液晶滴下方式中,出于提高生产率的目的,采用以下方法:通过液晶密封剂在基板上形成多个框,将 2 片基板彼此粘贴后,将框的外周切断,从而切出各个液晶显示面板。这样的方法也适用于本发明。

[0373] 本发明的液晶密封剂的粘度稳定性保持得很高,对液晶的溶解度低,并且包含固化性高的 (a) 成分、具有热潜伏性的固化剂、自由基聚合引发剂和填料。通过使用这种液晶密封剂的液晶滴下方式来制造液晶显示面板的话,即使在存在遮光区域的情况下,固化也充分进行,并且可以在保持保存稳定性、高的涂布性的同时进行作业。从而,液晶密封剂的固化物中,未固化部分极少,结果可以获得液晶的污染得到防止并且液晶密封剂的固化物和基板的粘接强度高的液晶显示面板。

[0374] 液晶显示面板中,液晶被污染的程度,即液晶显示面板的液晶污染性,可以通过 NI 点的差即 ΔNI 点来评价。所谓 NI 点,是指液晶从向列相向各向同性相(等方向)进行相转移时的温度。相转移温度,可以使用差示热分析装置由放热峰的拐点来测定。 ΔNI 点是“没有被污染的液晶的 NI 点”与“被污染的液晶的 NI 点”的差。如果液晶污染性高的原料或液晶密封剂与液晶混合,则 ΔNI 点的绝对值增大。另一方面,当原料或液晶密封剂的液晶污染性低时, ΔNI 点的绝对值降低。因而,意味着 ΔNI 点越小液晶污染性越低。

[0375] 实施例

[0376] 以下,举出本发明的实施例和比较例来更详细地说明本发明。但是,本发明不限于以下所示的方式。

[0377] (a) 分子内含(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基、数均分子量为 $500 \sim 2000$ 的化合

物

[0378] 作为 (a) 成分,分别使用下述合成例 1 ~ 10 中合成的化合物。其中,合成例 1 ~ 4 中合成的化合物相当于所述第一 (a) 成分,合成例 7 ~ 10 中合成的化合物相当于所述第二 (a) 成分。另外,合成例 5、6 中合成的化合物,分子内具有规定的有机基团,但其数均分子量在 500 ~ 2000 的范围之外。

[0379] 各合成例中,通过下述方法算出在合成途中的任意阶段采样的反应混合物的酸值,一面由算出的酸值的数值适当确认反应进行的程度一面进行合成反应。该酸值如下算出:将从反应混合物中适当采样的样品溶解于二乙基醚-乙醇溶液,并且添加酚酞乙醇溶液,滴加 KOH 的乙醇溶液 (0.1N) 直到得到的溶液变为无色,由消耗的 KOH 的量算出酸值。

[0380] 另外,通过下述方法测定各合成例中得到的最终目的产物的数均分子量。数均分子量的测定为, (1) 以聚苯乙烯为标准通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 进行的测定和 (2) 通过场解吸质谱法 (FD-MS 法) 进行的测定。

[0381] 合成例 1

[0382] 合成例 1 中,通过使甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯改性邻苯二甲酸和双酚 F 二缩水甘油醚反应,合成含 (甲基) 丙烯酰基和缩水甘油基的化合物 A1。

[0383] 首先,在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中,将邻苯二甲酸酐 74g (0.5mol)、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯 271g (0.5mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.7g、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.5g 混合,加温到 80℃,使其反应 1 小时,进而,加温到 130℃,使其反应 2 小时。

[0384] 将该反应生成物 276g (0.4mol)、双酚 F 型环氧树脂 (EPOTOHTOYDF-8170C, 东都化成株式会社制造) 125g (0.4mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.6g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.1g 加入具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中,在 80℃ 加热混合,进而在吹入干燥空气的同时使其反应直到酸值达到 2mgKOH/g 以下。接着,将该反应生成物通过硅胶柱分离,得到化合物 A1。将得到的化合物 A1 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认是含有 (甲基) 丙烯酰基和缩水甘油基的化合物。

[0385] 另外,通过 GPC 测定化合物 A1 的数均分子量时,以单一峰得到的化合物 A1 的数均分子量是 689。进而,通过 FD-MS 法测定化合物 A1 的数均分子量时,为单一峰且相同分子量 (689)。

[0386] 合成例 2

[0387] 合成例 2 中,以下述方法使 2-羟基乙基丙烯酸酯改性 4-甲基丙烯酰氧基乙基偏苯三酸和双酚 F 二缩水甘油醚反应,从而合成具有 (甲基) 丙烯酰基和缩水甘油基的化合物 A2。

[0388] 首先,在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 1000ml 的四口烧瓶中,将 4-甲基丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐 152g (0.5mol) 与 2-羟基乙基丙烯酸酯 58g (0.5mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.7g、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.5g 混合,加温到 80℃,使其反应 1 小时,进而,加温到 130℃,使其反应 2 小时。接着,将该反应生成物 168g (0.4mol)、双酚 F 型环氧树脂 (EPOTOHTOYDF-8170C, 东都化成株式会社制造) 125g (0.4mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.6g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.1g 加入具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中。将得到的混合物加温到 80℃ 后,在吹入干燥空气的同时使

其反应直到酸值达到 2mgKOH/g 以下。

[0389] 用醋酸乙酯 1000g 稀释该反应物,用超纯水反复水洗 5 次后,浓缩。接着,将该反应生成物通过硅胶柱分离,得到化合物 A2。对得到的化合物 A2 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认是含有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的化合物。另外,通过 GPC 测定化合物 A2 的数均分子量时,以单一峰得到的化合物 A2 的数均分子量是 733。通过 FD-MS 法测定时,化合物 A2 的数均分子量也是单一峰且相同分子量。

