



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08G 59/00 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년07월06일

(11) 등록번호

10-0736240

(24) 등록일자

2007년06월29일

(21) 출원번호 10-2006-7012763

(65) 공개번호

10-2006-0103537

(22) 출원일자 2006년06월26일

(43) 공개일자

2006년10월02일

심사청구일자 2006년06월26일

번역문 제출일자 2006년06월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/017482

(87) 국제공개번호

WO 2005/052021

국제출원일자 2004년11월25일

국제공개일자

2005년06월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00395683

2003년11월26일

일본(JP)

(73) 특허권자

미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 히가시심바시 1-5-2

샤프 가부시키키가이샤

일본 오사카후 오사카시 아베노꾸 나가이쵸 22방 22고

(72) 발명자

다케우치 후미토

일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 나이

미야와키 타카히사

일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 나이

이토우 켄지

일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 나이

야시로 켄이치

일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 나이

나가타 케이

일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 나이

이토우 소우타

일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이가가쿠가부시키키가이샤 나이

이케구치 타조

일본 오사까후 오사까시 아베노꾸 나가이게쵸 22방 22고 샤프가부시키
가이샤 나이

사사키 노부오
일본 오사까후 오사까시 아베노꾸 나가이게쵸 22방 22고 샤프가부시키
가이샤 나이

나카하라 마코토
일본 오사까후 오사까시 아베노꾸 나가이게쵸 22방 22고 샤프가부시키
가이샤 나이

(74) 대리인 특허법인 원전

(56) 선행기술조사문헌
JP05295087A JP2000154251A
JP06148656

심사관 : 백영란

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물 및 그 용도

(57) 요약

본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물은 (1) 에폭시 수지와, (2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머, (3) 잠재성 에폭시 경화제와, (4) 광 라디칼 중합 개시제와, (5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물을 포함하는 수지 조성물로서, 해당 성분 (5)이 이 수지 조성물 100중량부 중에 0.001~5.0중량부의 양으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명에 의하면, 특히 차광 에어리어에 대한 경화성이 우수한 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물을 제공하는 것이 가능하고, 또한 액정 적하 공법에 적용 가능하여, 차광 에어리어의 경화성이 우수하고, 동시에 접착 신뢰성, 특히 고온 고습 접착 신뢰성이 우수한 광 및 열병용 경화성의 액정 실링제 조성물도 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(1) 에폭시 수지와, (2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머와, (3) 잠재성 에폭시 경화제와, (4) 광 라디칼 중합 개시제와, (5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물을 포함하여 이루어지는 수지 조성물로서,

(5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물이 이 수지 조성물 100중량부 중에 0.001~5.0중량부의 양으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 성분 (1)~(5)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 성분 (1)이 1~60 중량부, 성분 (2)가 5~97.989 중량부, 성분 (3)이 1~25중량부, 성분 (4)가 0.01~5중량부, 성분 (5)가 0.001~5.0중량부의 양으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 성분 (5)가 머캅토카르복실산과 다가 알코올과의 반응에 의해 얻어진 머캅토에스테르류인 것을 특징으로 하는 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 또한, (6) 에폭시 수지와, 1분자내에 적어도 1개의 메타크릴로일기 또는 아크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어진 부분 에스테르화 에폭시 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 실링제 조성물.

청구항 6.

액정 적하 공법에 있어서, 제5항에 기재한 액정 실링제 조성물을 이용하여, 광경화를 실행한 후, 열경화를 행하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 패널의 제조 방법.

청구항 7.

제6항에 기재된 액정 표시 패널의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 액정 표시 패널.

명세서**기술분야**

본 발명은 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물 및 그 용도에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물, 이것으로부터 이루어지는 액정 실링제 조성물(특히 액정 적하 공법용 액정 실링제 조성물), 이것을 이용한 액정 표시 패널의 제조 방법, 및 액정 표시 패널에 관한 것이다.

배경기술

종래에는, 칩 저항이나 콘덴서 등의 전자 부품을 프린트 기판에 납땜할 때에, 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물을 접착제로서 사용하여 전자 부품을 프린트 기판에 가고정하는 방법이 알려져 있다. 이는 광경화형 접착제만으로 가고정할 경우의 결점, 즉 반응의 제어 가능 시간이 짧고, 위치 어긋남이 일어나기 쉽다고 하는 결점을 해소하기 위해, 수지 조성물에 광경화성 뿐만 아니라 열경화성도 부여하고, 광조사에 의해 증점시켜서 가고정의 위치 결정을 확실하게 하고, 가고정의 역할을 한 후, 열경화로 완전히 경화시켜서, 내열성이나 접착성을 향상시키려고 하는 것이다.

또한, 최근 휴대 전화를 비롯한 각종 기기의 표시 패널로서, 가볍고, 높은 정밀도와 미세한 특징을 가진 액정 표시 패널이 널리 사용되어 오고 있다. 이러한 액정 표시 패널의 제조 방법으로서, 에폭시 수지를 주체로 하는 열경화성의 실링제 조성물을 액정 표시용의 유리 기판에 도포하고, 프리큐어 처리를 행한 후, 대향 기판을 접합하여 가열 프레스링 접착하고, 액정 봉입용 셀을 형성한 후, 진공 중에서 액정을 주입하고, 주입 후에 액정 주입구를 봉하는 방법이 종래부터 널리 행하여져 왔다.

그러나, 상술한 액정 표시 패널의 제조 방법에서는 열경화시의 열변형에 기인하여 셀 갭의 편차가 생기기 쉽고, 또한 액정 주입 공정에 시간을 요하기 때문에, 제조 공정 시간을 단축하여 고도로 정밀하고 미세한 소형 액정 표시 패널이나 대형 액정 표시 패널의 생산성을 향상시키는 것이 곤란했다.

이들 문제점을 해결하는 방법으로서, 종래 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 광경화형의 아크릴계 액정 실링제, 광경화형의 에폭시계 액정 실링제, 노볼락형 에폭시 수지의 부분 아크릴화물 또는 부분 메타크릴화물을 주성분으로 하는 광경화와 열경화를 병용하는 액정 실링제 등을 사용하는 것이 제안되고 있다.

또한, 이들 중, 광 및 열병용 경화형 액정 실링제에 관련하여, 해당 실링제를 전극 패턴 및 배향막이 설치된 기관 상에 진공하에 도포하고, 아울러 해당 실링제가 도포된 기관, 또는 쌓이 되는 기관에 액정을 적하하고, 액정 적하 후에 대향 기관을 접합하고, 제 1단계로서 자외선 조사 등에 의해 광경화를 행하여 기관의 빠른 고정, 즉 셀 갭 형성을 행하고, 제 2단계로서 프레스 지그 프리에 의한 열경화에 의해 실링제를 완전히 경화시켜서 액정 표시 패널을 제조하는 방법이 제안되고 있다. 예를 들면 특허문헌 1에 액정 적하 공법의 수단으로서 개시되어 있지만, 배선부의 차광 에어리어 부분의 신뢰성에 관해 반드시 만족할 만한 것은 아니었다.

특허문헌 2에는 액정의 비 저항의 저하량, 액정의 상(相) 전이점의 변화량에 관하여 값을 규정한 광경화 성분과 열경화 성분과 광경화제를 함유하는 액정 적하 공법용 액정 실링제 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 해당 실링제 조성물의 광경화 후의 갭 형성 특성, 배선부의 차광 에어리어에 대한 경화성에 대해서는 기재되어 있지 않아, 얻어진 액정 표시 패널의 신뢰성이 반드시 충분하다고는 할 수 없었다.

또한, 액정 실링제 조성물에는 본래 고온 고습 하에 장시간 방치한 경우의 접착 신뢰성, 액정의 전기 광학 특성의 유지, 액정의 디스오리엔테이션(disorientation)을 일으키지 않는 등의 성능도 요구된다.

또한, 특허문헌 3에는 1분자 중에 2개 이상의 티올기를 갖는 폴리티올 화합물과, 1분자 중에 2개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 폴리엔 화합물과, 광중합 개시제로 이루어지는 광경화성의 액정 주입구 봉지제가 제안되고 있다. 그러나, 이 광경화성 수지 조성물은 액정 실링제 조성물로서 사용하기에는 접착성, 접착 신뢰성에 관하여 충분하다고는 할 수 없었다.

본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 특정 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물이면, 상기 문제를 해결할 수 있는 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

(특허문헌 1) 일본국 특개평9-5759호 공보

(특허문헌 2) 일본국 특개2001-133794호 공보

(특허문헌 3) 일본국 특허 제3048478호 공보

발명의 상세한 설명

(발명의 개시)

(발명이 해결하고자 하는 과제)

본 발명은 특히 차광 에어리어에 대한 경화성이 우수한 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

또한, 본 발명은 액정 적하 공법에 적합하게 적용할 수 있는 액정 실링제 조성물을 제공하는 것도 과제로 하고 있다. 구체적으로는, 제 1단계인 광경화에 의한 셀 갭 형성 후의 셀 갭 안정성이 우수하고, 제 2단계인 열경화 공정시에 액정에 대한 오염을 억제할 수 있으며, 액정의 디스오리엔테이션을 일으키지 않아, 액정의 전기적 특성을 유지하고, 동시에 접착 신뢰성, 특히 고온 고습 접착 신뢰성이 우수한 1액형의 광 및 열병용 경화성의 액정 실링제 조성물을 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

또한, 본 발명은 상기 액정 실링제 조성물을 이용한 액정 적하 공법에 의한 액정 표시 패널의 제조 방법 및 액정 표시 패널을 제공하는 것도 과제로 하고 있다.

