



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년04월09일
(11) 등록번호 10-0952263
(24) 등록일자 2010년04월02일

(51) Int. Cl.
C08K 7/16 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7014851(분할)
(22) 출원일자 2004년06월04일
심사청구일자 2009년07월16일
(85) 번역문제출일자 2009년07월16일
(65) 공개번호 10-2009-0091814
(43) 공개일자 2009년08월28일
(62) 원출원 특허 10-2005-7023184
원출원일자 2004년06월04일
심사청구일자 2009년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/007811
(87) 국제공개번호 WO 2004/108790
국제공개일자 2004년12월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-159905 2003년06월04일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US20020019461 A1
US20030065050 A1
JP평성01296241 A
JP평성03000710 A
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시텐마 2쵸메 4-4
(72) 발명자
다니카와, 미즈루
일본 618-8589 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하
꾸야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
내
와타나베, 다카시
일본 618-8589 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하
꾸야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 주성민

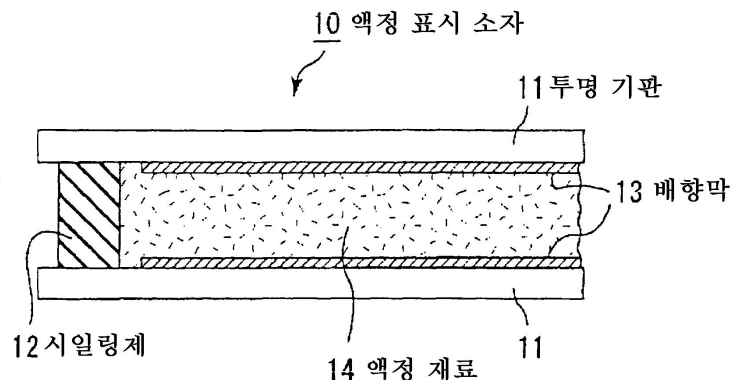
심사관 : 김계숙

(54) 경화성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 액정 표시 소자용 시일제로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 이용할 때, 액정의 오염이 적고, 유리에 대한 접착성이 우수할 뿐만 아니라 셀 갭 불균일이 생기지 않는 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자용 시일제 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 광 및(또는) 열로 경화하는 경화성 수지와 중합 개시제를 함유하는 경화성 수지 조성물로서 상기 경화성 수지는 1 분자 내에 (메트)아크릴기와 에폭시기를 갖는 결정성 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지인 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

오야마, 유이찌

일본 618-8589 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하꾸
야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이사 내

야마모토, 다꾸야

일본 618-8589 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하꾸
야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시킴가이사 내

우와가와, 사다무

일본 528-8585 시가켄 고카군 미나꾸쵸 이즈미
1259세키스이가가쿠 고교가부시킴가이사 내

(30) 우선권주장

JP-P-2003-159906	2003년06월04일	일본(JP)
JP-P-2003-159909	2003년06월04일	일본(JP)
JP-P-2003-162774	2003년06월06일	일본(JP)
JP-P-2003-165410	2003년06월10일	일본(JP)
JP-P-2003-270397	2003년07월02일	일본(JP)
JP-P-2003-279299	2003년07월24일	일본(JP)
JP-P-2003-284115	2003년07월31일	일본(JP)
JP-P-2003-394614	2003년11월25일	일본(JP)
JP-P-2003-394615	2003년11월25일	일본(JP)
JP-P-2003-394616	2003년11월25일	일본(JP)
JP-P-2003-394617	2003년11월25일	일본(JP)
JP-P-2003-394618	2003년11월25일	일본(JP)
JP-P-2003-394619	2003년11월25일	일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

광 및/또는 열로 경화하는 경화성 수지, 중합 개시제 및 수지 미립자를 함유하는 경화성 수지 조성물로서,

상기 수지 미립자는, 고무 탄성을 가지며 유리 전이 온도가 -10°C 이하인 수지를 포함하는 코어 입자, 및 상기 코어 입자의 표면에 형성된 유리 전이 온도가 50 내지 150°C 인 수지를 포함하는 셸 층을 가지며,

경화물은 승온 속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 주파수 10 Hz의 조건에서 동적 점탄성 측정법(DMA법)에 의해 측정한 유리 전이 온도가 120°C 이상인

것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 수지 미립자는 평균 입경이 0.01 내지 $5\ \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 고무 탄성을 가지며 유리 전이 온도가 -10°C 이하인 수지는 (메트)아크릴모노머의 중합체인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 유리 기판을 접착하고, 경화시켰을 때의 접착 강도가 $150\ \text{N}/\text{cm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 표시 소자용 시일제로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 이용할 때 액정의 오염이 적고, 기관과의 접착성이 우수할 뿐만 아니라, 셀 갭 불균일이 생기지 않는 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자용 시일제 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 액정 표시 셀 등의 액정 표시 소자는 2장의 전극이 부착된 투명 기관을, 소정의 간격을 두고 대향시켜 그 주위를 경화성 수지 조성물을 포함하는 시일제로 봉착하고, 시일제를 경화시켜 셀을 형성하며, 그의 일부에 형성된 액정 주입구로부터 셀 내에 액정을 주입하고, 그의 액정 주입구를 시일제 또는 입구 밀봉체를 이용하여 밀봉함으로써 제조되었다.

[0003] 즉, 우선 2장의 전극이 부착된 투명 기관 중 어느 한쪽에, 스크린 인쇄에 의해 열 경화성 시일제를 이용한 액정 주입구를 구비한 시일 패턴을 형성하고, 60 내지 100°C 에서 프리베이킹을 행하여 시일제 중의 용제를 건조시킨다. 계속해서, 스페이서를 사이에 두고 2장의 기관을 대향시켜 정렬하여 접합시키고, 110 내지 220°C 에서 10 내지 90분간 열 프레싱을 행하여 시일 근방의 갭을 조정한 후, 오븐 속에서 110 내지 220°C 에서 10 내지 120분간 가열하여 시일제를 본경화시킨다. 계속해서, 액정 주입구로부터 액정을 주입하고, 마지막으로 입구 밀봉체를 이용하여 액정 주입구를 밀봉하여 액정 표시 소자를 제조하고 있었다. 그러나, 이 제조 방법에 의하면, 열 왜곡에 의해 위치 어긋남, 갭의 변동, 시일제와 기관과의 밀착성의 저하 등이 발생하고, 잔류 용제가 열 팽창하여 기포가 발생하여 갭의 변동 또는 시일 패스(seal path)가 발생하며, 시일 경화 시간이 길고, 프리베이킹 공정이 번잡하며, 용제의 휘발에 의해 시일제의 사용 가능 시간이 짧고, 액정 주입에 시간이 걸리는 등의 문제가 있었다. 특히, 최근의 대형 액정 표시 소자에서는 액정 주입시에 시간이 많이 걸리는 것이 큰 문제였다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 광 경화 열 경화 병용형 시일제를 이용한 적하 공법이라 불리는 액정 표시 소자의 제조 방법이 검토되고 있다. 적하 공법에서는, 우선 2장의 전극이 부착된 투명 기관의 한쪽에, 스크린 인쇄에 의해 시일제를 인쇄하여 직사각형의 시일 패턴(시일부)을 형성한다. 계속해서, 시일제가 미경화 상태에서

액정의 미소한 방울을 투명 기관의 프레임 내 전체 면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 기관을 중첩시키고 시일부에 자외선을 조사하여 가경화를 행한다. 그 후, 액정 어닐링시에 가열하여 본경화를 행하고, 액정 표시 소자를 제조한다. 기관의 접합을 감압하에서 행하도록 하면, 매우 높은 효율로 액정 표시 소자를 제조할 수 있다. 금후에는 이러한 적하 공법이 액정 표시 장치의 제조 방법의 주류가 되리라 기대되고 있다.