[0390] 合成例 3

[0391] 合成例 3 中,以下述方法使 2-羟基甲基丙烯酸酯改性邻苯二甲酸和双酚 F 二缩水甘油醚反应,从而合成具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的化合物 A3。

[0392] 首先,在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中,将邻苯二甲酸酐 74g(0.5mol)、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯 65g(0.5mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.7g、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.5g 混合,加温到 80℃,使其反应 1 小时,进而,加温到 130℃,使其反应 2 小时。反应后,用醋酸乙酯 1000g 稀释该反应液,用超纯水反复水洗 5 次后,浓缩。将该反应生成物 111g(0.4mol)、双酚 F 型环氧树脂 (EPOTOHTOYDF-8170C,东都化成株式会社制造) 125g(0.4mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.6g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.1g 加入具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中。将得到的混合物加温到 80℃后,在吹入干燥空气的同时使其反应直到酸值达到 2mgKOH/g 以下。

[0393] 用醋酸乙酯 1000g 稀释该反应物,用超纯水反复水洗 5 次后,浓缩。接着,将该反应生成物通过硅胶柱分离,得到化合物 A3。通过 HPLC、NMR 分析所得化合物 A3 的组成,结果确认是含有甲基丙烯酰基和缩水甘油基的化合物。另外,通过 GPC 分析化合物 A3 的结果是,以单一峰得到的化合物 A3 的数均分子量是 591。通过 FD-MS 法测定时,化合物 A3 的数均分子量也是单一峰且相同分子量。

[0394] 合成例 4

[0395] 合成例 4 中,通过使羧酸衍生物和双苯氧基乙醇茚二缩水甘油醚反应,合成具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的化合物 A4。

[0396] 首先,使用硅胶对 2-羟基乙基丙烯酸酯的 6-己内酯加成物(大赛璐化学株式会社制造,商品名普尔赛(プラクセル)FA3)进行色谱柱精制。在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管、漏斗的 1000ml 的五口烧瓶中,加入氢化钠 48g 和甲苯 200g,在氮气流下进行冰冷却。将精制的 2-羟基乙基丙烯酸酯的 6-己内酯加成物 229g(0.5mol)溶解在甲苯 200g 中,用 2 小时滴下该溶液。

[0397] 然后,将滴加完该溶液后的反应混合物在冰冷却的同时保持 1 小时后,将该反应混合物过滤,除去未反应的氢化钠。之后,在反应混合物中加入表氯醇 185g(2mol)、四甲基氯化铵 5g、氢醌单甲醚 0.1g,进行混合后,一边吹入干燥空气一边在 70℃搅拌 3 小时。

[0398] 之后,将反应结束的反应混合物用超纯水洗涤 5 次后,通过在 120℃加热减压,蒸馏除去过剩的表氯醇等杂质,得到 2-羟基乙基丙烯酸酯的 6-己内酯加成物和表氯醇的反应生成物(A4a)。接着,将该反应生成物(A4a) 206g(0.4mol)、预先经过色谱柱精制的 6-((6-丙烯酰氧基)己酰氧基)己酸(ARONIX M-5300,东亚合成株式会社制造)(分子量 300) 120g(0.4mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.6g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.1g 混合,加温到 80℃后,在吹入干燥空气的同时使其反应直到酸值达到 2mgKOH/g 以下,得到反

应生成物 (A4b)。

[0399] 接着,将得到的反应生成物 (A4b) 163g (0.2mol)、4-甲基丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐 61g (0.2mol)、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.5g 混合,加温到 80℃,使其反应 1 小时后,进而,加温到 130℃,使其反应 2 小时,得到反应生成物 (A4c)。然后,将该反应生成物 (A4c) 112g (0.1mol)、双苯氧基乙醇茛二缩水甘油醚 (BPEF-G, 大阪瓦斯化学株式会社制造,分子量 550) 55g (0.1mol)、作为催化剂的三丁基溴化铵 0.2g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.1g 加入具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 300ml 的四口烧瓶中,混合,加温到 80℃,在吹入干燥空气的同时使其反应直到酸值达到 2mgKOH/g 以下。将得到的反应生成物用硅胶柱分离,得到化合物 A4。

[0400] 将得到的化合物 A4 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认是含有 (甲基) 丙烯酰基和缩水甘油基的化合物。另外,对化合物 A4 进行 GPC 分析的结果是,以单一峰得到的化合物 A4 的数均分子量是 1670。进而,通过 FD-MS 法测定时,化合物 A4 的数均分子量也是单一峰且相同分子量。

[0401] 合成例 5

[0402] 合成例 5 中,合成将双酚 A 型环氧树脂进行甲基丙烯酰基改性的环氧树脂。

[0403] 首先,在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中,将双酚 A 型环氧树脂 (艾皮克隆 (エピクロン) 850CRP, 大日本油墨化学工业株式会社制造) 175g、甲基丙烯酸 43g、作为催化剂的三乙醇胺 0.2g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.2g 混合,一边吹入干燥空气一边在 110℃ 加热搅拌 5 小时,得到甲基丙烯酸改性双酚 A 型环氧树脂。将得到的树脂反复用超纯水洗涤处理 12 次后,得到化合物 A5。将得到的化合物 A5 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认是 50% 环氧基被进行甲基丙烯酰基改性的双酚 A 型环氧树脂。另外,对得到的化合物 A5 进行 GPC 分析的结果,数均分子量是 427。

[0404] 合成例 6

[0405] 合成例 6 中,合成将双酚 F 型环氧树脂进行丙烯酰基改性的环氧树脂。

[0406] 首先,在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中,将双酚 F 型环氧树脂 (艾皮克隆 850CRP, 大日本油墨化学工业株式会社制造) 175g、丙烯酸 37g、作为催化剂的三乙醇胺 0.2g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.2g 混合,一边吹入干燥空气一边在 110℃ 加热搅拌 12 小时,得到丙烯酸改性双酚 A 型环氧树脂。将得到的树脂用超纯水反复洗涤处理 12 次。将该树脂进行 HPLC、NMR 分析,结果确认是 50% 环氧基被进行丙烯酰基改性的双酚 A 型环氧树脂 (化合物 A6)。另外,对得到的化合物 A6 进行 GPC 分析的结果,数均分子量是 412。