(과제를 해결하기 위한 수단)

본 발명에 따른 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물은 (1) 에폭시 수지와, (2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머와, (3) 잠재성 에폭시 경화제와, (4) 광 라디칼 중합 개시제와, (5) 1분자 내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물을 포함하여 이루어지는 수지 조성물로, (5) 1분자 내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물이 이 수지 조성물 100 중량부 중에 0.001~5.0 중량부의 양으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

또한, 본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 있어서는, 상기 성분 (1)~(5)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 성분(1)은 1~60중량부, 성분(2)는 5~97.989 중량부, 성분(3)은 1~25중량부, 성분(4)는 0.01~5중량부, 성분 (5)는 0.001~5.0중량부의 양으로 포함되어 있는 것이 바람직하다.

또한, 상기 성분(5)는 머캅토카르복실산과 다가 알코올과의 반응에 의해 얻어지는 머캅토에스테르류인 것이 바람직하다.

본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물은 또한, (6) 에폭시 수지와, 1분자 내에 적어도 1개의 메타크릴로일기 또는 아크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어지는 부분 에스테르화 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에 따른 액정 실링제 조성물은, 상기 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명의 액정 실링제 조성물은 상기 (1)~(6)성분에 더하여, (7) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머, 및 이들과 공중합 가능한 모노머를 공중합 시켜서 얻어지는, 환구법에 의한 연화점 온도가 50~120℃인 열가소성 폴리머를 포함해도 좋다. 또한, 본 명세서 중, 연화점 온도란 JISK2207에 준거하여 환구법에 의해 측정된 것을 말한다.

또한, 본 발명에 따른 액정 표시 패널의 제조 방법은 액정 적하 공법에 있어서, 상기 액정 실링제 조성물을 이용하여 광경화를 행한 후, 열경화를 행하는 것을 특징으로 하고 있다.

또한, 본 발명의 액정 표시 패널은 상기 액정 표시 패널의 제조 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하고 있다.

(발명의 효과)

본 발명에 따르면, 특히 차광 에어리어에 대한 경화성이 우수한 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물을 제공하는 것이 가능하고, 또한 액정 적하 공법에 적용 가능하며, 특히 제 1단계의 광경화 후의 경화물 특성이 우수하고, 셀 갭 형성 후의 셀 갭이 안정적이며, 제 2단계의 열경화 공정시에 액정으로의 오염이 억제되고, 게다가 차광 에어리어의 경화성이 우수하며, 동시에 접착 신뢰성, 특히 고온 고습 접착 신뢰성이 우수한 광 및 열병용 경화성의 액정 실링제 조성물도 제공할 수 있다.

또한, 본 발명에 따르면, 해당 액정 실링제 조성물을 이용하여, 표시 특성, 특히 배선부의 차광 에어리어에 관한 액정 표시 특성이 우수한 액정 표시 패널을 제공할 수 있다.

실시예

(발명을 실시하기 위한 최선의 형태)

이하, 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물 및 이것으로 이루어지는 액정 실링제 조성물에 관하여 상세하게 설명한다.

<1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물>

본 발명에 따른 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물은 (1) 에폭시 수지와, (2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머와, (3) 잠재성 에폭시 경화제와, (4) 광 라디칼 중합 개시제와, (5) 1분자 내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물을 포함하여 이루어지는 수지 조성물로서, (5) 1분자 내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물을 특정량으로 함유하고, 더욱 바람직하게는 (6) 에폭시 수지와, 1분자 내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개 이상의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어지는 부분 에스테르화 에폭시 수지를 포함하는 것이다.

우선, 이들의 각 성분에 대하여 구체적으로 설명한다.

(1) 에폭시 수지

본 발명에 사용 가능한 에폭시 수지의 구체적인 예로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜류, 디메틸올프로판, 트리메틸올프로판, 스피로글리콜, 글리세린 등으로 대표되는 다가 알코올류와 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 지방족 다가 글리시딜에테르 화합물, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 F, 비스페놀 AD 등으로 대표되는 방향족 디올류 및 그들을 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 알킬렌글리콜 변성한 디올류와, 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 방향족 다가 글리시딜에테르 화합물;

아디핀산, 이타콘산 등으로 대표되는 지방족 디카르복실산과, 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 지방족 다가 글리시딜에스테르 화합물; 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등으로 대표되는 방향족 디카르복실산과, 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 방향족 다가 글리시딜에스테르 화합물; 히드록시디카르복실산 화합물과 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 지방족 다가 글리시딜에테르에스테르 화합물, 방향족 다가 글리시딜에테르에스테르 화합물, 또는 지환식 다가 글리시딜에테르 화합물; 폴리에틸렌디아민 등으로 대표되는 지방족 디아민과 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 지방족 다가 글리시딜아민 화합물; 디아미노디페닐메탄, 아닐린, 메타자일틸렌디아민 등으로 대표되는 방향족 디아민과, 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 방향족 다가 글리시딜아민 화합물; 히단토인 및 그 유도체와 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 히단토인형 다가 글리시딜 화합물; 페놀 또는 크레졸과 포름알데히드로부터 유도된 노볼락 수지, 폴리알케닐페놀이나 그 코폴리머 등으로 대표되는 폴리페놀류와, 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 노볼락형 다가 글리시딜에테르 화합물; 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 폴리이소프렌 등의 에폭시화 디엔 중합체; 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸-3,4-에폭시-6-메틸시클로헥산카보네이트; 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르; 우레탄 변성 에폭시 수지; 폴리술퍼드 변성 에폭시 수지; 고무 변성 에폭시 수지(CTBN, ATBN 등에 의한 변성); 폴리알킬렌글리콜형 에폭시 수지; 에테르엘라스토머 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지; 실리콘 고무 변성 에폭시 수지; 아크릴 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

이들은 1종 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 이용해도 좋다.

(1) 에폭시 수지는 성분 (1) 및 후술하는 성분 (2)~(5)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 통상 1~60 중량부, 바람직하게는 10~64 중량부의 양으로 포함되도록 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 이용된다.

(2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머

본 발명에 사용 가능한 (2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머로서는 이하의 것이 예시된다.

트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 디아크릴레이트 및/또는 디메타크릴레이트; 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트, 또는 그 올리고머; 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 및/또는 트리메타크릴레이트, 또는 그 올리고머; 디펜타에리스리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 카프로락톤 변성 트리스(아크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 카프로락톤 변성 트리스(메타크릴옥시에틸)이소시아누레이트; 알킬 변성 디펜타에리스리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 이용해도 좋다.

(2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머는 성분 (1) (2) 및 후술하는 성분 (3) ~ (5)의 총중량을 100 중량부로 했을 때, 통상 5~97.989 중량부, 바람직하게는 10~84.945 중량부의 양으로 포함되도록 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 이용된다.

(3) 잠재성 에폭시 경화제

(3) 잠재성 에폭시 경화제로서는 공지된 것을 사용할 수 있는데, 1액형으로 점도 안정성이 양호한 배합물을 부여할 수 있다는 점에서는 유기산 디히드라이드 화합물, 이미다졸 및 그 유도체, 디시안디아미드, 방향족 아민 등의 아민계 잠재성 경화제를 바람직하게 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용해도, 조합하여 사용해도 좋다.

이러한 아민계 잠재성 경화제를 사용하면, 아민계 잠재성 경화제가 갖는 활성 수소의 상기 성분 (2)의 분자 내의 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기로의 열에 의한 구핵 부가 특성이 양호하게 되기 때문에, 차광 에어리어에 대한 열경화성이 향상하여 바람직하다.

이들 중에서는 아민계 잠재성 경화제이며, 동시에 그 용점 또는 환구법에 의한 연화점 온도가 100℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 아민계 잠재성 경화제의 용점 또는 환구법에 의한 연화점 온도가 100℃ 이상이면, 실온에서의 점도 안정성을 양호하게 유지할 수 있어, 스크린 인쇄나 디스펜서 도포에 의해 장시간 사용하는 것이 가능하게 된다.

아민계 잠재성 경화제이며, 동시에 그 용점 또는 환구법에 의한 연화점 온도가 100℃ 이상인 잠재성 에폭시 경화제의 구체적인 예로서는, 예를 들면 디시안디아미드(용점 209℃) 등의 디시안디아미드류; 아디핀산 디히드라이드(용점 181℃), 1,3-비스(히드라이노카르보노에틸)-5-이소프로필히단토인(용점 120℃) 등의 유기산 디히드라이드; 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸트리아진(용점 215~225℃), 2-페닐이미다졸(용점 137~147℃) 등의 이미다졸 유도체 등을 바람직하게 들 수 있다.