[0005] 그러나, 적하 공법에 의한 액정 표시 장치의 제조 방법에는, 극복해야만 할은 몇 가지 문제점이 있었다.

[0006] 제1 문제점은 액정 오염의 문제에 관한 것이다. 적하 공법에서는 미경화의 시일제가 직접 액정과 접하는 공정이 있기 때문에, 시일제 성분이 액정에 용출되어 액정을 오염시킨다는 것이 큰 문제로 되었다. 액정의 오염이 생긴 경우, 시일제의 주변부에 액정의 배향에 흐트러짐이 생겨 색 얼룩 등의 표시 불량 원인이 된다.

[0007] 예를 들면, 종래의 시일제로서 이용되는 경화성 수지 조성물 중의 경화성 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지의 부분 (메트)아크릴화물(특히 문헌 1 내지 5), (메트)아크릴산 에스테르 수지(특히 문헌 6) 등이 개시되어 있지만, 이들의 경화성 수지는 액정 재료와 가까운 극성치를 나타내어 친화되기 쉬운 성질을 갖기 때문에 액정 중에 용출되는 경향이 있었다.

[0008] 또한, 활성 라디칼 발생제로서 시일제에 배합되는 중합 개시제도 액정 오염의 원인이 된다. 종래의 시일제에 배합되는 중합 개시제로서는 저분자 유기 화합물이 이용되고 있는데, 이러한 중합 개시제는 액정에 용출되기 쉽고, 추가로 중합 종료 후에서도 중합 개시제에 유래하는 잔사체가 잔존하기 때문에, 이 잔사체가 액정 중에 용출되어 액정 오염의 원인이 되거나, 액정 재배향시의 가열로 아웃 가스가 되어 유리 기관 간의 접착력의 저하나 갭 불균일 발생의 원인이 되었다.

[0009] 이것에 대하여, 특허 문헌 7에는 광 중합성 조성물과 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 광 중합 개시제를 함유하는 투명성 고분자 물질 형성 재료가 중합되어 형성되는 투명성 고분자 물질이, 2장의 투명 기관 간에 지지된 액정 디바이스가 개시되어 있다. 이 액정 디바이스는 저분자량의 중합 개시제를 사용하지 않기 때문에, 중합 종료 후의 중합 개시제의 잔사체가 액정에 용출되기 어려워, 액정의 배향에 흐트러짐이나 색 얼룩 등의 표시 불량이 발생한다는 등의 문제는 어느 정도 개량되어 있다. 그러나, 잔사체의 액정으로의 용출 방지는 완전하지 않을 뿐만 아니라, 적하 공법 등에서 미경화시에 액정과 접촉할 때에 중합 개시제가 액정 중에 용출되거나, 경화 후의 중합 개시제의 잔사체가 액정 재배향시의 가열에 의해 아웃 가스가 되는 등의 문제는 아직 해결되고 있지 않았다.

[0010] 또한, 접착 보조제로서 배합되는 알콕시실란 화합물도 액정 오염의 원인이 된다. 종래의 시일제로서는 γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -머캅토프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실란 화합물이 접착 보조제로서 이용되고 있었지만, 이들의 알콕시실란 화합물도 액정 중에 용출되기 쉬운 성질을 갖는다.

[0011] 제2 문제점은 시일제의 접착성에 관한 문제이다. 일반적으로, 자외선 경화형 수지 조성물을 포함하는 시일제는 종래의 열 경화형 수지 조성물을 포함하는 시일제에 비하여 유리 기관과의 접착력이 낮다. 또한, 시일제는 그의 내열성을 향상시키기 위해 수지의 유리 전이 온도를 올리는 방향으로 개량되고 있지만, 수지의 유리 전이 온도가 높아져서 유리 기관과의 접착성이 더욱 저하된다. 유리 기관과의 접착성을 향상시키는 방법으로서, 실란 커플링제의 첨가 등의 방법이 알려져 있지만, 접착성 향상 효과는 불충분할 뿐만 아니라, 실란 커플링제가 액정에 용출되어 액정을 오염시킨다는 문제도 있었다.

[0012] 특허 문헌 8에는, 유리 전이 온도가 45℃인 수지를 포함하는 코어층과 유리 전이 온도가 105℃인 수지를 포함하는 셀층을 포함하는 코어 셀 입자를 함유하는 에폭시 수지성 접착제 조성물이 개시되어 있다. 이것은 에폭시 수지의 열 경화 반응시에 코어 셀 입자의 고무 성분이 열에 의해 팽윤됨으로써, 이것이 외부로부터의 충격을 흡수하여 수지 경화물의 내충격성이 향상되고, 그 결과 박리 접착력이 향상된다는 것을 의미한다. 그러나, 이 방법은 가열에 의한 코어 셀 입자의 팽윤이 전제로 되어 있기 때문에, 자외선 경화형 수지 조성물(또는 자외선 경화형과 열 경화형이 병용된 조성물에서는, 자외선 경화를 먼저 행하는 공정의 것)의 접착성 향상에는 효과가 없다고 생각되었다.

[0013] 제3 문제점은 갭 불균일에 관한 문제이다. 적하 공법에 의해 액정 표시 장치를 제조하는 경우, 종래의 시일제로서는 광 경화에 의한 경화성이 지나치게 높아, 광 경화 후의 선팽창율이 커지게 되어 기관 어긋남에 의한 셀 갭 불균일 등이 생기는 경우가 있었다.

[0014] 이와 같이, 액정 오염의 문제, 시일제의 접착성 및 갭 불균일의 문제를 해결한, 액정 표시 소자용 시일제로 이

용할 수 있는 경화성 수지 조성물이 요구되고 있었다.