[0407] 合成例 7

[0408] 合成例 7 中,通过使苯酚酚醛清漆型 3 官能环氧树脂和 (甲基) 丙烯酸衍生物反应,合成具有 (甲基) 丙烯酰基和缩水甘油基的化合物 A7。

[0409] 首先,在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,装入作为所述通式 (i-1) 表示的化合物的苯酚酚醛清漆型 3 官能环氧树脂 (SR-HP3, 阪本药品工业株式会社制造,通过 FD-MS 测定的数均分子量为 474) 142.4g (0.3mol)、甲基丙烯酸 20.7g (0.3mol)、73.3g (0.3mol) 后述化合物 B1、作为催化剂的三丁基溴化铵 1.45g、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.01g,在 80℃ 加热混合,进而在吹入干燥空气的同时使其反应 15 小时直到

酸值达到 2mgKOH/g 以下。这里使用的化合物 B1 是 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯和琥珀酸酐的反应生成物。

[0410] 将得到的反应液 232g 用甲苯 900g 和醋酸乙酯 300g 稀释。将稀释后的反应液用超纯水以 300g/1 次进行 10 次水洗操作,进行浓缩直到水相的电导率达到 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,从而得到 222g 的化合物 A7。将得到的化合物 A7 进行 FD-MS 分析的结果是,数均分子量是 804。

[0411] 合成例 8

[0412] 合成例 8 中,通过使苯酚酚醛清漆型 4 官能环氧树脂和 (甲基)丙烯酸衍生物反应,合成具有 (甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的环氧树脂。

[0413] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,装入作为所述通式 (i-2) 表示的化合物的苯酚酚醛清漆型 4 官能环氧树脂 (YL-7284,日本环氧树脂株式会社制造,数均分子量 636) 318g (0.5mol)、104g (0.45mol) 后述化合物 B1 和 110g (0.45mol) 化合物 B2、作为催化剂的三丁基溴化铵 2.1g、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.05g,在 80℃加热混合,进而在吹入干燥空气的同时使其反应 15 小时直到酸值达到 2mgKOH/g 以下。这里使用的化合物 B2 是 4-羟基丁基丙烯酸酯和琥珀酸酐的反应生成物。

[0414] 将得到的反应液 530g 用甲苯 1200g 和醋酸乙酯 600g 稀释。将稀释后的反应液用超纯水以 500g/1 次进行 10 次水洗操作,进行浓缩直到水相的电导率达到 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,从而得到 509g 的化合物 A8。将得到的化合物 A8 进行 FD-MS 分析的结果是,数均分子量是 1111。

[0415] 合成例 9

[0416] 合成例 9 中,以下述方法使苯酚酚醛清漆型 4 官能环氧树脂和 (甲基)丙烯酸衍生物反应,从而合成具有 (甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的环氧树脂。

[0417] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,装入作为所述通式 (i-2) 表示的化合物的苯酚酚醛清漆型 4 官能环氧树脂 (YL-7284,日本环氧树脂株式会社制造,由 FD-MS 法测定的数均分子量 636) 318g (0.5mol)、425g (0.9mol) 后述化合物 B3、作为催化剂的三丁基溴化铵 2.1g、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.05g,在 80℃加热混合,进而在吹入干燥空气的同时使其反应 15 小时直到酸值达到 2mgKOH/g 以下。这里使用的化合物 B3 是己内酯 3 摩尔改性甲基丙烯酸酯和琥珀酸酐的反应生成物。

[0418] 将得到的反应液 740g 用甲苯 1200g 和醋酸乙酯 600g 稀释。将稀释后的反应液用超纯水以 600g/1 次进行 10 次水洗操作,进行浓缩直到水相的电导率达到 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,从而得到 730g 的化合物 A9。将得到的化合物 A9 进行 FD-MS 分析的结果,数均分子量是 1770。

[0419] 合成例 10

[0420] 合成例 10 中,通过使 3 官能环氧树脂和 (甲基)丙烯酸衍生物反应,合成具有 (甲基)丙烯酰基和缩水甘油基的环氧树脂。

[0421] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,装入作为所述通式 (i-4) 表示的化合物的 3 官能环氧树脂 VG-3102 (三井化学株式会社制造,通过 FD-MS 法测定的数均分子量为 460) 184g (0.4mol)、92g (0.40mol) 后述化合物 B1 和 97.6g (0.40mol) 化合物 B2、作为催化剂的三丁基溴化铵 2.0g、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.05g,在 80℃加热混合,进而在吹入干燥空气的同时使其反应 8 小时直到酸值达到 2mgKOH/g 以

下。

[0422] 将得到的反应液 370g 用甲苯 900g 和醋酸乙酯 300g 稀释。将稀释后的反应液用超纯水以 300g/1 次进行 10 次水洗操作,进行浓缩直到水相的电导率达到 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下,从而得到 361g 的化合物 A10。将得到的化合物 A10 进行 FD-MS 分析的结果,数均分子量是 934。

[0423] 以下,对上述合成例中使用的(甲基)丙烯酸衍生物(B1 ~ B3)的合成例进行说明。

[0424] (化合物 B1 的合成)

[0425] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,将琥珀酸酐 420g (4.2mol)、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯 656g (5.0mol)、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.05g 混合,加温到 110°C 反应 5 小时。将该反应生成物用甲苯 2500g 稀释,用超纯水 800g 反复水洗 6 次后,浓缩,得到 850g 的化合物 B1。对得到的化合物 B1 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认得到 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯和琥珀酸酐的反应生成物即目的化合物 B1。