(3) 잠재성 에폭시 경화제는 성분 (1)~(3) 및 후술하는 성분 (4) (5)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 통상 1~25중량부, 바람직하게는 5~20중량부의 양으로 포함되도록 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 이용된다.

(4) 광 라디칼 중합 개시제

본 발명에 사용 가능한 (4) 광 라디칼 중합 개시제로서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 재료를 사용하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 벤조인계 화합물, 아세토펜류, 벤조페논류, 티옥산톤류, 안트라퀴논류, α-아실옥심에스테르류, 페닐글리옥시레이트류, 벤질류, 아조계 화합물, 디페닐술피드계 화합물, 아실포스핀옥시드계 화합물, 유기 색소계 화합물, 철-프탈로시아닌계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.

(4) 광 라디칼 중합 개시제는 성분 (1)~(4) 및 후술하는 성분 (5)의 총중량을 100 중량부로 했을 때, 통상 0.01~5중량부, 바람직하게는 0.05~3중량부의 양으로 포함되도록 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 사용된다.

(5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물

본 발명에 사용 가능한 (5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물로서는 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물이면 좋고, 특별히 한정되지 않지만, 머캅토카르복실산과 다가 알코올과의 반응에서 얻어진 에스테르계 티올 화합물인 머캅토에스테르류, 지방족 폴리티올류, 방향족 폴리티올류, 티올 변성 반응성 실리온 오일류 등을 들 수 있다.

머캅토에스테르류를 얻기 위하여, 바람직하게 사용되는 머캅토카르복실산으로서 티오글리콜산, α-머캅토프로피온산, β-머캅토프로피온산 등을 들 수 있고, 다가 알코올로서는 에탄디올, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 디트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 소르비톨 등을 들 수 있다.

상기 머캅토 카르복실산과 다가 알코올을 에스테르 반응시켜서 얻어지는 머캅토에스테르류로서는, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 2-에틸헥실-3-머캅토프로피오네이트 등을 들 수 있다.

지방족 폴리티올류로서는 데칸티올, 에탄디티올, 프로판디티올, 헥사메틸렌디티올, 데카메틸렌디티올, 디글리콜디머캡탄, 트리글리콜디머캡탄, 테트라글리콜디머캡탄, 티오디글리콜디머캡탄, 티오텐트리글리콜디머캡탄, 티오텐테트라글리콜디머캡탄 외에, 1,4-디티안환 함유 폴리티올 화합물 등의 환상 술피드 화합물이나, 에피술피드 수지와 아민 등의 활성 수소 화합물의 부가 반응에 의해 얻어지는 에피술피드 수지 변성 폴리티올 등을 들 수 있다.

또한, 방향족 폴리티올로서는 톨릴렌-2,4-디티올, 자일렌디티올 등을 들 수 있다.

티올 변성 반응성 실리콘 오일류로서는 머캡토 변성 디메틸실록산, 머캡토 변성 디페닐실록산 등을 들 수 있다.

이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 좋다.

이들 중에서는 머캡토카르복실산과 다가 알코올과의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 머캡토에스테르류가 바람직하다.

(5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물은 본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물 100중량부 중에 통상 0.001~5.0중량부, 바람직하게는 0.005~3.0 중량부의 양으로 포함되어 있다.

또한 (5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물은 성분 (1)~(5)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 통상 0.001~5중량부, 바람직하게는 0.005~3.0중량부의 양으로 포함되도록 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 이용되는 것이 바람직하다.

(6) 에폭시 수지와, 1분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어지는 부분 에스테르화 에폭시 수지

본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라서 (6) 에폭시 수지와, 1분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어지는 부분 에스테르화 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

에스테르화하는 에폭시 수지는 특별히 한정되지 않고, 상기 성분 (1)로서 기재된 에폭시 수지를 사용하는 것이 가능하다. 이들 에폭시 수지를 사용하여 에폭시기 1당량에 대하여, 0.2~0.9당량, 바람직하게는 0.4~0.9당량의 분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 염기성 촉매 하에서 반응시킴으로써 (6) 부분 에스테르화 에폭시 수지를 얻을 수 있다.

분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물의 구체적인 예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸숙신산, 2-메타크릴로일옥시에틸히드로프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸말레인산, 2-메타크릴로일옥시프로필프탈산, 2-메타크릴로일옥시프로필숙신산, 2-메타크릴로일옥시프로필말레인산, 2-아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-아크릴로일옥시에틸프탈산, 2-아크릴로일옥시에틸히드로프탈산, 2-아크릴로일옥시에틸말레인산, 2-아크릴로일옥시프로필프탈산, 2-아크릴로일옥시프로필숙신산, 2-아크릴로일옥시프로필말레인산 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 조합시켜서 이용해도 좋다.

(6) 부분 에스테르화 에폭시 수지는 (6) 부분 에스테르화 에폭시 수지 100중량부에 대하여, 상기 (1) 에폭시 수지와, (2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머와의 합계량이 통상 160~800중량부, 바람직하게는 200~500중량부가 되는 양으로, 본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 이용할 수 있다.

그 밖의 성분

또한, 본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에는 그 용도에 따라서, 후술하는 바와 같이 (7) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 및 이들과 공중합 가능한 모노머를 공중합시켜서 얻어지는 열가소성 폴리머, (8) 충전제, (9) 그 밖의 첨가제 등을 적절히 사용할 수 있다.

<액정 실링제 조성물>

(1-1) 에폭시 수지

본 발명의 액정 실링제 조성물은 상기 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물로 이루어지고, 상기 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물을 그대로 액정 실링제 조성물로서 사용해도 좋고, 상기 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물에 또 다른 성분을 가하여 액정 실링제 조성물을 얻어도 좋다.

본 발명의 액정 실링제 조성물에 사용 가능한 (1-1) 에폭시 수지로서는 상기 (1) 에폭시 수지를 사용할 수 있지만, 그 중에서도 환구법에 의한 연화점 온도가 40℃ 이상의 고품 에폭시 수지가 바람직하다. 해당 고품 에폭시 수지로서는 그 연화점 온도가 40℃ 이상으로 상온에서 고체이면 좋고, 에폭시 수지의 종류는 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서 중, 연화점 온도란 JISK2207에 준거하여 환구법에 의해 측정된 것을 말한다.

해당 고품 에폭시 수지의 환구법에 의한 연화점 온도가 40℃ 이상이면, 얻어지는 액정 실링제 조성물의 광경화 후의 경화체의 유리 전이 온도 및 열경화 후의 경화체의 겔 분율이 높아질 뿐만아니라, 광 및 열병용 경화 후의 경화체의 유리 전이 온도도 높아지기 때문에 바람직하다.

또한, 고품 에폭시 수지의 수평균 분자량은 500~2000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 이 범위에 있으면, 해당 고품 에폭시 수지의 액정에 대한 용해성, 확산성이 낮아, 얻어지는 액정 표시 패널의 표시 특성이 양호하며, 또한 후술하는 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머에 대한 상용성이 양호하여 바람직하다. 해당 고품 에폭시 수지의 수평균 분자량은, 예를 들면, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 폴리스티렌을 표준으로 하여 측정 가능하다. 해당 고품 에폭시 수지로서는 분자 증류법 등에 의해 고순도화를 행한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 환구법에 의한 연화점 온도가 40℃ 이상인 고품 에폭시 수지의 구체예로서는, 예를 들면, 비스페놀 A, 비스페놀 S, 비스페놀 F, 비스페놀AD 등으로 대표되는 방향족 디올류 및 그들을 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 알킬렌글리콜 변성한 디올류와, 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 방향족 다가 글리시딜에테르 화합물; 페놀 또는 크레졸과 포름알데히드로부터 유도된 노볼락 수지, 폴리알케닐페놀이나 그 코폴리머 등으로 대표되는 폴리페놀류와, 에피클로로히드린과의 반응에서 얻어진 노볼락형 다가 글리시딜에테르 화합물; 자일렌페놀 수지의 글리시딜에테르 화합물류 등으로, 환구법에 의한 연화점이 40℃ 이상인 것을 구체적인 예로서 들 수 있다.

보다 구체적으로는, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 트리페놀메탄형 에폭시 수지, 트리페놀에탄형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지의 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 수지 또는 그 혼합물로서, 환구법에 의한 연화점이 40℃ 이상인 것이면 적합하게 사용 가능하다.

(1-1) 에폭시 수지는 성분 (1-1) 및 후술하는 성분 (2-1)~(5-1)의 총중량을 100 중량부로 했을 때에, 통상 1~60중량부의 양으로 포함되도록 액정 실링제 조성물에 이용된다.