- [0015] [특허 문헌 1]
- [0016] 일본 특허 공개 (평)6-160872호 공보
- [0017] [특허 문헌 2]
- [0018] 일본 특허 공개 (평)1-243029호 공보
- [0019] [특허 문헌 3]
- [0020] 일본 특허 공개 (평)7-13173호 공보
- [0021] [특허 문헌 4]
- [0022] 일본 특허 공개 (평)7-13174호 공보
- [0023] [특허 문헌 5]
- [0024] 일본 특허 공개 (평)7-13175호 공보
- [0025] [특허 문헌 6]
- [0026] 일본 특허 공개 (평)7-13174호 공보
- [0027] [특허 문헌 7]
- [0028] 일본 특허 공개 (평)5-264980호 공보
- [0029] [특허 문헌 8]
- [0030] 일본 특허 공개 (평)7-224144호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0031] 본 발명은, 상기 현실을 감안하여 액정 표시 소자용 시일체로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 이용할 때에 액정의 오염이 적고, 기관과의 접촉성이 우수할 뿐만 아니라, 셀 갭 불균일이 생기지 않는 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자용 시일체 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0032] 본 발명자들은 액정 오염의 문제에 대하여 연구를 거듭하고 예의 검토한 바, 특정한 경화성 수지, 중합 개시제 및 접착 보조제를 선택함으로써, 액정 표시 소자용 시일체로서 이용할 때에 미경화 상태에서 액정과 접촉하여도 액정이 잘 오염되지 않는 경화성 수지 조성물이 얻어진다는 사실을 발견하여, 제1, 제2 및 제3의 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 또한, 제1 본 발명은 특히 경화성 수지에 의한 액정 오염을 해결한 것이고, 제2 본 발명은 특히 중합 개시제에 의한 액정 오염을 해결한 것이며, 제3 본 발명은 특히 접착 보조제에 의한 액정 오염을 해결한 것이다. 따라서, 본 발명의 제1 내지 제3은 각각 독립적으로 실시할 수도 있지만, 몇 가지를 조합하여 실시한 경우에는 보다 높은 효과를 얻을 수 있다.

효과

- [0033] 본 발명에 의하면, 액정 표시 소자용 시일체로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 이용할 때에, 액정의 오염이 적고, 기관에 대한 접촉성이 우수할 뿐만 아니라, 셀 갭 불균일이 생기지 않는 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자용 시일체 및 액정 표시 소자를 제공할 수가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0034] 제1 본 발명은 광 및(또는) 열로 경화하는 경화성 수지와 중합 개시제를 함유하는 경화성 수지 조성물로서, 상기 경화성 수지는 결정성 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 반응시켜 형성되는 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지인 경화성 수지 조성물이다.

- [0035] (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는 1분자 내에 (메트)아크릴기와 에폭시기를 갖기 때문에, 광에 의해서도 열에 의해서도 경화시킬 수 있다. 따라서, 제1 본 발명의 경화성 수지 조성물을 액정 표시 소자용 시일제로서 이용하면, 일단 광을 조사하여 임시 고정시킨 후에 가열하여 본경화시켜 사용할 수 있는데, 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0036] 이러한 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는 원료로서 이용하는 결정성 에폭시 수지의 순도가 높고 불순물의 함량이 적기 때문에, 액정을 오염시키기 어렵다고 생각된다. 또한, 본 명세서에서 (메트)아크릴산은 아크릴산 또는 메타크릴산을 의미한다. 또한, 본 명세서에서 결정성 수지는 시차 주사 열량계에 의해 시차 열을 측정했을 때에 예리하고 명료한 융점 피크를 나타내며, 결정화도가 10%를 초과하는 수지를 의미하고, 비결정성 수지는 시차 주사 열량계에 의해 시차열을 측정했을 때에 예리하고 명료한 융점 피크를 나타내지 않으며, 결정화도가 10% 이하인 수지를 의미한다.
- [0037] 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는 결정성인 것이 바람직하다. 결정성의 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는 결정성이 높기 때문에 분자 간의 상호 작용이 강하여, 미경화의 수지와 액정이 접하더라도 액정을 오염시키기 어렵다고 생각된다.
- [0038] 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는 융점이 80℃ 이하인 것이 바람직하다. 80℃를 초과하면 배합시에 고온으로 가열할 필요가 있으므로, 겔화 등의 문제가 발생하는 경우가 있다. 이 때의 바람직한 하한은 40℃이며, 40℃ 미만이면 응집력이 저하되어 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화시킨 경화물의 밀착성이 저하되는 것이다.
- [0039] 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는, 수지 골격 중에서의 황 원자와 산소 원자와의 총합이 5 내지 10인 것이 바람직하다. 5 미만이면 분자로서의 극성이 낮아져서 액정을 오염시키기 쉬운 경향이 있고, 10을 초과하면 내습성이 떨어지는 경향이 있다.
- [0040] 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는 수지 골격 중의 황 원자와 산소 원자와의 총합을 총 원자수로 나눈 값의 바람직한 하한이 0.08, 바람직한 상한이 0.14이다. 0.08 미만이면 극성이 낮아져서 액정을 오염시키기 쉬운 경향이 있고, 0.14를 초과하면 내습성이 떨어지는 경향이 있다.
- [0041] 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지는 결정성 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 반응시킴으로써 제조할 수가 있다.
- [0042] 상기 결정성 에폭시 수지로서는 특별히 한정되지 않는데, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 하이드로퀴논형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 스티렌형 에폭시 수지, 술폰디형에폭시 수지, 에테르형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 원료로서 이용하는 결정성 에폭시 수지는 융점이 140℃ 이하인 것이 바람직하다. 140℃를 초과하면 변성 반응 시에 겔화되는 경향이 있다. 보다 바람직한 상한은 120℃이다. 또한, 이 때의 바람직한 하한은 40℃이며, 40℃ 미만이면 결정성이 저하되는 경우가 있다.
- [0044] 상기 결정성 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 반응시키는 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 종래 공지的方法을 이용할 수 있다.
- [0045] 상기 결정성 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 반응시킬 때에는 염기성의 촉매를 이용하는 것이 바람직하며, 상기 염기 촉매로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, N,N-디메틸페닐아민, 트리에틸아민, 트리페닐포스핀, 염화철, 염화아연, 염화바나듐 등을 들 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 결정성 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 반응시킬 때, 상기 염기촉매의 존재하에서 에폭시기 1 당량에 대하여, (메트)아크릴산을 1 내지 0.5 당량반응시키는 것이 바람직하다.
- [0047] 제1 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지 배합량의 바람직한 하한은 10 중량%, 바람직한 상한은 50 중량%이다. 10 중량% 미만이면 경화시킨 경화물의 밀착성이 저하되는 경향이 있고, 50 중량%를 초과하면 조성물이 결정화되는 경향이 있다.
- [0048] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서는 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지 이외의 다른 경화성 수지를 함유할 수도 있다.
- [0049] 이러한 경화성 수지로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 에스테르, 에틸렌 유도체, 스티렌 유도체, 에폭시 수지

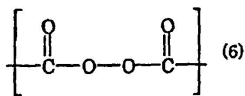
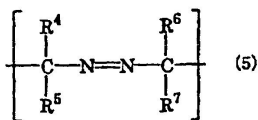
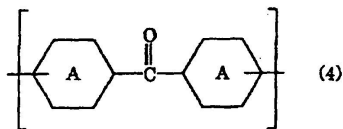
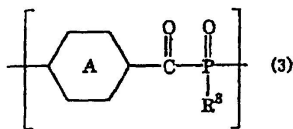
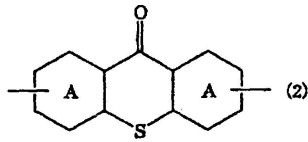
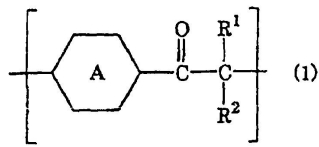
등을 들 수 있다. 그 중에서도, 신속하게 반응이 진행되는 점이나 접착성이 양호하다는 점에서 (메트)아크릴산 에스테르, 에폭시 수지, 옥세탄 수지가 바람직하다.