[0426] (化合物 B2 的合成)

[0427] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,将琥珀酸酐 480g (4.8mol)、4-羟基丁基丙烯酸酯 577g (4mol)、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.05g 混合,加温到 110°C 反应 5 小时。将该反应生成物用甲苯 2000g 稀释,用超纯水 1000g 反复水洗 5 次后,浓缩,得到 920g 的化合物 B2。对得到的化合物 B2 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认得到 4-羟基丁基丙烯酸酯和琥珀酸酐的反应生成物即目的化合物 B2。

[0428] (化合物 B3 的合成)

[0429] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 2000ml 的四口烧瓶中,将琥珀酸酐 120g (1.2mol)、精制的 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯的 6-己内酯 3 摩尔加成物 472g (1.0mol)、作为阻聚剂的吩噻嗪 0.05g 混合,加温到 110°C 反应 5 小时。所谓精制的 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯的 6-己内酯 3 摩尔加成物,是市售的 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯的 6-己内酯 3 摩尔加成物(普尔赛 FA3,大赛璐化学株式会社制造)的柱色谱精制物。

[0430] 将该反应生成物用甲苯 2000g 稀释,用超纯水 1000g 反复水洗 10 次后,浓缩,得到 584g 的化合物 B3。将得到的化合物 B3 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认得到己内酯 3 摩尔改性甲基丙烯酸酯和琥珀酸酐的反应生成物即目的化合物 B3。

[0431] (b) 热潜伏性固化剂

[0432] 作为热潜伏性固化剂,对 (i) 1,3 双(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(AJICURE VDH-J,味之素精密技术株式会社制造)、(ii) 己二酸二酰肼(ADH,日本精细化学株式会社制造)这 2 种适当选择来使用。

[0433] (c) 自由基聚合引发剂

[0434] 作为自由基聚合引发剂,使用的是起到光自由基聚合引发剂作用的 1-羟基环己基苯基甲酮(Irgacure184,汽巴精化公司制造)。

[0435] (d) 填料

[0436] 作为填料,使用的是球状二氧化硅(1 次平均粒径 $0.7\mu\text{m}$) (admafine A-802, ADMATECH 株式会社制造)。

[0437] (e) 环氧树脂

[0438] 作为环氧树脂,使用的是邻甲酚酚醛清漆型固形环氧树脂(EOCN-1020-75,日本化药株式会社制造)。

[0439] (f) 丙烯酸化合物

[0440] 作为(f)成分,适当选择以下化合物来使用:(i)将双酚A型树脂的二甲基丙烯酸酯(环氧酯3000M,共荣社化学株式会社制造)用甲苯和超纯水稀释、反复洗涤12次而进行高纯度化处理的化合物;(ii)将双酚A、EO加成物二丙烯酸酯(BISCOAT#700,大阪有机化学株式会社制造)用甲苯和超纯水稀释、反复洗涤12次而进行高纯度化处理的化合物。

[0441] (g) 其他添加剂

[0442] 作为添加剂,使用的是作为硅烷偶联剂出售的 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷(KBM403,信越化学工业株式会社制造)。

[0443] 另外,各实施例和比较例中,分别测定和评价了液晶密封剂的粘度稳定性、液晶密封剂的粘接强度、液晶显示面板的显示性,并且评价了液晶密封剂的特性。各测定具体如下所示。所述液晶密封剂的粘接强度是测定(1)光或热固化的液晶密封剂的粘接强度、(2)热固化的液晶密封剂的粘接强度这2种来进行评价的。另外,液晶显示面板的显示性,是通过测定如下三种模式的样品来评价的:(1)按照通常方法制作的液晶显示面板、(2)带有遮光区域的液晶显示面板的显示性,(3)仅通过热固化制作的液晶显示面板的显示性。

[0444] (液晶密封剂的粘度稳定性)

[0445] 使用E型粘度计测定液晶密封剂25℃时的粘度值。粘度测定时,将液晶密封剂100质量份装入聚乙烯制容器中,密封后,在25℃保存5天。接着,经过规定期间后,用E型粘度计测定25℃的粘度值。然后,使用测定的值,算出以密封前的粘度值为100时,经过25℃/5天后的粘度值的变化率。这时,以如下2个级别来评价液晶密封剂的粘度稳定性:所述变化率为20%以下时评价为粘度稳定性高,是良好的(○);存在超过20%的变化时评价为粘度稳定性低,是不良的(×)。

[0446] (液晶密封剂的粘接强度)

[0447] 1. 光和热固化的液晶密封剂的粘接强度

[0448] 首先,将添加有5 μ m的玻璃纤维1质量%的液晶密封剂在25mm×45mm×厚5mm的无碱玻璃上丝网印刷成为直径1mm的圆形。接着,将与该基板成对的同样的玻璃以十字粘贴,然后用夹具固定,用紫外线照射装置(优志旺电机株式会社制造)对此处照射100mW/cm²的紫外线,使液晶密封剂固化。这时,使紫外线的照度能量为2000mJ。

[0449] 对于通过光使液晶密封剂固化得到的试验片,使用烘箱在120℃加热处理60分钟来制作试验片。至于完成的试验片的平面拉伸强度,使用拉伸试验机(210型,INTESCO公司制造),设定拉伸速度2mm/分钟,在对于玻璃底面为平行的方向进行剥拉,从而测定平面拉伸强度。这里,所述粘接强度是根据平面拉伸强度的大小评价为2个级别。即,将拉伸强度为10MPa以上的情况评价为粘接强度良好(○),将拉伸强度小于10MPa的情况评价为粘接强度低而差(×)。