또한, 바람직한 형태로는 (1-1) 에폭시 수지는 액정 실링제 조성물 100중량부 중에, 바람직하게는 5~40중량부, 보다 바람직하게는 10~30중량부의 양으로 함유되도록 사용된다. 에폭시 수지의 함유량이 이 범위내이면, 액정 실링제 조성물의 광경화 후의 경화체의 유리 전이 온도 및 열경화 후의 경화체의 겔 분율이 높아질 뿐만아니라, 광 및 열병용 경화 후의 경화체의 유리 전이 온도(Tg)도 높아져서 바람직하다.

또한, 해당 (1-1) 에폭시 수지는 후술하는 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머 100중량부에 대하여, 20~200중량부, 바람직하게는 50~150중량부의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 성분 (2-1)에 대한 성분 (1-1)의 비율이 이 범위내이면, 광경화 후, 및 광 및 열경화 후의 경화체의 Tg가 높아지는 경향이 있어 바람직하다.

(2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머

본 발명의 액정 실링제 조성물에 사용 가능한 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머로서는 상기 (2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머를 사용할 수 있지만, 그 중에서도 수평균 분자량이 250~2000의 범위에 있고, 동시에 Fedors의 이론 용해도 파라미터(sp 값)가 10.0~13.0 (cal/cm³)^{1/2}의 범위에 있는 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 이 범위에 있으면, (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머의 액정에 대한 용해성, 확산성이 낮아, 얻어지는 액정

표시 패널의 표시 특성이 양호하며, 또한 상기 성분 (1-1)의 바람직한 형태인 고휘도 에폭시 수지에 대한 상용성이 양호하다. (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머의 수평균 분자량은, 예를 들면, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 폴리스티렌을 표준으로 하여 측정 가능하다.

용해도 파라미터(sp값)의 산출 방법에는 여러 가지 수법이나 계산 방법이 존재하지만, 본 명세서에 있어서 이용되는 이론 용해도 파라미터는 Fedors가 고안한 계산법에 기초한 것이다(일본접착학회지, vol. 22, no. 10 (1986) (53) (566) 등 참조). 이 계산법에서는 밀도의 값을 필요로 하지 않기 때문에, 용해도 파라미터를 용이하게 산출할 수 있다. 상기 Fedors의 이론 용해도 파라미터(sp값)는 이하의 식에서 산출되는 것이다.

$$(\Sigma\Delta e_l/\Sigma\Delta v_l)^{1/2}$$

단, $\Sigma\Delta e_l = (\Delta H - RT)$, $\Sigma\Delta v_l$: 몰 용량의 합

용해도 파라미터(sp값)가 상기 범위내에 있으면, (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머의 액정에 대한 용해성이 작고, 액정에 대한 오염이 억제되어 얻어진 액정 표시 패널의 표시 특성이 양호하게 되어 바람직하다.

또한, 용해도 파라미터가 상기 범위내에 있으면, 가열 처리시에 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머의 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기에 대한 후술하는 (3-1) 잠재성 에폭시 경화제나 (5-1) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물의 활성 수소에 의한 구핵 부가 반응성, 즉 가열에 의한 경화 반응성이 양호하게 되어, 배선부의 차광 에어리어에 대한 경화성이 한층 향상하기 때문에 바람직하다.

본 발명에서는 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머로서, 성분 (2)로서 상술한 것을 몇 종류 조합하여 조성물로서 사용하는 것도 가능하다. 이 경우에는 이들 조성물 전체로서의 이론 용해도 파라미터(sp값)는 혼합되는 각 아크릴산 에스테르 모노머, 메타크릴산 에스테르 모노머, 혹은 이들의 올리고머의 몰 분량의 총 합계에 기초하여 산출할 수 있다.

또, (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머로서, 상기 조성물을 사용하는 경우에도 해당 조성물 전체의 이론 용해도 파라미터가 $10.0\sim 13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

수평균 분자량이 250~2000의 범위내에 있고, 동시에 Fedors의 이론 용해도 파라미터(sp값)가 $10.0\sim 13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 의 범위내에 있는 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들 올리고머의 구체예로서는, 예를 들면, 펜타에리스리톨 트리알킬레이트(수평균 분자량: 298, sp값: 11.1), 펜타에리스리톨 테트라알킬레이트(수평균 분자량: 352, sp값: 12.1) 등을 들 수 있다.

(2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머는 성분 (1-1) (2-1) 및 후술하는 성분 (3-1)~(5-1)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 통상 5~97.989 중량부의 양으로 포함되도록 액정 실링제 조성물에 사용된다.

또한, 바람직한 형태로는 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머는 액정 실링제 조성물 100중량부 중에 바람직하게는 10~50 중량부, 보다 바람직하게는 20~40 중량부의 양으로 포함되도록 이용된다.

또한, 상기 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머는 수세법 등에 의해, 고순도화를 행한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

(3-1) 잠재성 에폭시 경화제

본 발명의 액정 실링제 조성물에 사용 가능한 (3-1) 잠재성 에폭시 경화제로서는 상기 (3) 잠재성 에폭시 경화제를 사용할 수 있다.

그 경우, (3-1) 잠재성 에폭시 경화제는 성분 (1-1)~(3-1) 및 후술하는 성분 (4-1) (5-1)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 통상 1~25중량부의 양으로 포함되도록 액정 실링제 조성물에 사용된다.

또한, 바람직한 형태로는 (3-1) 잠재성 에폭시 경화제는 액정 실링제 조성물 100중량부 중에 바람직하게는 1~25중량부, 보다 바람직하게는 5~15중량부의 양으로 함유되도록 사용된다. 이 범위내의 양으로 (3-1) 잠재성 에폭시 경화제가 포함되어 있으면, 얻어지는 액정 표시 패널의 접착 신뢰성이 발현되고, 또한 액정 실링제 조성물의 점도 안정성도 유지할 수 있다.

또한, 본 발명에 사용되는 (3-1) 잠재성 에폭시 경화제는 수세법, 재결정법 등에 의해, 고순도화 처리를 행한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

(4-1) 광 라디칼 중합 개시제

본 발명의 액정 실링제 조성물에 사용 가능한 (4-1) 광 라디칼 중합 개시제로서는 상기 (4) 광 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다.

그 경우, (4-1) 광 라디칼 중합 개시제는 성분 (1-1)~(4-1) 및 후술하는 성분 (5-1)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 통상 0.01~5중량부의 양으로 포함되도록 액정 실링제 조성물에 사용된다.

또한, 바람직한 형태로는 (4-1) 광 라디칼 중합 개시제는 액정 실링제 조성물 100중량부 중에 바람직하게는 0.01~5중량부, 보다 바람직하게는 0.1~3중량부의 양으로 포함되도록 이용된다. 0.01중량부 이상의 양으로 함으로써 광조사에 의한 경화성을 부여하고, 5중량부 이하로 함으로써 액정 실링제 조성물의 도포 안정성이 양호하여, 광경화시에 균질한 경화체를 얻을 수 있다.

(5-1) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물

본 발명의 액정 실링제 조성물에 사용 가능한 (5-1) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물로서는 상기 (5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물을 사용할 수 있는데, 그 중에서도 수평균 분자량이 300~2000의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위이면, 액정에 대한 용해성, 확산성이 낮아, 얻어지는 액정 표시 패널의 표시 특성이 양호하다. (5-1) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물의 수평균 분자량은, 예를 들면, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 폴리스티렌을 표준으로 하여 측정 가능하다.

(5-1) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물은 성분 (1-1)~(5-1)의 총중량을 100중량부로 했을 때, 통상 0.001~5.0중량부의 양으로 포함되도록 액정 실링제 조성물에 이용된다.

또한, 바람직한 형태로는 성분 (5-1)은 액정 실링제 조성물 100중량부 중에 바람직하게는 0.01~5.0중량부, 보다 바람직하게는 0.05~3.0중량부의 양으로 함유된다. 성분 (5-1)의 함유량이 상기 범위내이면, 배선부의 차광 에어리어에 대한 경화성이 충분함과 동시에, 성분 (1-1)의 에폭시 수지와와의 사이에서 바람직하지 않은 반응이 생기는 일이 없어, 점도 안정성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.

(6-1) 에폭시 수지와, 1분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어지는 부분 에스테르화 에폭시 수지

본 발명의 액정 실링제 조성물에는 상기 성분 (1-1)~(5-1)에 더하여 필요에 따라서, (6-1) 에폭시 수지와, 1분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어지는 부분 에스테르화 에폭시 수지를 사용할 수 있다.

본 발명의 액정 실링제 조성물에 사용 가능한 (6-1) 부분 에스테르화 에폭시 수지로서는 상기 (6) 부분 에스테르화 에폭시 수지를 들 수 있다.

상기 (6) 부분 에스테르화 에폭시 수지는 수지 골격 내에 에폭시기와 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 같이 가지고 있으므로, 액정 실링제 조성물 중의 (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머, 및 (1-1) 에폭시 수지와와의 상용성을 향상시킬 수 있고, 이것에 의해 광경화 후의 경화체의 유리 전이 온도(T_g)를 상승시키며, 동시에 접착 신뢰성을 발현시키게 하는 것이 가능하게 된다.