- [0050] 상기 경화성 수지는 분자 내에 수소 결합성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해 경화성 수지끼리의 결합성이 높아져서 결정과 접했을 때에도 결정을 오염시키기 어렵다. 상기 경화성 수지는 분자 내에 부가 반응성 관능기를 2개 이상 갖는 것이 바람직하며, 2개 이상 4개 이하를 갖는 것이 보다 바람직하다. 이것에 의해, 경화 후의 미반응 수지의 잔존량을 저감시킬 수 있어 미반응 수지가 액정을 오염시키는 것을 방지할 수가 있다.
- [0051] 상기 (메트)아크릴산에스테르로서는, 예를 들면, 우레탄 결합을 갖는 우레탄(메트)아크릴레이트, 글리시딜기를 갖는 화합물과 (메트)아크릴산으로부터 유도된 에폭시(메트)아크릴레이트, 1 분자 중에 3개 이상의 OH기를 포함하는 폴리올 또는 폴리에스테르 폴리올과 (메트)아크릴산으로부터 OH기를 하나 이상 남긴 상태로 유도된 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 이소포론 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트와, 아크릴산 또는 하이드록시에틸아크릴레이트 등의 이소시아네이트와 부가 반응하는 반응성 화합물과의 유도체 등을 들 수 있다. 이들의 유도체는 카프로락톤 또는 폴리올 등으로 쉐연장시킬 수도 있다. 또한, 시판품으로서, 예를 들면, 신나카무라가가꾸사가 제조한 U-122P, U-340P, U-4HA 및 U-1084A, 다이셀 UCB사가 제조한 KRM 7595, KRM 7610, KRM 7619 등을 들 수 있다.
- [0053] 상기 에폭시(메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 프로필렌글리콜디글리시딜에테르 등의 에폭시 수지와, (메트)아크릴산으로부터 유도된 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 시판품으로서, 예를 들면, 신나카무라가가꾸사가 제조한 EA-1020, EA-6320 및 EA-5520, 교에이가가꾸사가 제조한 에폭시에스테르 70PA, 에폭시에스테르 3002A 등을 들 수 있다.
- [0054] 상기 1 분자 중에 3개 이상의 OH기를 포함하는 폴리올 또는 폴리에스테르폴리올과 (메트)아크릴산으로부터 OH기를 하나 이상 남긴 상태로 유도된 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 메틸메타크릴레이트, 테트라히드로프루피릴메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스톨트리아크릴레이트, 글리세린디메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기 에폭시 수지로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지, 우레탄 변성 (메트)아크릴에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 트리스(하이드록시페닐)알킬형 에폭시 수지, 테트라키스(하이드록시페닐)알킬형 에폭시 수지, 환식(環式) 지방족 에폭시 수지 등을 부분 (메트)아크릴화한 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 노볼락형 에폭시 수지의 부분 (메트)아크릴화한 것이 바람직하다. 베이스 수지로서 노볼락형 에폭시 수지를 사용함으로써, 직쇄상인 비스페놀형 에폭시 수지에 비하여, 본 발명의 시일제 등의 저장 안정성이 보다 개선되기 때문이다.
- [0057] 상기 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지의 원료 에폭시 수지는, 예를 들면, 노볼락형으로서는 페놀노볼락형, 크레졸노볼락형, 비페닐노볼락형, 트리스페놀노볼락형, 디시클로펜타디엔 노볼락형 등을 들 수 있고, 비스페놀형으로서는 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 2,2'-디아릴비스페놀 A형, 수소첨가 비스페놀형, 폴리옥시프로필렌비스페놀 A형 환식 지방족 에폭시 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0058] 상기 에폭시 수지의 시판품으로서, 상기 비스페놀 A형 에폭시 수지로서는 예를 들면, 재팬에폭시레진사가 제조한 에피코트 828, 에피코트 834, 에피코트 1001 및 에피코트 1004, 다이니뎀잉크가가꾸교사가 제조한 에피클론 850, 에피클론 860, 에피클론 4055 등을 들 수 있고, 상기 비스페놀 F형 에폭시 수지로서는 예를 들면, 재팬에폭시레진사가 제조한 에피코트807, 다이니뎀잉크가가꾸교사가 제조한 에피클론 830 등을 들 수 있고, 상기 페놀 노볼락형 에폭시 수지로서는 예를 들면, 다이니뎀잉크가가꾸교사가 제조한 에피클론 N-740, N-770, N-775, 재팬에폭시레진사가 제조한 에피코트 152, 154 등을 들 수 있으며, 상기 크레졸노볼락형으로서는 예를 들면, 다이니뎀잉크가가꾸교사가 제조한 에피클론 N-660, N-665, N-670, N-673, N-680, N-695, N-665-EXP, N-672-EXP 등을 들 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 환식 지방족 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 다이셀 UBC사가 제조한 셀록사이드 2021, 셀록사이드

2080, 셀록사이드 3000 등을 들 수 있고, 상기에폭시 수지의 부분 (메트)아크릴화한 것으로서는, 예를 들면, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 통상법에 따라서 염기성 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어지는 것 등을 들 수 있다.