[0450] 2. 热固化的液晶密封剂的粘接强度

[0451] 首先,将添加有5 μ m的玻璃纤维1质量%的液晶密封剂在25mm×45mm×厚5mm的无碱玻璃上丝网印刷成为直径1mm的圆形,将与其成对的同样的玻璃进行十字粘贴,并固定。接着,使用烘箱对该粘贴的2片基板在120℃加热处理60分钟,仅通过热固化使液

晶密封剂固化,制作试验片。

[0452] 至于完成的试验片的平面拉伸强度,使用拉伸试验机(210型,INTESCO公司制造)进行测定。这时,平面拉伸强度的测定、测定结果的评价,与在上述(A)光和热固化的液晶密封剂的粘接强度中说明的方法相同。

[0453] (液晶显示面板的显示性)

[0454] 1. 通过进行光和热固化来制作的液晶显示面板的显示性

[0455] 使用添加有 $5\mu\text{m}$ 的玻璃纤维1质量%的液晶密封剂,在带有透明电极和取向膜的 $40\text{mm}\times 45\text{mm}$ 玻璃基板(RT-DM88PINEHC公司制造)上,以线宽 0.5mm 、厚 $50\mu\text{m}$ 绘制 $35\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的框型。绘制时使用点胶机(ShotMaster,武藏工程株式会社制造)。

[0456] 接着,将与基板彼此粘贴后的面板内容量相当的液晶材料(MLC-11900-00,默克公司制造),使用点胶机精密地滴下到与形成有密封图案的基板成对的玻璃基板上。接着,在 90Pa 的减压下,将2片玻璃基板重叠使液晶被密封后,用紫外线照射装置(优志旺电机株式会社制造),照射 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线,使液晶密封剂固化。这时,使紫外线的照射能量为 2000mJ 。光源使用的是金属卤化物灯。累积光量的测定中,使用的是具有 $300\sim 390\text{nm}$ 的测定波长范围,峰感度波长为 365nm 的紫外线累积光量计(UVR-T35,拓普康公司制造)。另外,通过光使液晶密封剂固化后,进而,在 120°C 加热处理60分钟后,使液晶密封剂固化。

[0457] 在粘贴后的2片基板的两面,各自粘贴偏向膜,制成液晶显示面板。对于该液晶显示面板,用直流电源装置施加 5V 的电压,从而驱动液晶显示面板。这时,通过目测观测由液晶密封剂形成的密封附近的液晶显示功能是否从驱动初期就正常发挥功能,根据规定的基准,以2个级别评价液晶显示面板的显示性。这里,将到密封的边缘为止发挥液晶显示功能的情况评价为显示性良好(O),从密封的边缘附近开始到朝着框内侧离其 0.3mm 以上处为止都不发挥显示功能的情况评价为显示性明显差(X)。

[0458] 2. 带有遮光区域的液晶显示面板的显示性

[0459] 使用添加有 $5\mu\text{m}$ 的玻璃纤维1质量%的液晶密封剂,在带有透明电极和取向膜的 $40\text{mm}\times 45\text{mm}$ 玻璃基板(RT-DM88PIN EHC公司制造)上,以线宽 0.5mm 、厚 $50\mu\text{m}$ 绘制 $35\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的框型。绘制时使用点胶机(ShotMaster,武藏工程株式会社制造)。

[0460] 接着,将与粘贴后的面板内容量相当的液晶材料(MLC-11900-00,默克公司制造),使用点胶机精密地滴下。接着,在 90Pa 的减压下,将2片玻璃基板重叠后,施加荷重进行固定,进而,使用铝带覆盖作为前面的基板的密封部分,使得紫外线不直接照射。然后,按照与上述液晶显示面板的测定方法相同的方法,通过光和热使液晶密封剂固化,制作带有遮光区域的液晶显示面板。

[0461] 对于完成的液晶显示面板的显示功能,按照与上述的“1. 通过进行光和热固化来制作的液晶显示面板的显示性的评价方法”相同的方法来测定、评价。这里,评价液晶显示面板的显示性的基准与上述相同,因此省略详细说明。

[0462] 3. 仅通过热固化制作的液晶显示面板的显示性

[0463] 使用添加有 $5\mu\text{m}$ 的玻璃纤维1质量%的液晶密封剂,在带有透明电极和取向膜的 $40\text{mm}\times 45\text{mm}$ 玻璃基板(RT-DM88PIN EHC公司制造)上,以线宽 0.5mm 、厚 $50\mu\text{m}$ 绘制 $35\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的框型。绘制时使用点胶机(ShotMaster,武藏工程株式会社制造)。

[0464] 接着,将与基板彼此粘贴后的面板内容量相当的液晶材料(MLC-11900-00,默克公

司制造),使用点胶机精密地滴下。接着,在90Pa的减压下,将2片玻璃基板重叠后,用烘箱在120℃加热60分钟,使液晶密封剂固化。

[0465] 在粘贴后的2片基板的两面,各自粘贴取向膜,制成液晶显示面板。对于该液晶显示面板,用直流电源装置施加5V的电压,使液晶显示面板驱动。这时,通过目测观测由液晶密封剂形成的密封附近的液晶显示功能是否从驱动初期就正常发挥功能,根据规定的基准,以2个级别评价液晶显示面板的显示性。这里,评价液晶显示面板的显示性的基准与上述的方法相同,因此省略说明。

[0466] 实施例1

[0467] 将作为(e)成分的邻甲酚酚醛清漆环氧树脂(EOCN-1020-75,日本化药株式会社制造)5质量份加热溶解在经高纯度处理的环氧酯(3000M,共荣社化学株式会社制造)10质量份中,制成均匀的溶液。向冷却后的该溶液中,加入作为(a)成分的52质量份化合物A1、作为(c)成分的发挥光自由基引发剂作用的1-羟基环己基苯基甲酮(Irgacure 184,汽巴精化公司制造)2质量份、作为(b)成分的1,3-双(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(AJICUREVDH-J,味之素精密技术株式会社制造)10质量份、作为(d)成分的球状二氧化硅(admafine A-802,ADMATECH株式会社制造)20质量份、作为(g)成分的 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷(KBM403,信越化学工业株式会社制造)1质量份,用混合机进行预混合。进而,用三辊机进行混炼直到固体原料达到5 μ m以下,用网孔10 μ m的过滤器(MSP-10-E10S,ADVANTEC公司制造)进行过滤。通过对得到的滤液进行真空脱泡处理,制成液晶密封剂(P1)。