또한, 상기 (6) 부분 에스테르화 에폭시 수지 중에서도, 1분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물로서, 메타크릴산, 2-메타크릴로일옥시에틸프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸숙신산, 2-메타크릴로일옥시에틸히드로프탈산, 2-메타크릴로일옥시에틸말레인산, 2-메타크릴로일옥시프로필프탈산, 2-메타크릴로일옥시프로필숙신산, 2-메타크릴로일옥시프로필말레인산을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

이들과 같이 분자내에 적어도 1개의 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 에폭시 수지와 반응시켜서 얻어진 부분 에스테르화 에폭시 수지를 액정 실링제 조성물에 사용했을 경우, 광경화 후의 경화체의 유리 전이 온도(Tg)가 높아지는 경향이 있어, 유리 기관의 어긋남이 억제되므로 보다 바람직하다.

(6-1) 부분 에스테르화 에폭시 수지를 본 발명에 따른 액정 실링제 조성물에 사용하는 경우에는 액정 실링제 조성물 100 중량부 중에 바람직하게는 5~30중량부, 보다 바람직하게는 10~20중량부의 양으로 함유되는 것이 바람직하다.

또한, 해당 (6-1) 부분 에스테르화 에폭시 수지는 (6-1) 부분 에스테르화 에폭시 수지 100중량부에 대하여, (1-1) 에폭시 수지와, (2-1) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머와의 합계량이 160~800중량부, 바람직하게는 200~500중량부가 되도록 액정 실링제 조성물 중에 포함되는 것이 바람직하다.

(6-1) 부분 에스테르화 에폭시 수지가 성분 (1-1)과 (2-1)과의 관계에서, 이 범위내의 양으로 포함되어 있으면, 광경화 후의 경화체의 유리 전이 온도(Tg)가 높고, 동시에 열경화 후의 경화체의 겔 분율도 높아지는 경향이 있다.

또한, (6-1) 부분 에스테르화 에폭시 수지는 수세법 등에 의해, 고순도화 처리를 행한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

(7) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 및 이들과 공중합 가능한 모노머를 공중합시켜서 얻어지는 연화점 온도가 50~120℃인 열가소성 폴리머

본 발명의 액정 실링제 조성물에는 상기 성분 (1-1)~(5-1)에 더하여, 성분 (6-1)과 함께 혹은 단독으로 (7) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 및 이들과 공중합 가능한 모노머를 공중합시켜서 얻어지는 열가소성 폴리머를 사용해도 좋다.

그 연화점 온도는 50~120℃의 범위에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60~80℃이다. 해당 열가소성 폴리머의 연화점 온도가 이 범위에 있으면 이하의 점에서 유리하다. 즉, 얻어지는 액정 실링제 조성물을 가열했을 때에 이 열가소성 폴리머가 용융하고, 이 액정 실링제 조성물 중에 포함되는 성분, 예를 들면 상기 (1-1) 에폭시 수지, 및 상기 (2-1)의 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머와 상용한다. 그리고, 상용한 열가소성 폴리머가 팽윤함으로써, 액정 실링제 조성물의 가열에 의한 경화 전의 점도 저하를 억제할 수 있다. 그리고, 액정으로의 액정 실링제 조성물 성분의 배어나움, 액정으로의 성분 확산을 억제하는 것이 가능하게 된다.

상기 (7) 열가소성 폴리머는 바람직하게는 입자 형상을 갖고 있고, 비가교형, 가교형 어느 것이어도 좋고, 또한 가교형의 코어층과 비가교형의 쉘층으로 이루어지는 코어 쉘 구조를 갖는 복합형이어도 좋다.

또한, 이 (7) 열가소성 폴리머는 액정 실링제 조성물 중에서 양호한 분산성을 확보하는 점에서는 평균 입경이 통상 0.05~5 μm 이며, 바람직하게는 0.07~3 μm 의 범위이다. 또한, 본 명세서 중, 평균 입경이란 콜터 카운터법에 의한 질량 기준의 입도 분포로부터 구한 모드 지름을 의미한다.

이러한 (7) 열가소성 폴리머로서는 이미 공지된 것을 임의로 선정하여 사용하는 것이 가능하지만, 구체적으로는 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머를 통상 30~99.9중량%, 바람직하게는 50~99.9중량%, 보다 바람직하게는 60~80중량%의 양으로, 이들과 공중합 가능한 모노머를 통상 0.1~70중량%, 바람직하게는 0.1~50중량%, 보다 바람직하게는 20~40중량%의 양으로 공중합시켜서 폴리머 입자를 포함하는 에멀전의 형태로 얻을 수 있다.

상기 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머로서는 구체적으로는, 예를 들면, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, 헥사데실아크릴레이트, 옥타데실아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 클리시달아크릴레이트 등의 단관능 아크릴산 에스테르 모노머;

메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, 헥사데실메타크릴레이트, 옥타데실메타크릴레이트, 부톡시에틸메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등의 단관능 메타크릴산 에스테르 모노머를 들 수 있다. 이들 중에서는 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트가 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도, 조합하여 사용해도 좋다.

상기 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머와 공중합 가능한 모노머로서는 구체적으로는, 예를 들면, 아크릴아미드류; 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 등의 산 모노머; 스티렌, 스티렌 유도체 등의 방향족 비닐 화합물; 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 이소프렌, 1,3-헥사디엔, 클로로프렌 등의 공역 디엔류; 디비닐벤젠, 디아크릴레이트류 등의 다관능 모노머 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도, 조합하여 사용해도 좋다.

이들 중, 상기 (7) 열가소성 폴리머가 비가교형인 경우에는 상기 아크릴아미드류, 상기 산모노머 및 상기 방향족 비닐 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 모노머를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 (7) 열가소성 폴리머가 가교형 및 복합형인 경우에는 이들 중 상기 공역 디엔류 또는 상기 다관능 모노머 중 어느 하나를 필수로 하고, 아울러 필요에 따라서, 상기 아크릴아미드류, 상기 산모노머 및 상기 방향족 비닐 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 모노머를 사용할 수 있다.

이 (7) 열가소성 폴리머는 비가교형, 가교형 어느 것이어도 좋고, 또한 가교형의 코어층과 비가교형의 셸층으로 이루어지는 코어 셸 구조를 갖는 복합형이어도 좋으나, 이들 중에서는 복합형의 코어 셸 구조를 갖는 대략 구상 입자인 것이 바람직하다.

해당 코어 셸 구조를 형성하는 코어층은 상기 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 및 이들과 공중합 가능한 모노머를 공중합시켜서 얻어지는 엘라스토머로 이루어진다.

즉, 상기 코어층은 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머를 통상 30 ~ 99.9 중량%의 양으로, 그것과 공중합 가능한 모노머를 통상 0.1 ~ 70 중량%의 양으로 공중합시켜서 얻어진 엘라스토머로 이루어지는 것이 바람직하다.

상기 코어층에 사용되는 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머와 공중합 가능한 모노머로서는 상기 공역 디엔류 또는 상기 다관능 모노머 중 어느 하나를 필수로 하고, 아울러 필요에 따라서, 상기 아크릴아미드류, 상기 산모노머 및 상기 방향족 비닐 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 모노머를 사용할 수 있다.

또한, 이 경우 상기 셸층은 전술한 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 및 이들과 공중합 가능한 모노머를 공중합시켜서 이루어지고, 해당 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머와 공중합 가능한 모노머로서는 상기 아크릴아미드류, 상기 산모노머 및 상기 방향족 비닐 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 모노머를 사용하는 것이 바람직하다.

이와 같이, 상기 (7) 열가소성 폴리머로서, 미가교 구조를 부여한 가교형의 코어층의 주위에 비가교형의 셸층을 마련한 코어 셸 구조를 갖는 대략 구상 입자를 이용함으로써, 더욱 상기 (7) 열가소성 폴리머에 액정 실링제 조성물 중에서 응력 완화제로서의 역할을 완수시킬 수 있다.

또한, 본 발명에서는 이렇게 하여 형성한 상기 (7) 열가소성 폴리머의 입자표면을 미가교하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 (7) 열가소성 폴리머의 입자표면을 미가교하는 방법으로서의 상기 (7) 열가소성 폴리머의 입자 표면에 존재하는 에폭시기, 카르복실기, 아미노기 등을 금속 가교시켜서, 아이오노머 가교시키는 방법을 바람직하게 들 수 있다.

이렇게 상기 (7) 열가소성 폴리머의 입자 표면에 미가교 구조를 부여함으로써 실온 하에서 에폭시 수지 및 용제 등에 용이하게 용해되지 않게 되어, 저장 안정성을 향상시킬 수 있다.