- [0060] 상기 에폭시 수지의 배합량과 (메트)아크릴산의 배합량을 적절하게 변경함으로써, 원하는 아크릴화율의 에폭시 수지를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 에폭시기 1 당량에 대한 카르복실산의 바람직한 하한은 0.1 당량, 바람직한 상한은 0.5 당량이고, 보다 바람직한 하한은 0.2 당량, 보다 바람직한 상한은 0.4 당량이다.
- [0061] 상기 우레탄 변성 (메트)아크릴 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 폴리올과 2관능 이상의 이소시아네이트를 반응시키고, 이것에 수산기를 더 갖는 (메트)아크릴모노머 및 글리시돌을 반응시킨 것, 또는 폴리올을 이용하지 않고 2관능 이상의 이소시아네이트에 수산기를 갖는 (메트)아크릴모노머나 글리시돌을 반응시킨 것 등을 들 수 있는데, 이소시아네이트기를 더 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머에 글리시돌을 반응시킨 것일 수도 있다.
- [0062] 구체적으로는, 예를 들면, 우선 트리메틸올프로판 1 몰과 이소포론 디이소시아네이트 3 몰을 주석계 촉매하에 반응시킨다. 얻어진 화합물 중에 남는 이소시아네이트기와, 수산기를 갖는 아크릴모노머인 하이드록시에틸아크릴레이트 및 수산기를 갖는 에폭시인 글리시돌을 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0063] 상기 폴리올로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 글리세린, 소르비톨, 트리메틸올프로판, (폴리)프로필렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 이소시아네이트로서는, 2관능 이상이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 이소포론 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트(MDI), 수소첨가 MDI, 중합체성 MDI, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 노르보르난 디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI), 수소첨가 XDI, 리신 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, 1,6,10-운데칸 트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 모노머로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 등의 이가의 알코올인 모노(메트)아크릴레이트, 트리 메틸올에탄, 트리 메틸올프로판, 글리세린 등의 삼가의 알코올인 모노(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 변성 에폭시 아크릴레이트 등의 에폭시 아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0066] 제2 본 발명은 광 및(또는) 열로 경화하는 경화성 수지와 중합 개시제를 함유하는 경화성 수지 조성물로서, 상기 중합성 개시제는 광 및(또는) 열을 조사함으로써 2개의 활성 라디칼종으로 해리하는 라디칼 중합 개시기와 수소 결합성 관능기를 1 분자 중에 갖는 라디칼 중합 개시제인 경화성 수지 조성물이다.
- [0067] 상기 라디칼 중합 개시제에서, 라디칼 중합 개시기는, 광 및(또는) 열에 의해 2개의 활성 라디칼종으로 해리하여, 라디칼 중합 반응을 개시시키는 관능기를 의미한다. 그 중에서도, 광에 의해 2개의 활성 라디칼종으로 해리하는 라디칼 중합 개시기를 갖는 라디칼 중합 개시제는 적하 공법에 바람직하게 이용할 수 있는 것이기 때문에 바람직하다. 이러한 라디칼 중합 개시기로서는, 예를 들면, 카르보닐기, 황 함유기, 아조기, 유기과산화물 함유기 등을 들 수 있는데, 그 중에서도 하기 화학식 1의 (1) 내지 (6)으로 표시되는 구조를 갖는 기 등이 바람직하다.

화학식 1



[0068]

[0069] 상기 화학식 1의 (1) 내지 (6)에서 R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 수소 원자, 수산기, 탄소 원자수 1 내지 6의 알콕실기, (메트)아크릴기, 페닐기를 나타내고, R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 시아노기, 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 수소 원자, 수산기, 탄소 원자수 1 내지 6의 알콕실기, (메트)아크릴기, 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 할로젠기를 가질 수도 있는 방향환을 나타내고,

화학식 2



[0070]

[0071] 상기 화학식 2는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 할로젠기를 가질 수도 있는 방향환을 나타낸다. 그 중에서도, 비교적 약한 광을 흡수하여 활성 라디칼종으로 해리하는 상기 화학식 1의 (1) 내지 (4)로 표시되는 구조를 갖는 기가 보다 바람직하고, 활성 라디칼의 발생 효율 면에서 상기 화학식 1의 (1)로 표시되는 구조를 갖는 기가 더욱 바람직하다.

[0072] 상기 수소 결합성 관능기로서는, 수소 결합성을 갖는 관능기 또는 잔기 등이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, OH기, NH_2 기, NHR기(R은 방향족 또는 지방족 탄화 수소 및 이들의 유도체를 나타냄), COOH기, CONH_2 기, NHOH 기 등, 또는 분자 내에 NHCO 결합, NH 결합, CONHCO 결합, NH-NH 결합 등의 잔기를 갖는 기 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 라디칼 중합 개시제가 이러한 수소 결합성 관능기를 가짐으로써, 미경화의 제2 본 발명의 경화성 수지 조

성물이 액정에 접한 경우이더라도 라디칼 중합 개시제가 용출되기 어려워 액정 오염이 잘 생기지 않는다.

[0074] 상기 라디칼 중합 개시제는 1 분자 중에 상기 수소 결합성 관능기를 2개 이상 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 광 및(또는) 열을 조사함으로써 라디칼 중합 개시기가 해리하여 생긴 2개의 활성 라디칼종 중 어느 하나가 적어도 하나의 수소 결합성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 상기 수소 결합성 관능기는 광 및(또는) 열에 의해 상기 라디칼 중합 개시기가 해리하여 2개의 활성 라디칼종이 생긴 경우에, 어느 활성 라디칼종 중 적어도 하나의 수소 결합성 관능기를 갖도록 분자 중에 배치되어 있는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 발생된 모든 활성 라디칼종에 대하여 액정에 접한 경우이더라도 상기 중합 개시제는 경화성 수지 조성물 중에 머무르기 때문에 액정 중에 중합 개시제의 성분이 용출되기 어려워, 액정 오염이 잘 생기지 않는다.

[0075] 상기 라디칼 중합 개시제는 2 이상의 반응성 관능기를 1 분자 중에 갖는 것이 바람직하다. 이러한 반응성 관능기를 분자 중에 가짐으로써, 상기 라디칼 중합 개시제 자체가 경화성 수지와 공중합체를 형성하여 고정되기 때문에 중합 종료 후에도 중합 개시제의 잔사체가 액정 중에 용출되지 않고, 액정 재배향시의 가열에 의해 아웃 가스가 되는 일도 없다.

[0076] 상기 반응성 관능기로서는, 중합 반응에 의해 후술하는 경화성 수지와 결합할 수 있는 관능기이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에폭시기나 옥세타닐기 등의 환상 에테르기, (메트)아크릴기, 스티릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, (메트)아크릴기 또는 에폭시기가 바람직하다.

[0077] 상기 라디칼 중합 개시제의 2개 이상의 반응성 관능기 중, 적어도 하나가 (메트)아크릴기인 것이 바람직하고, 적어도 하나가 환상 에테르기인 것이 바람직하다.

[0078] 또한, 광 및(또는) 열을 조사함으로써 라디칼 중합 개시기가 해리하여 생긴 2개의 활성 라디칼종 중 어느 하나가, 적어도 하나의 반응성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 즉, 상기 반응성 관능기는 광 및(또는) 열에 의해 상기 라디칼 중합 개시기가 해리하여 2개의 활성 라디칼종이 생긴 경우에, 어느 하나의 활성 라디칼종도 적어도 하나의 반응성 관능기를 갖도록 분자 중에 배치되어 있는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 발생된 모든 활성 라디칼종이 경화성 수지와 공중합체를 형성하여 고정되기 때문에, 중합 종료 후에도 중합 개시제의 잔사체가 액정 중에 용출되지 않아, 액정 재배향시의 가열에 의해 아웃 가스가 되는 일도 없다.

[0079] 상기 라디칼 중합 개시제는 수 평균 분자량의 바람직한 하한은 300이다. 300 미만이면 라디칼 중합 개시제 성분이 액정으로 용출되고, 액정의 배향을 흐트러뜨리기 쉬워지는 경향이 있다. 이 때 바람직한 상한은 3000이며, 3000을 초과하면, 제2 본 발명의 경화성 수지 조성물의 점도의 조정이 곤란하게 되는 경향이 있다.