[0468] 实施例2

[0469] 作为(a)成分,使用52质量份的化合物A2代替化合物A1,除此之外,以与实施例1完全相同的操作,制成液晶密封剂(P2)。

[0470] 实施例3

[0471] 作为(a)成分,使用52质量份的化合物A3代替化合物A1,除此之外,以与实施例1完全相同的操作,制成液晶密封剂(P3)。

[0472] 实施例4

[0473] 作为(a)成分,使用52质量份的化合物A4代替化合物A1,除此之外,以与实施例1完全相同的操作,制成液晶密封剂(P4)。

[0474] 实施例5

[0475] 将作为(e)成分的邻甲酚酚醛清漆环氧树脂(EOCN-1020-75,日本化药株式会社制造)5质量份加热溶解在经高纯度处理的环氧酯(3000M,共荣社化学株式会社制造)24质量份中,制成均匀的溶液。向冷却后的该溶液中,加入作为(a)成分的20质量份的化合物A2、作为(c)成分的发挥光自由基引发剂作用的1-羟基环己基苯基甲酮(Irgacure 184,汽巴精化公司制造)5质量份、作为(b)成分的1,3-双(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲(AJICUREVDH-J,味之素精密技术株式会社制造)15质量份、作为(d)成分的球状二氧化硅(admafine A-802,ADMATECH株式会社制造)30质量份、作为(g)其他添加剂的 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷(KBM403,信越化学工业株式会社制造)1质量份,用混合机进行预混合。接着,用三辊机进行混炼直到固体原料达到5 μ m以下,用网孔10 μ m的过滤器(MSP-10-E10S,ADVANTEC公司制造)进行过滤。通过对得到的滤液进行真空脱泡处理,制

成液晶密封剂 (P5)。

[0476] 实施例 6

[0477] 将作为 (e) 成分的邻甲酚酚醛清漆环氧树脂 (EOCN-1020-75, 日本化药株式会社制造) 6 质量份加热溶解在经高纯度处理的环氧酯 (3000M, 共荣社化学株式会社制造) 6 质量份中, 制成均匀的溶液。向冷却后的该溶液中, 加入作为 (a) 成分的 9 质量份的化合物 A2、26 质量份的化合物 A5、26 质量份的化合物 A-6、作为 (c) 成分的发挥光自由基聚合引发剂作用的 1- 羟基环己基苯基甲酮 (Irgacure 184, 汽巴精化公司制造) 2 质量份、作为 (b) 成分的 1,3- 双 (肼基羰基乙基)-5- 异丙基乙内酰脲 (AJICURE VDH-J, 味之素精密技术株式会社制造) 10 质量份、作为 (d) 成分的球状二氧化硅 (admafine A-802, ADMATECH 株式会社制造) 14 质量份和作为 (g) 成分的 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷 (KBM403, 信越化学工业株式会社制造) 1 质量份, 用混合机进行预混合。接着, 用三辊机混炼直到固体原料达到 5 μ m 以下, 用网孔 10 μ m 的过滤器 (MSP-10-E10S, ADVANTEC 公司制造) 过滤该混炼物。通过对得到的滤液进行真空脱泡处理, 制成液晶密封剂 (P6)。

[0478] 实施例 7

[0479] 将作为 (a) 成分的 81 质量份的化合物 A2、作为 (b) 成分的 1,3- 双 (肼基羰基乙基)-5- 异丙基乙内酰脲 (AJICURE VDH-J, 味之素精密技术株式会社制造) 10 质量份、作为 (d) 成分的球状二氧化硅 (admafine A-802, ADMATECH 株式会社制造) 8 质量份和作为 (g) 成分的 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷 (KBM403, 信越化学工业株式会社制造) 1 质量份, 用混合机进行预混合。接着, 用三辊机混炼直到固体原料达到 5 μ m 以下, 用网孔 10 μ m 的过滤器 (MSP-10-E10S, ADVANTEC 公司制造) 过滤该混炼物。通过对得到的滤液进行真空脱泡处理, 制成液晶密封剂 (P7)。

[0480] 实施例 8

[0481] 将作为 (e) 成分的邻甲酚酚醛清漆环氧树脂 (EOCN-1020-75, 日本化药株式会社制造) 5 质量份加热溶解在 (f) 成分即经高纯度处理的双酚 A、EO 加成物二丙烯酸酯 (BISCOAT#V700, 大阪有机化学株式会社制造) 10 质量份中, 制成均匀的溶液。向冷却后的该溶液中, 加入作为 (a) 成分的 52 质量份的化合物 A7、作为 (c) 成分的发挥光自由基聚合引发剂作用的 1- 羟基环己基苯基甲酮 (Irgacure 184, 汽巴精化公司制造) 2 质量份、作为 (b) 成分的己二酸二酰肼 (ADH, 日本精细化学株式会社制造) 10 质量份、作为 (d) 成分的球状二氧化硅 (admafine A-802, ADMATECH 株式会社制造) 20 质量份和作为 (g) 成分的 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷 (KBM403, 信越化学工业株式会社制造) 1 质量份, 用混合机进行预混合。接着, 用三辊机进行混炼直到固体原料达到 5 μ m 以下, 然后用网孔 10 μ m 的过滤器 (MSP-10-E10S, ADVANTEC 公司制造) 过滤该混炼物。通过对得到的滤液进行真空脱泡处理, 制成液晶密封剂 (P8)。