상기 (7) 열가소성 폴리머를 사용할 경우에는 해당 성분 (7)은 본 발명에 따른 액정 실링제 조성물 100중량부 중에, 바람직하게는 2~40중량부, 보다 바람직하게는 5~25중량부의 양으로 함유된다. 상기 (7) 열가소성 폴리머의 함유량이 이 범위이면, 실링 외관이 양호하여, 액정 실링제 조성물 성분의 액정으로의 배어나옴, 확산을 억제하며 또한 수지 점도의 상승을 억제하여 작업성을 유지하는 것이 가능하다.

(8) 충전제

또한, 본 발명의 액정 실링제 조성물에는 (8) 충전제를 배합해도 좋다. 이 (8) 충전제로서는 통상 전자 재료 분야에서 사용 가능한 것이라면 어느 것이어도 좋다. 구체적으로는, 예를 들면, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 황산마그네슘, 규산알루미늄, 규산지르코늄, 산화철, 산화티탄, 산화알루미늄(알루미나), 산화아연, 이산화규소, 티탄산칼륨, 카올린, 탈크, 아스베스토분, 석영분, 운모, 유리 섬유 등의 무기 충전제를 들 수 있다. 또한, 폴리메타크릴산메틸, 폴리스티렌, 이들을 구성하는 모노머와 해당 모노머와 공중합 가능한 모노머를 공중합시킨 공중합체(상기 (7) 열가소성 폴리머를 제외) 등의 공지의 유기 충전제도 사용 가능하다. 또한, 상기 (8) 충전제를 에폭시 수지나 실란커플링제 등으로 그래프트화 변형시킨 후 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에서 이용하는 충전제의 최대 입경은 레이저 회절법으로 10 μ m 이하, 바람직하게는 6 μ m 이하, 더 바람직하게는 4 μ m 이하이다. 충전제의 최대 입자경값이 상기 값 이하이면, 액정 셀 제조시의 셀 갭의 치수 안정성이 한층 향상하기 때문에 바람직하다.

상기 충전제를 사용할 경우에는, 상기 충전제는 액정 실링제 조성물 100중량부 중에 바람직하게는 1~40중량부, 보다 바람직하게는 10~30중량부의 양으로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 충전제의 함유량이 상기 범위내이면, 액정 실링제 조성물의 유리 기판 상으로의 도포 안정성이 양호하며, 더 나아가 광경화성도 양호하게 되기 때문에 셀 갭 폭의 치수 안정성이 향상한다.

(9) 그 밖의 첨가제

본 발명에서는 또한 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위내의 양으로, 열 라디칼 발생제, 실란커플링제 등의 커플링제, 이온 트랩제, 이온 교환제, 레벨링제, 안료, 염료, 가스제, 소포제 등의 첨가제의 사용이 가능하다. 또한, 소망하는 셀 갭을 확보하기 위하여 스페이서 등을 배합해도 좋다.

1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물, 액정 실링제 조성물의 조제 방법

본 발명의 1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물 및 액정 실링제 조성물의 조제 방법에는, 각각 특별하게 한정은 없고, 상기 각 성분을 통상적인 방법에 의해 혼합하여 얻을 수 있다. 혼합은, 예를 들면, 더블암(double arm) 교반기, 롤 혼합기, 2축 압출기, 볼 밀 혼합기 등의 이미 공지된 혼합 기계를 통해서 행하면 좋고, 최종적으로 진공 탈포 처리 후에 유리병이나 폴리 용기에 실링 충전되어, 저장, 수송되면 좋다.

1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물, 액정 실링제 조성물의 물성

1액형의 광 및 열병용 경화성 수지 조성물 및 액정 실링제 조성물의 경화전의 점도는 각각 특별하게 한정되지 않지만, E형 점도계에 의한 25℃ 점도가 30~1000Pa·s의 범위가 바람직하고, 100~500Pa·s의 범위가 보다 바람직하다.

또한, E형 점도계의 로터 번호를 동일하게 하는, 예를 들면, 매분 10회전의 전단 속도(shear rate)로부터 구해진 5rpm 점도값과 매분 1회전의 전단 속도로부터 구한 0.5rpm 점도값과의 비(0.5rpm 점도값/5rpm 점도값)로 나타내는 틱소 지수에는 특별히 제약은 없지만, 바람직하게는 1~5의 범위인 것이 바람직하다.

<액정 표시 패널 및 그 제조 방법>

본 발명의 액정 표시 패널은 상기한 바와 같이 하여 얻어진 액정 실링제 조성물을 이용하여, 액정 적하 공법에 의해 제조된다. 구체적인 제조 방법의 일례를 이하에 설명한다.

미리 설정한 갭 폭의 스페이서를 본 발명의 액정 실링제 조성물에 혼합한다. 또한 쌓이 되는 액정 셀용 유리 기판을 이용하여, 한쪽 액정 셀용 유리 기판 위로 해당 액정 실링제 조성물을 디스펜서로 프레임형으로 도포한다. 접합 후의 패널 내부 용량에 상당하는 액정 재료를 그 범위 내에 정밀하게 적하한다. 다른쪽 유리를 대향시켜, 가압 하에서 자외선을 1000~18000mJ의 양을 조사하여 유리 기판을 접합시킨다. 또한 그 후, 무가압인 채로 110~140℃의 온도에서 1~3시간 가열하여 충분히 경화시켜 액정 표시 패널을 형성한다.

이용되는 액정 셀용 기판으로서는, 예를 들면, 유리 기판, 플라스틱 기판을 들 수 있다. 또한, 상기한 기판군에서는 당연히 산화인듐으로 대표되는 투명 전극이나 폴리이미드 등으로 대표되는 배향막 그외 무기질 이온 차폐막 등이 필요부에 시공되어 이루어지는 소위 액정 셀 구성용 유리 기판 또는 상기 플라스틱 기판이 사용된다.

액정 셀용 기판에 액정 실링제 조성물을 도포하는 방법에는 특별하게 한정은 없고, 예를 들면, 스크린 인쇄 도포 방법 또는 디스펜서 도포 방법 등으로 행하면 좋다.

액정 재료에도 제약은 없고, 예를 들면, 네마틱 액정이 적합하다.

본 발명의 액정 표시 패널을 적용하는 것이 가능한 액정 표시 소자로서는, 예를 들면, 엠샤드(MSchadt)와 더블유헤프리히(WHelfrich) 등이 제창한 TN형(Twisted Nematic)의 액정 소자 혹은 STN형(Super Twisted Nematic)의 액정 소자, 또는 클러크(NAClark)와 라거웰(S T Lagerwall)에 의해 제창된 강유전형 액정 소자, 또는 박막 트랜지스터(TFT)를 각 화소에 마련한 액정 표시 소자 등을 바람직한 예로서 들 수 있다.

이하, 대표적인 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명하는데 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 예 중에 기재된 % 및 부는 각각 중량%, 중량부를 의미한다.

또한, 하기 예 중에서 이용한 원재료 및 실시한 시험 방법은 이하와 같다.

<사용 원재료 등>

(1) 에폭시 수지

상기 성분 (1)의 에폭시 수지로서, o-크레졸노볼락형 고형 에폭시 수지(닛폰카야쿠(Nippon Kayaku Co., Ltd.)사제 「EOCN-1020-75」; 환구법에 의한 연화점 온도 75℃, GPC에 의한 수평균 분자량 1100)를 사용했다.

(2) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머

상기 성분 (2)의 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 혹은 이들의 올리고머로서, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(오사카유키가가쿠고교(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)사제 「비스코트#300」; sp값 11.1, 수평균 분자량 298)를 톨루엔 및 초순수를 이용한 희석-세정 방법을 3회 반복하여, 고순도화 처리하여 사용했다.

(3) 잠재성 에폭시 경화제

잠재성 에폭시 경화제로서, 1,3-비스(히드라지노카르보노에틸)-5-이소프로필 히단토인(아지노모토파인테크노(Ajinomoto-Fine-Techno Co., Inc.)사제 「아미큐어VDH-J」; 융점 120℃), 및 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진이소시아눌산 부가물(시코쿠카세이(SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION)사제 「큐아졸2MA-OK」; 융점 220℃)을 사용했다.

(4) 광 라디칼 중합 개시제

광 라디칼 중합 개시제로서, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤(치바스페셜티케미칼(Ciba Specialty Chemicals K. K.)사제 「이르가큐어184」)을 사용했다.

(5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물

1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물로서, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(마루젠케미칼(Maruzen Petrochemical Co., Ltd.)사제 「3TP-6」; 수평균 분자량 399)를 사용했다.

(6) 에폭시 수지와, 1분자내에 적어도 1개의 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기와 적어도 1개의 카르복실기를 같이 가진 화합물을 반응시켜서 얻어지는 부분 에스테르화 에폭시 수지

상기 성분 (6)으로서, 이하의 합성에 1에 의해 합성된 부분 에스테르화 에폭시 수지를 사용했다.