[0080] 상기 라디칼 중합 개시제는 아세토니트릴속에서 측정된 350 nm에서의 몰 흡광 계수가 200 내지 $10,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 인 것이 바람직하다. 200 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 미만이면 액정 표시 소자용 시일제로서 이용한 경우에, 파장이 350 nm 미만인 고에너지선을 조사하지 않으면 충분히 경화시킬 수 없어, 이러한 고에너지선의 조사에 의해 액정이나 배향막이 열화되는 경향이 있다. 10,000 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 을 초과하면 액정 표시 소자용 시일제로서 이용한 경우에, 파장 350 nm 정도의 자외선을 조사했을 때 표면만이 먼저 경화되어, 내부를 충분히 경화시킬 수 없는 경향이 있다. 보다 바람직하게는 300 내지 3000 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이다.

[0081] 또, 본 명세서에서, 상기 몰 흡광 계수는 하기 수학식 1로 표시되는 상기 라디칼 중합 개시제를 포함하는 아세토니트릴 용액에 대한 램버트-비어의 식에 의해서 정해지는 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 의 값을 의미한다.

수학식 1

$$\log(I_0/I) = \epsilon c d$$

[0082]

[0083] 또한, 상기 수학식 1에서, I는 투과광의 강도, I_0 는 아세토니트릴 순용매의 투과광의 강도, c는 몰농도(M), d는 용액층의 두께(cm)를 나타내고, $\log(I_0/I)$ 는 흡광도를 나타낸다.

[0084] 상기 라디칼 중합 개시제는 아세토니트릴속에서 측정된 430 nm에서의 몰 흡광 계수가 100 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하인 것이 바람직하다. 100 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 을 초과하면 가시 광역인 파장 광에 의해 활성 라디칼이 발생하게 되어, 취급성이 매

우 나빠진다.

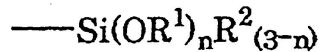
- [0085] 상기 라디칼 중합 개시제의 제조 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 종래 공지的方法和을 사용할 수 있는데, 예를 들면, (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 클로라이드를 이용하여, 상기 라디칼 중합 개시기와 수산기를 분자 내에 2개 이상 갖는 알코올 유도체를 (메트)아크릴 에스테르화하는 방법 및 상기 라디칼 중합 개시기와 수산기 또는 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 에폭시기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물 중 한쪽의 에폭시기를 반응시키는 방법 및 상기 라디칼 중합 개시기와 수산기 또는 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 에폭시기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물 중 한쪽의 에폭시기를 반응시키고, 추가로 잔여 에폭시기를 (메트)아크릴산 또는 활성 수소기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르모노머나 스티렌모노머 등과 반응시키는 방법 및 상기 라디칼 중합 개시기와 수산기 또는 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 환상 에스테르 화합물 또는 수산기를 갖는 카르복실산 화합물 등을 반응시키고, 추가로 상기 수산기를 (메트)아크릴에스테르화하는 방법 및 상기 라디칼 중합 개시기와 수산기 또는 아미노기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물과, 2관능 이소시아네이트 유도체로부터 우레탄 유도체를 합성하고, 추가로 또 다른 한쪽의 이소시아네이트를 (메트)아크릴산, 글리시돌, 수산기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르모노머, 스티렌모노머 등과 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0086] 상기 에폭시기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 2관능에폭시 수지 화합물을 들 수 있다.
- [0087] 상기 2관능 에폭시 수지 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지 등, 이들을 수소 첨가한 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지, 메타크릴렌디아민 등을 에폭시화한 질소 함유 에폭시 수지, 폴리부타디엔 또는 니트릴 부타디엔 고무(NBR) 등을 함유하는 고무 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 2관능 에폭시 수지 화합물은 고체상이거나, 액체상일 수도 있다.
- [0088] 상기 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 에스테르 모노머로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 등의 2가의 알코올인 모노(메트)아크릴레이트, 트리 메틸올에탄, 트리 메틸올프로판, 글리세린 등의 3가의 알코올인 모노(메트)아크릴레이트, 디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 이용하거나, 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0089] 상기 2관능 이소시아네이트 유도체로서는, 예를 들면, 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 크실렌 디이소시아네이트(XDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 나프틸렌 디이소시아네이트(NDI), 톨리딘 디이소시아네이트(TPDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 디시클로헥실 메탄 디이소시아네이트(HMDI), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHI) 등을 들 수 있다.
- [0090] 제2 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 상기 라디칼 중합 개시제의 배합량의 바람직한 하한은 경화성 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부, 바람직한 상한은 15 중량부이다. 0.1 중량부 미만이면 제2 본 발명의 경화성 수지 조성물을 충분히 경화시킬 수 없는 경향이 있고, 15 중량부를 초과하면 저장 안정성이 저하되는 경향이 있다. 보다 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 상한은 7 중량부이다.
- [0091] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 라디칼 중합 개시제 외에도 다른 라디칼 중합 개시제를 함유할 수도 있다. 이러한 다른 라디칼 중합 개시제로서는, 광및(또는) 열에 의해 라디칼을 발생시키는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0092] 상기 열에 의해 라디칼을 발생하는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 라우로일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드 등의 과산화물 및 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0093] 상기 광에 의해 라디칼을 발생하는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 아세토페논 화합물, 벤조페논 화합물, 벤조인 화합물, 벤조인에테르 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물, 티오크산톤 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 벤조페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 벤질, 벤조일이소프로필에테르, 벤질디메틸케탈, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 티오크산톤 등을 들 수 있다. 이들의 다른 라디칼 중합 개시제는 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0094] 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 상기 다른 라디칼 중합 개시제의 함유량의 바람직한 하한은 상기 경화성 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부, 바람직한 상한은 10 중량부이다. 0.1 중량부 미만이면 경화가 불충분하게 되는 경향이 있고, 10 중량부를 초과하면 라디칼 중합 개시제가 잔존하여 액정을 오염시킬 우려가 있다. 보

다 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.

[0095] 제3 본 발명은 광 및(또는) 열로 경화하는 경화성 수지, 중합 개시제 및 접착 보조제를 함유하는 경화성 수지 조성물로서, 상기 접착 보조제는 분자량이 500 이상인 알콕시실란 화합물, 및(또는) 분자량이 200 이상이고, 수소 결합성 관능기기가 2×10^{-3} 내지 7×10^{-3} mol/g인 알콕시실란 화합물인 경화성 수지 조성물이다.

[0096] 또한, 상기 알콕시실란 화합물은 하기 화학식 3에 의해 표시되는 화합물이다.

화학식 3



[0097]

[0098] 화학식 3에서, R^1 , R^2 이후에는 각각 독립적이며, 구조로서는 탄화수소기, 수소를 들 수 있지만, 보다 바람직한 것은 메틸기, 에틸기, 프로필기이다. 또한, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0099] 이러한 알콕시실란 화합물 중, 분자량이 500 이상인 것을 함유하는 제3 본 발명의 경화성 수지 조성물은 액정 표시 소자용 시일체로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 이용하더라도 접착 보조제에 기인하는 액정 오염이 발생되지 않는다.