[0482] 实施例 9

[0483] 作为 (a) 成分, 使用 52 质量份的化合物 A8 代替化合物 A1, 除此之外, 以与实施例 1 完全相同的操作, 制成液晶密封剂 (P9)。

[0484] 实施例 10

[0485] 作为 (a) 成分, 使用 52 质量份的化合物 A9 代替化合物 A1, 除此之外, 以与实施例 1 完全相同的操作, 制成液晶密封剂 (P10)。

[0486] 实施例 11

[0487] 作为 (a) 成分,使用 52 质量份的化合物 A10 代替化合物 A1,除此之外,以与实施例 1 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (P11)。

[0488] 实施例 12

[0489] 将作为 (e) 成分的邻甲酚酚醛清漆环氧树脂 (EOCN-1020-75,日本化药株式会社制造) 15 质量份加热溶解在经高纯度处理的双酚 A、EO 加成物二丙烯酸酯 (BISCOAT#V700,大阪有机化学株式会社制造) 22 质量份中,制成均匀的溶液,进而进行冷却。向冷却后的该溶液中,加入作为 (a) 成分的 20 质量份的化合物 A7、作为 (c) 成分的发挥光自由基引发剂作用的 1-羟基环己基苯基甲酮 (Irgacure 184,汽巴精化公司制造) 2 质量份、作为 (b) 成分的己二酸二酰肼 (ADH,日本精细化学株式会社制造) 15 质量份、作为 (d) 成分的球状二氧化硅 (admafine A-802,ADMATECH 株式会社制造) 25 质量份和作为 (g) 成分的 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷 (KBM403,信越化学工业株式会社制造) 1 质量份,用混合机进行预混合。接着,用三辊机进行混炼直到固体原料达到 $5\mu\text{m}$ 以下,用网孔 $10\mu\text{m}$ 的过滤器 (MSP-10-E10S,ADVANTEC 公司制造) 过滤该混炼物。通过对得到的滤液进行真空脱泡处理,制成液晶密封剂 (P12)。

[0490] 比较例 1

[0491] 作为 (a) 成分,使用 52 质量份的化合物 A5 代替化合物 A1,除此之外,以与实施例 1 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q1)。

[0492] 比较例 2

[0493] 作为 (a) 成分,使用 52 质量份的化合物 A6 代替化合物 A1,除此之外,以与实施例 1 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q2)。

[0494] 比较例 3

[0495] 作为 (a) 成分,使用 26 质量份的化合物 A5 和 26 质量份的化合物 A6 代替化合物 A1,除此之外,以与实施例 1 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q3)。

[0496] 比较例 4

[0497] 作为 (a) 成分,使用 62 质量份的环氧酯 3000M 代替实施例 1 中使用的化合物 A1 和环氧酯 3000M,除此之外,以与实施例 1 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q4)。

[0498] 比较例 5

[0499] 作为 (a) 成分,使用 52 质量份的按照下述合成法合成的化合物 C1 代替化合物 A7,除此之外,以与实施例 8 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q5)。

[0500] (化合物 C1 的合成)

[0501] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中,将双酚 A 型环氧树脂 (艾皮克隆 850CRP,大日本油墨化学工业株式会社制造) 175g、甲基丙烯酸 43g、作为催化剂的三乙醇胺 0.2g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.2g 混合,一边吹入干燥空气一边将混合物在 110°C 加热搅拌 5 小时,得到化合物 C1。将得到的该化合物 C1 用超纯水反复洗涤处理 12 次。对化合物 C1 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认是 50% 环氧基被进行甲基丙烯酰基改性的双酚 A 型环氧树脂。另外,对得到的化合物 C1 进行 FD-MS 分析的结果,数均分子量是 426。

[0502] 比较例 6

[0503] 作为 (a) 成分,使用 52 质量份的按照下述合成法合成的化合物 C2 代替 化合物 A7,除此之外,以与实施例 8 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q6)。

[0504] (化合物 C2 的合成)

[0505] 在具备搅拌机、气体导入管、温度计、冷凝管的 500ml 的四口烧瓶中,将双酚 A 型环氧树脂 (艾皮克隆 850CRP,大日本油墨化学工业株式会社制造) 175g、丙烯酸 37g、作为催化剂的三乙醇胺 0.2g、作为阻聚剂的氢醌单甲醚 0.2g 混合,一边吹入干燥空气一边将混合物在 110℃加热搅拌 12 小时,得到化合物 C2。将得到的该化合物 C2 用超纯水反复洗涤处理 12 次。对化合物 C2 进行 HPLC、NMR 分析,结果确认是 50%环氧基被进行丙烯酰基改性的双酚 A 型环氧树脂。另外,对得到的化合物 C2 进行 FD-MS 分析的结果,数均分子量是 412。

[0506] 比较例 7

[0507] 作为 (a) 成分,使用 26 质量份的所述化合物 C1、26 质量份的化合物 C2 代替化合物 A1,除此之外,以与实施例 1 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q7)。

[0508] 比较例 8

[0509] 使用 52 质量份的双酚 A 型环氧树脂的二丙烯酸酯即环氧酯 (3000A,共荣社化学株式会社制造) 代替实施例 8 中使用的化合物 A7,除此之外,以与实施例 8 完全相同的操作,制成液晶密封剂 (Q8)。

[0510] 将对于实施例 1 ~ 12、比较例 1 ~ 8 中得到的液晶密封剂的各评价结果总结表示于表 1、2。

[0511]