[합성에 1] 부분 에스테르화 에폭시 수지의 합성

교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500 ml의 4개구 플라스크에 비스페놀 F형 에폭시 수지(도토가세이(Tohto Kasei Co., Ltd.)사제 「에포토토YDF-8170C」) 160g을 넣고, 메타크릴산 43g, 트리에타놀아민 0.2g을 첨가 혼합하고, 건조 에어 기류 하, 110℃, 5시간 가열 교반하여 메타크릴로일기 함유 부분 에스테르화 에폭시 수지를 얻었다. 얻어지는 재료를 초순수로 3회 세정 처리를 반복했다.

(7) 아크릴산 에스테르 모노머 및/또는 메타크릴산 에스테르 모노머 및 이들과 공중합 가능한 모노머를 공중합시켜서 얻어지는 연화점 온도가 50~120℃인 열가소성 폴리머

상기 성분 (7)의 열가소성 폴리머로서, 하기 합성에 2에 따라서 합성한 열가소성 폴리머를 사용했다.

[합성에 2] 상기 성분 (7)의 열가소성 폴리머의 합성

교반기, 질소 도입관, 온도계, 환류 냉각관을 구비한 1000 ml의 4개구 플라스크에 이온 교환수 400g, 알킬디페닐에테르디술포산 나트륨 1.0g을 주입하여 65℃까지 승온했다. 과황산칼륨 0.4g을 첨가한 후, 이어서 호모지나이저에서 유화한 t-도데실머캅탄 1.2g, n-부틸아크릴레이트 156g, 디비닐벤젠 4.0g, 알킬디페닐에테르디술포산 나트륨 3.0g, 이온 교환수 200g으로 이루어지는 혼합 용액을 4시간 연속 적하했다. 적하 후 2시간 반응을 계속시킨 후, 메틸메타크릴레이트 232g을 일괄적으로 첨가한 후, 1시간 반응을 계속하고, 이어서 아크릴산 8g을 1시간으로 연속 첨가했다. 65℃로 일정하게 2시간 반응을 계속시킨 후 냉각했다. 수산화칼륨으로 pH=7로 중화하여 고형분 40.6중량%의 에멀전 용액을 얻었다. 이 에멀전 용액의 1,000g을 분무 건조기에 넣어서, 0.1% 이하의 수분 함유량으로 이루어지는 고연화점 입자 약 400g을 얻었다. 얻어진 고연화점 입자의 연화점 온도는 80℃였다. 또한, 고연화점 입자를 N-4 콜터 카운터로 입자경을 측정 한 결과, 평균 입경은 180nm이었다.

(8) 충전제

충전제로서, 초고순도 실리카(아드마텍스(ADMATECHS CO., LTD.)사제 「SO-E1」; 평균 입경 0.3 μm)을 사용했다.

(9) 첨가제

첨가제로서, 실란커플링제인 γ-글리시옥시프로필트리메톡시실란(신에츠가가쿠고교(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)사제 「KBM403」)을 선정하여 사용했다.

<시험 방법>

(i) 점도 안정성 테스트

수지 조성물의 E형 점도계에 의한 25℃ 초기 점도를 측정한 후, 해당 수지 조성물 100부를 폴리에틸렌제 용기에 넣어서 밀봉하고, -10℃/30일 경과 후의 상기 점도값을 E형 점도계에 의해 측정했다. 그 결과를 밀봉 전의 25℃ 점도값을 100으로 하고, -10℃/30일 경과 후의 상기 점도값의 변화율로 나타낸다. 10% 미만의 변화율이었을 경우에 저장 안정성이 양호한 의미에서 기호 A로, 또한 10~50%의 변화율이었을 경우를 저장 안정성이 약간 문제라는 의미에서 기호 B로, 50%을 넘는 변화가 있을 경우를 저장 안정성 불량이라는 의미에서 기호 C로 예 중에 기재했다.

(ii) 열경화 후의 경화체 겔 분률 측정

수지 조성물을 약 120μm 두께로 도포하고, 오븐에서 질소 분위기 중 120℃, 60분 가열 처리하고, 얻어진 100μm 두께의 열경화 후의 경화체 1.0g을 속슬렛에 의한 추출법에 의해, 추출 용매로서 메탄올 100g을 사용하고, 3시간 환류 추출 후, 추출 후의 경화체를 105℃, 3시간 건조시켜 추출 전후의 경화체의 중량 변화에 의해 다음 식에 따라서 열경화 후의 경화체의 겔 분률을 산출했다.

열경화 후의 경화체 겔 분률(%) = {(메탄올 추출, 건조 후의 경화체 중량) / (메탄올 추출 전의 경화체 중량)} × 100

열경화 후의 경화체 겔 분율이 75%를 넘는 것을 열경화성(차광부 경화성)이 양호하다는 의미에서 기호 A로, 또한 60~75%였을 경우를 열경화성(차광부 경화성)이 약간 문제라는 의미에서 기호 B로, 60% 미만이었을 경우를 열경화성(차광부 경화성)이 불량이라는 의미에서 기호 C로 예 중에 기재했다.

(iii) 광 및 열병용 경화 후의 수지 조성물 접착 강도 측정

수지 조성물 100중량부에 대하여 $5\mu\text{m}$ 의 유리 파이버를 1중량부 첨가한 것을, $25\text{mm}\times 45\text{mm}$ 두께 5mm의 무알칼리 유리 상에 직경 1mm의 원 모양으로 스크린 인쇄하고, 쌓이 되는 동일한 모양의 유리를 십자로 접합하여, 하중을 걸면서 도시바(TOSHIBA CORPORATION)제 자외선 조사 장치를 사용하여, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조사 조도에서 2000mJ의 조사 에너지로 광경화를 행하고, 또한 상기 광경화 후의 접착 시험편을 오븐에서 질소 분위기 중 120°C , 60분 가열 처리하고, 얻어진 시험편을 인장 시험기(모델 210; 인테스코(INTESCO CO., LTD.)사제)를 사용하여 인장 속도 2mm/분으로 평면 인장 강도를 측정하고, 이 값을 접착 강도(MPa)로 했다.

(iv) 고온 고습 보관 후의 접착 신뢰성 테스트

상기 (iii) 광 및 열병용 경화 후의 수지 조성물 접착 강도 측정과 마찬가지로 하여 접착 시험편을 작성하고, 얻어진 접착 시험편을 온도 60°C , 습도 95%의 고온 고습 시험기에 보관하고, 250시간 보관 후에 얻어진 시험편을 인장 시험기(모델 210; 인테스코(INTESCO CO., LTD.)사제)를 사용하여 인장 속도 2mm/분으로 평면 인장 강도를 측정했다.

그리고, 고온 고습 보관 전의 접착 강도에 대한 접착 강도 유지율이 50%를 넘는 것을 고온 고습 보관 후의 접착 신뢰성이 양호한 것으로서 기호 A로, 또한 30~50%였을 경우를 고온 고습 보관 후의 접착 신뢰성이 약간 문제인 것으로서 기호 B로, 30% 미만이었을 경우를 고온 고습 보관 후의 접착 신뢰성 불량인 것으로서 기호 C로 예 중에 기재했다.

(v) 액정 표시 패널 표시 특성 테스트

투명 전극 및 배향막을 부여한 $40\text{mm}\times 45\text{mm}$ 유리 기판(EHC사제, RT-DM88PIN)상에, 수지 조성물 100중량부에 대하여 $5\mu\text{m}$ 의 유리 파이버를 1중량부 첨가한 것을 디스펜서(쇼트 마스터; 무사시 엔지니어링(Musashi Engineering, Inc.)사제)로 0.5mm의 선폭, $20\mu\text{m}$ 의 두께로 $35\text{mm}\times 40\text{mm}$ 의 프레임형으로 묘화하고, 접합 후의 패널 내용량에 상당하는 액정 재료(MLC-11900-000: 머크(Merck Ltd.)사제)를 디스펜서를 사용하여 프레임 내에 정밀하게 적하하고, 또한 쌓이 되는 유리 기판을 감압 하에서 접합하여, 하중을 걸어 고정된 후, 도시바(TOSHIBA CORPORATION)제 자외선 조사 장치를 사용하여, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조사 조도로 2000 mJ의 조사 에너지로 광경화를 행하고, 또한 질소 분위기 하에서, 120°C , 60분 가열 처리한 후, 양면에 편광 필름을 붙이고 액정 표시 패널을 얻었다.

얻어진 액정 표시 패널을 직류 전원 장치를 사용해 5V의 인가 전압으로 구동시켰을 때의 액정 실링제(경화 후의 수지 조성물) 근방의 액정 표시 기능이 구동 초기로부터 정상적으로 기능하는지의 여부로 패널 표시 특성의 평가 판정을 행했다.

해당 판정 방법은 실링시까지 액정 표시 기능을 발휘할 수 있는 경우를 표시 특성이 양호한 것으로서 기호 A로, 실링시 근방 0.5mm 이내가 정상적으로 액정 표시되지 않을 경우를 약간 표시 특성이 떨어진 것으로서 기호 B로, 또한 실링시의 근방 0.5mm를 넘어서 표시 기능의 이상을 본 경우를 표시 특성이 현저하게 떨어진 것으로서 기호 C로 표시했다.