[0100] 이러한 분자량이 500 이상인 알콕시실란 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, N-트리에톡시실릴프로필퀴닌 우레탄, (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리에톡시실란, (헵타데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리에톡시실란, 비스[(3-메틸디메톡시실릴)프로필]폴리프로필렌옥사이드, 비스(펜타디오네이트)티탄-0,0'-비스(옥시에틸)-아미노프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 이들의 알콕시실란 화합물은 예를 들면, 칫소사 및 아라카와가가꾸사가 제조한 "코프세란 E202" 등의 시판품을 이용하거나, 반응성기 및(또는) 중합성기를 갖는 알콕시실란으로부터 합성할 수도 있다.

[0101] 또한, 알콕시실란 화합물 중 분자량이 200 이상이고, 수소 결합성 관능기기가 2×10^{-3} 내지 7×10^{-3} mol/g인 것을 함유하는 제3 본 발명의 경화성 수지 조성물은 액정 표시 소자용 시일체로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 이용하더라도 접착 보조제에 기인한 액정 오염은 생기지 않는다.

[0102] 또한, 상기 수소 결합성 관능기기는 하기 수학적 2에 의해 산출할 수가 있다.

수학적 2

수소 결합성 관능기기가(mol/g)=1분자 중의 수소 결합성 관능기의수/분자량

[0103]

[0104] 상기 알콕시실란 화합물 중의 수소 결합성 관능기로서는 -NH_2 기를 제외한 수소 결합성을 갖는 관능기 또는 잔기 등이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, -OH 기, -SH 기, -NHR 기(R은 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 또는 이들의 유도체를 나타냄), -COOH 기, -NHOH 기 등의 관능기, 또한 분자 내에 존재하는 -NHCO- , -N H- , -CONHCO- , -NH-NH- 등의 잔기를 들 수 있다.

[0105] 이러한 분자량이 200 이상이고, 수소 결합성 관능기기가 2×10^{-3} 내지 7×10^{-3} mol/g인 알콕시실란 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, N-3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(N-알릴아미노)프로필트리메톡시실란, 비스(2-하이드록시에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]요소, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, 3-(2,4-디니트로페닐아미노)프로필트리에톡시실란, N-(하이드록시에틸)-N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, 2-하이드록시-4-(3-트리에톡시프로폭시)디페닐케톤, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 0-(메타크릴옥시에틸)-N-(트리에톡시실릴프로필)우레탄, N-(3-메타크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-1-페닐에틸-N'-트리에톡시실릴프로필우레아, 0-(프로파르길옥시)-N-(트리에톡시실릴프로필)우레탄, (3-트리에톡시실릴프로필)-t-부틸카르바메이트, N-(3-트리에톡시실릴프로필)-4-하이드록시부틸아미드, (S)-N-트리에톡시실릴프로필-0-멘토카르바메이트, 3-(트리에톡시실릴프로필)-p-니트로벤즈아미드, N-(트리에톡시실릴프로필)-0-폴리에틸렌옥사이드우레탄, N-트리에톡시실릴프로필퀴닌 우레탄, N-트리에톡시실릴프로

필리닌 우레탄, N-[5-(트리메톡시실릴)-2-아자-1-옥소-헨틸]카프로락탐, O-(비닐옥시에틸)-N-(트리메톡시실릴프로필)우레탄 등을 들 수 있다. 이들의 분자량이 200 이상이고, 수소 결합성 관능기가 2×10^{-3} 내지 7×10^{-3} mol/g인 알콕시실란 화합물은, 예를 들면, 컷소가 제조한 시판품 등을 이용할 수도 있다. 또한, 이들의 알콕시실란 화합물은 NH_2 기, NCO 기, 아크릴로일기, 에폭시기 등의 반응성 관능기를 갖는 시판 중인 알콕시실란 등으로부터 합성할 수도 있다. 예를 들면, 3-아미노프로필트리메톡시실란과 카렌즈(Karenz) MOI(쇼와덴코사 제조)와의 등량 반응물, 3-아미노프로필트리메톡시실란과 에피코트 828(재팬에폭시레진사 제조)과의 등량 반응물, 3-아미노프로필트리메톡시실란과 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란과의 등량 반응물, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란과 2-하이드록시에틸아크릴산에스테르수지와와의 등량 반응물, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란과 3-머캅토프로필트리메톡시실란과의 등량 반응물, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란과 3-글리시독시프로필트리메톡시실란과의 등량 반응물, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란과 2-하이드록시에틸아크릴산 에스테르 수지와와의 등량 반응물, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란과 3-머캅토프로필트리메톡시실란과의 등량 반응물 등을 들 수 있다.

- [0106] 상기 분자량이 500 이상인 알콕시실란 화합물과, 분자량이 200 이상이고, 수소 결합성 관능기가 2×10^{-3} 내지 7×10^{-3} mol/g인 알콕시실란 화합물은 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0107] 상기 알콕시실란 화합물은 중합성 관능기 및(또는) 반응성 관능기를 적어도 하나 이상 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 제3 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화시킬 때에 상기 알콕시실란 화합물은 경화물 중에 유입되기 때문에, 경화 후에 액정 중에 용출되지 않는다.
- [0108] 상기 중합성 관능기, 반응성 관능기로서는, 라디칼 중합성, 양이온 중합성, 음이온 중합성의 중합성 관능기 또는 활성 수소와 반응하는 반응성 관능기이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0109] 상기 중합성 관능기로서는, 예를 들면, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 에폭시기, 비닐기 등을 들 수 있다. 상기 활성 수소와 반응하는 반응성 관능기로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 에폭시기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 일반적인 시일제 경화 성분과 함께 경화하고, 보다 액정에 대하여 용해되기 어렵다는 점에서, 에폭시기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기를 포함하는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.
- [0110] 제3 본 발명의 경화성 수지 조성물 중에서의 상기 알콕시실란 화합물의 배합량의 바람직한 하한은 경화성 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부, 바람직한 상한은 20 중량부이다. 이 때 0.1 중량부 미만이면 접착 강도나 내수성의 기능을 충분히 발휘할 수 없는 경향이 있고, 20 중량부를 초과하면 경화성 등의 경화성 수지 조성물로서의 기본 기능을 손상시킬 우려가 있다.
- [0111] 본 발명자들은, 시일제의 접착성의 문제에 대하여 거듭하여 예의 검토한 바, 경화 후의 경화물의 유리 전이 온도가 특정한 값인 경화성 수지 조성물에, 특정한 코어 셀 구조를 갖는 수지 미립자를 배합함으로써, 광에 의해 경화된 경우이더라도 현저한 기관과의 접착성의 향상 효과가 얻어진다는 사실을 발견하여, 제4 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0112] 제4 본 발명은, 광 및(또는)열로 경화하는 경화성 수지, 중합 개시제 및 수지 미립자를 함유하는 경화성 수지 조성물로서, 상기 수지 미립자는 고무 탄성을 갖고 유리 전이 온도가 -10°C 이하인 수지를 포함하는 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 유리 전이 온도가 50 내지 150°C 인 수지를 포함하는 셀층을 가지며, 경화물은 승온 속도 $5^\circ\text{C}/\text{분}$, 주파수 10 Hz의 조건으로 동적 점탄성 측정법(DMA법)에 의해 측정된 유리 전이 온도가 120°C 이상인 경화성 수지 조성물이다.
- [0113] 상기 수지 미립자는 고무 탄성을 갖고 유리 전이 온도가 -10°C 이하인 수지를 포함하는 코어 입자와, 상기 코어 입자의 표면에 형성된 유리 전이 온도가 50 내지 150°C 인 수지를 포함하는 셀층을 갖는다.
- [0114] 또한, 본 명세서에서 유리 전이 온도는 특별히 한정하지 않는 한, 통상적인 DSC법에 의해 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 측정된 것을 의미한다.
- [0115] 상기 고무 탄성을 갖고 유리 전이 온도가 -10°C 이하인 수지로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, (메트)아크릴모노머의 중합체가 바람직하다.
- [0116] 상기 (메트)아크릴모노머로서는, 예를 들면, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 이