表 1

	液晶 密封胶	粘度稳定性		粘接强度						液晶显示面板的显示性					
				1.光/热固化			2.热固化			1.光/热固化			2.带有遮光区域		
		结果	评价	结果	评价	结果	结果	评价	结果	结果	评价	结果	结果	评价	结果
实施例 1	P1	115%	○	17MPa	○	15 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 2	P2	110%	○	18 MPa	○	16 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 3	P3	119%	○	16 MPa	○	14 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 4	P4	110%	○	16 MPa	○	13 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 5	P5	115%	○	15 MPa	○	12 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 6	P6	119%	○	16 MPa	○	12 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 7	P7	105%	○	17 MPa	○	15 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 8	P8	105%	○	27 MPa	○	25 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 9	P9	106%	○	28 MPa	○	26 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 10	P10	107%	○	26 MPa	○	24 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 11	P11	109%	○	26 MPa	○	23 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○
实施例 12	P12	108%	○	25 MPa	○	22 MPa	○	○	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○	没有发生显示不良	○

[0512]

表 2

	液晶密封剂	粘度稳定性		粘接强度				液晶显示面板的显示性					
				1.光/热固化		2.热固化		1.光/热固化		2.带有遮光区域		3.热固化	
		结果	评价	结果	评价	结果	评价						
比较例 1	Q1	185%	×	10MPa	○	5 MPa	×	发生 0.5mm 的不良	×	发生 1.0mm 的不良	×	发生 2.8mm 的不良	×
比较例 2	Q2	190%	×	12 MPa	○	5 MPa	×	发生 0.5mm 的不良	×	发生 1.0mm 的不良	×	发生 3.0mm 的不良	×
比较例 3	Q3	210%	×	12 MPa	○	5 MPa	×	发生 0.5mm 的不良	×	发生 1.2mm 的不良	×	发生 3.2mm 的不良	×
比较例 4	Q4	210%	×	5 MPa	×	2 MPa	×	没有发生显示不良	○	发生 2.0mm 的不良	×	发生 4.0mm 的不良	×
比较例 5	Q5	135%	×	10 MPa	○	4 MPa	×	发生 0.8mm 的不良	×	发生 1.0mm 的不良	×	发生 2.8mm 的不良	×
比较例 6	Q6	152%	×	12 MPa	○	4 MPa	×	发生 0.7mm 的不良	×	发生 1.5mm 的不良	×	发生 3.0mm 的不良	×
比较例 7	Q7	145%	×	12 MPa	○	6 MPa	×	发生 0.5mm 的不良	×	发生 1.2mm 的不良	×	发生 2.2mm 的不良	×
比较例 8	Q8	175%	×	7 MPa	×	2 MPa	×	没有发生显示不良	○	发生 2.0mm 的不良	×	发生 5.0mm 的不良	×

[0513] 如表 1、2 所示,应用本发明的液晶密封剂 P1 ~ P12 的液晶密封剂,就上述粘度稳定性、粘接强度和使用其的液晶显示面板的密封附近的显示性、遮光区域的密封附近的显

示性的各项目来看,评价结果确认是良好的。进而,即使仅通过热固化来使所述液晶密封剂固化的情况下,也可确认粘接强度高,并且液晶显示面板的显示性优异。

[0514] 与此相对,如比较例 1 ~ 6 所示,以尽管是兼具(甲基)丙烯酰基和环氧基的化合物但其数均分子量低于 500 的化合物作为原料的液晶密封剂,均为粘度稳定性低,并且在密封附近发生了液晶的显示不均,因而显示性低,确认均比各实施例差。另外,如比较例 4、8 所示,以与本发明的结构不同的甲基丙烯酸化环氧树脂作为原料的液晶密封剂,其粘度稳定性和粘接强度都很低,可确认是显著差的。

[0515] 工业上的可利用性

[0516] 本发明的液晶密封剂的粘度稳定性和固化性高,是良好的。因此,能够将密封图案线宽变细或者向点胶机等装置换装液晶密封剂的次数增多的可能性抑制得很低,因而可以提高成品率,可以在缩短固化时间的条件下制造液晶显示面板。并且,所述液晶密封剂,因为可以将对液晶的溶解度抑制得很低,因此还适于液晶滴下方式。

[0517] 本申请基于 2006 年 9 月 7 日申请的申请号 JP2006-243057、JP2006-243059 和 2006 年 12 月 26 日申请的申请号 JP2006-350198、JP2006-350317 主张优先权。这些申请的说明书记载的内容全部被引用于本申请说明书中。

专利名称(译)	液晶密封剂、使用其的液晶显示面板的制造方法、以及液晶显示面板		
公开(公告)号	CN101512421B	公开(公告)日	2011-05-11
申请号	CN200780033102.1	申请日	2007-09-06
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
[标]发明人	宫胁孝久 种市大树 成濑洋 市川真一郎 川崎登 高木正利		
发明人	宫胁孝久 种市大树 成濑洋 市川真一郎 川崎登 高木正利		
IPC分类号	G02F1/1339 C07D301/08 C07D303/26 C08F20/32		
CPC分类号	C07D303/26 C07D301/08 C08F220/32		
代理人(译)	钟晶		
审查员(译)	崔双魁		
优先权	2006350317 2006-12-26 JP 2006243059 2006-09-07 JP 2006350198 2006-12-26 JP 2006243057 2006-09-07 JP		
其他公开文献	CN101512421A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及能够应用于液晶显示面板的液晶密封剂。本发明的液晶密封剂包含：(a)分子内具有(甲基)丙烯酰基和缩水甘油基且数均分子量为500～2000的化合物，(b)热潜伏性固化剂，(c)自由基聚合引发剂和(d)填料。所述(a)成分是高分子量体，反应性高且具有潜伏固化性，因此兼具对液晶的溶解度低、固化性高和粘度稳定性高的特点。从而，如果使用所述液晶密封剂制造液晶显示面板，不仅可以保持高的生产率，而且基板与液晶密封剂的固化物的粘接强度高，可以将液晶污染性控制为很低，因此可以制造显示性高的良好的高品质液晶显示面板。