(vi) 액정 표시 패널 차광 에어리어의 표시 특성 테스트

투명 전극 및 배향막을 부여한 $40\text{mm}\times 45\text{mm}$ 유리 기판(EHC사제, RT-DM88PIN)상에, 수지 조성물 100중량부에 대하여 $5\mu\text{m}$ 의 유리 파이버를 1중량부 첨가한 것을 디스펜서(쇼트 마스터; 무사시 엔지니어링(Musashi Engineering, Inc.)사제)로 0.5 mm의 선폭으로 $35\text{mm}\times 40\text{mm}$ 의 프레임형으로 묘화하고, 접합 후의 패널 내용량에 상당하는 액정 재료(MLC-11900-000: 머크(Merck Ltd.)사제)를 디스펜서를 사용하여 프레임 내에 정밀하게 적하하고, 또한 쌓이 되는 유리 기판을 감압 하에서 접합하여, 하중을 걸어 고정된 후, 상부 기판의 실링 부분을 알루미늄 테이프로 UV광이 직접 닿지 않도록 실링 상부분에 피복을 행하고, 도시바(TOSHIBA CORPORATION)제 자외선 조사장치를 사용하여, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 자외선 조사 조도로 500 mJ의 조사 에너지로 광경화하고, 120°C , 60분 가열 처리한 후, 차광 에어리어를 가진 액정 표시 패널을 작성하고, 알루미늄 테이프를 벗긴 후, 양면에 편광 필름을 붙이고, 상기와 마찬가지로 액정 표시 패널의 실링시의 표시 기능의 관찰을 행했다.

판정 방법은 실링시까지 액정 표시 기능을 발휘할 수 있는 경우를 표시 특성이 양호한 것으로서 기호 A로, 실링시의 근방 0.5mm 이내가 정상적으로 액정 표시되지 않을 경우를 약간 표시 특성이 떨어진 것으로서 기호 B로, 또한 실링시의 근방 0.5mm를 넘어서 표시 기능의 이상을 본 경우를 표시 특성이 현저하게 떨어진 것으로서 기호 C로 표시했다.

[실시에 1]

성분 (1) 25부를 성분 (2) 30부에 가열 용해시켜서 균일 용액으로 하여 성분 (3)으로서 1,3-비스(히드라지노카르보노에틸)-5-이소프로필히단토인(아미큐어VDH-J) 6부 및 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진이소시아눌산 부가물(큐아졸2MA-OK) 1부를, 성분 (4)을 1부, 또한 성분 (7)을 15부, 성분 (5)를 1부, 성분 (8)을 20부, 성분 (9)를 1부 가하고, 믹서에서 예비 혼합하고, 다음에 3개 롤로 고체 원료가 5 μ m 이하가 될 때까지 혼련하고, 혼합물을 진공 탈포 처리하여 수지 조성물(P1)을 얻었다.

또한, 해당 수지 조성물(P1)의 E형 점도계에 의한 25℃ 초기 점도는 250 Pa·s였다.

이 수지 조성물(P1)에 대하여 상기 (i)~(vi)의 시험을 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[실시에 2, 3, 4]

각각 표 1의 처방을 따라서 배합한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 수지 조성물(P2), (P3), (P4)을 제조하고, 실시예 1과 마찬가지로 평가했다. 결과를 표 2에 정리하여 나타낸다.

[비교예 1]

성분 (5) 및 (6)을 사용하지 않고, 표 1의 처방을 따라서 배합한 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 수지 조성물(C1)을 제조하고, 실시예 1과 마찬가지로 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[비교예 2]

성분 (5)를 10부 사용하고, 표 1의 처방을 따라서 배합한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 수지 조성물(C2)을 제조하고, 실시예 1과 마찬가지로 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[비교예 3]

성분 (1) (3) (6)을 사용하지 않고, 성분 (2)의 아크릴로일기에 대하여 성분 (5)의 티올기가 1:1의 몰비가 되도록 사용하고, 표 1의 처방에 따라서 배합한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 방법으로 수지 조성물(C3)을 제조하고, 실시예 1과 마찬가지로 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 1

		실시에				비교예		
		1	2	3	4	1	2	3
수지 조성물		P1	P2	P3	P4	C1	C2	C3
(1) 에폭시 수지	고형 에폭시 수지 EOCN-1020-75	25	5	5	20	25	20	-
(2) 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르 혹은 이들의 올리고머	비스코트#300	30	35	35	25	30	25	24
(3) 잠재성 에폭시 경화제	아미큐어 VDH-J	6	6	6	6	6	6	-
	큐아졸 2MA-OK	1	1	1	1	1	1	-
(4) 광 라디칼 개시제	이르가큐어 184	1	1	1	1	1	1	1
(5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물	3TP-6	1	2	2	1	-	10	32
(6) 부분 에스테르화 에폭시 수지	합성예 1	-	20	20	10	-	-	-

(7) 열가소성 폴리머	합성예 2	15	10	-	15	15	16	22
(8) 충전제	SO-E1	20	20	30	20	21	20	20
(9) 첨가제	KBM403	1	-	-	1	1	1	1

* 표 1 중, 수치의 단위는 중량부를 나타낸다.

(1) 에폭시 수지;

·고형 에폭시 수지; EOCN-1020-75(닛폰카야쿠(Nippon Kayaku Co., Ltd.)사제, o-크레졸노불락형 고형 에폭시 수지, 연화점 온도; 75℃, 수평균 분자량; 1100)

(2) 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르 혹은 이들의 올리고머;

·비스코트#300(오사카유키가가쿠고교(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.)사제); 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트(분자량; 298, SP 값; 11.1)

(3) 잠재성 에폭시 경화제;

·아미큐어 VDH-J(아지노모토파인테크노(Ajinomoto-Fine-Techno Co., Inc.)사제); 1,3-비스(히드라지노카르보노에틸)-5-이소프로필히단토인(용점; 120℃)

·큐아졸 2E4MZ-A(시코쿠카세이(SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION)사제); 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진이소시아눌산 부가물(용점; 220℃)

(4) 광 라디칼 개시제;

·이르가큐어 184(치바스페셜티케미칼(Ciba Specialty Chemicals K. K.)사제); 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤

(5) 1분자내에 2개 이상의 티올기를 갖는 화합물;

·3TP-6(마루젠케미칼(Maruzen Petrochemical Co., Ltd.)사제); 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트)(분자량; 399)

(6) 부분 에스테르화 에폭시 수지

·합성예 1; 비스페놀 F형 에폭시 수지의 메타크릴산에 의한 부분 에스테르화 에폭시 수지

(7) 열가소성 폴리머

·합성예 2(연화점 온도; 80℃, 입자경 0.18 μ m)

(8) 충전제

·SO-E1(아드마텍스(ADMATECHS CO., LTD.)사제); 초고순도 실리카

(9) 첨가제

·KBM403(신에츠가가쿠고교(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)사제); γ -글리시독시프로필트리메톡시실란

표 2

시험항목	예번호	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
수지 조성물		P1	P2	P3	P4	C1	C2	C3

(i) 점도 안정성	A	A	A	A	A	C	A
(ii) 열경화 후의 경화체 겔 분율(%)	82	77	76	78	78	-	50
(iii) 광 및 열경화 후의 접착 강도(MPa)	25.2	23.3	21.5	28.0	10.0	-	4.2
(iv) 고온 고습 접착 신뢰성	A	A	A	A	C	-	C
(v) 액정 표시 패널 표시 특성 테스트	A	A	A	A	B	-	B
(vi) 액정 표시 패널 차광 에어리어의 표시 특성 테스트	A	A	A	A	B	-	C

표 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 수지 조성물 P1~P4은 점도 안정성이 양호하고, 또한 열경화 후의 경화체의 겔 분율이 높기 때문에, 광 및 열병용 경화 후의 접착 특성, 고온 고습 보관 후의 접착 신뢰성, 및 액정 표시 패널 표시 특성, 차광 에어리어의 표시 특성이 우수한 것이 확인되었다. 따라서, 이들 수지 조성물은 액정 실링제 조성물로서 적절하게 사용할 수 있다는 것을 알 수 있다.

한편, 비교예 1의 수지 조성물 C1은 접착성, 고온 고습 접착 신뢰성이 떨어지고, 또한 액정 표시 패널의 표시 특성이 떨어져, 액정 실링제 조성물로서 바람직하지 않다는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 2의 수지 조성물 C2는 저장 안정성이 불량하여, 상기 (ii)~(vi)의 시험 항목을 실시할 수가 없었다.

또한, 비교예 3의 수지 조성물 C3은 접착성이 떨어지고, 열경화 후의 겔 분율이 낮기 때문에, 표시 특성, 차광 에어리어의 표시 특성이 떨어져서, 액정 실링제 조성물로서 바람직하지 않다는 것을 알 수 있다.