들의 (메트)아크릴모노머는 단독으로 중합하거나, 2종 이상을 공중합할 수도 있다.

- [0117] 상기 유리 전이 온도가 50 내지 150℃인 수지로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 이소프로필메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 4-클로로스티렌, 2-에틸스티렌, 아크릴로니트릴, 염화비닐 등을 중합한 중합체를 들 수 있다. 이들의 모노머는 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0118] 상기 수지 미립자의 입경은 제4 본 발명의 경화성 수지 조성물의 사용 목적에 의해 적절하게 선택되지만, 액정 표시 소자용 시일제로서 이용되는 경우, 바람직한 하한은 0.01 μm , 바람직한 상한은 5 μm 이다. 이 범위 내이면, 상기 경화성 수지에 대한 수지 미립자의 표면적이 충분히 크고, 효과적인 코어층의 팽윤 효과가 나타나, 액정 표시 소자용 시일제로서 이용했을 때의 기관 간의 갭 형성 작업성도 더 확보할 수가 있다.
- [0119] 상기 수지 미립자를 제조하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 코어를 구성하는 모노머만을 이용하여 유화 중합법에 의해 코어 입자를 형성시킨 후, 셸을 구성하는 모노머를 더 첨가하여 중합하고 코어 입자의 표면에 셸층을 형성시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0120] 제4 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 상기 수지 미립자 배합량의 바람직한 하한은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대하여 15 중량부, 바람직한 상한은 50 중량부이다. 15 중량부 미만이면 충분한 접착성 향상 효과가 얻어지지 않는 경향이 있고, 50 중량부를 초과하면 필요 이상으로 증점되는 경향이 있다. 보다 바람직한 상한은 20 중량부이다.
- [0121] 제4 본 발명의 경화성 수지 조성물은 경화물의 승온 속도 5℃/분, 주파수 10 Hz의 조건에서 동적 점탄성 측정법(DMA법)에 의해 측정된 유리 전이 온도가 120℃ 이상이다. 120℃ 미만이면 상기 수지 미립자를 첨가하더라도 유리 기관과의 접착성의 향상 효과가 얻어지지 않는다. 유리 전이 온도의 상한은 특별히 없지만, 바람직한 상한은 180℃이다. 180℃를 초과하면 접착성이 충분히 얻어지지 않는 경향이 있다. 보다 바람직한 상한은 150℃이다.
- [0122] 또한, 여기서 경화물은 광 및(또는) 열에 의해 경화시킨 경화물을 의미한다.
- [0123] 제4 본 발명의 경화성 수지 조성물은 유리 기관을 접착하고, 경화시켰을 때의 접착 강도가 150 N/cm² 이상인 것이 바람직하다. 150 N/cm² 미만이면 얻어지는 액정 표시 장치의 강도가 부족한 경향이 있다.
- [0124] 또, 상기 접착 강도는, 예를 들면, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 이용하여 2장의 유리 기관을 접착하여 경화시킨 후, 2장의 유리 기관을 박리하는 데 요하는 인장 강도로부터 구할 수 있다.
- [0125] 본 발명자들은 갭 불균일의 문제에 대하여 거듭하여 예의 검토한 바, 무기 입자를 함유하고, 특정한 평균 선팽창율을 나타내는 경화성 수지 조성물을 이용하면, 기관 어긋남에 의한 셀 갭 불균일이 생기지 않는다는 사실을 발견하여 제5 및 제6 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0126] 제5 본 발명은, 광 및(또는) 열로 경화하는 경화성 수지, 중합 개시제 및 평균 입경이 1 μm 이하인 무기 입자를 함유하는 경화성 수지 조성물로서, 광만으로 경화시켰을 때의 경화물의 유리 전이 온도보다 40℃ 낮은 온도로부터 유리 전이 온도보다 10℃ 낮은 온도까지의 평균 선팽창율 α_1 이 1×10^{-4} 내지 $5 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 이고, 유리 전이 온도보다 10℃ 높은 온도로부터 유리 전이 온도보다 40℃ 높은 온도까지의 평균 선팽창율 α_2 가 2×10^{-4} 내지 $1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 인 경화성 수지 조성물이다.
- [0127] 제6 본 발명은 광 및(또는) 열로 경화하는 경화성 수지, 중합 개시제 및 평균 입경이 1 μm 이하인 무기 입자를 함유하는 경화성 수지 조성물로서, 광 및 열에 의해 경화시켰을 때의 경화물의 유리 전이 온도보다 40℃ 낮은 온도로부터 유리 전이 온도보다 10℃ 낮은 온도까지의 평균 선팽창율 α_1 이 5×10^{-5} 내지 $1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 이고, 유리 전이 온도보다 10℃ 높은 온도로부터 유리 전이 온도보다 40℃ 높은 온도까지의 평균 선팽창율 α_2 가 1×10^{-4} 내지 $3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 인 경화성 수지 조성물이다.
- [0128] 제5 및 제6의 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지로서는, 1분자 중에 환상 에테르기와 라디칼 중합성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이것에 의해 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물은 광 경화성과 열 경화성을 함께 갖게 되어, 적하 공법에 의한 액정 표시 장치의 제조에 이용하는 시일제, 입구밀봉제 및

상하 도통 재료 중 적어도 하나로서 이용했을 때, 광 조사에 의해 가경화시킨 후에 가열에 의해 본경화를 행할 수 있다.

- [0129] 상기 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지의 환상 에테르기로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에폭시기 또는 옥세탄기가 바람직하다. 또한, 상기 반응성 수지 중의 라디칼 중합성 관능기로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, (메트)아크릴기가 바람직하다.
- [0130] 상기 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지 중에서의 환상 에테르기와 라디칼 중합성 관능기를 합한 관능기 당량의 바람직한 하한은 2.5 mmol/g, 바람직한 상한은 5.5 mmol/g이다. 2.5 mmol/g 미만이면 내열성이나 내습성이 떨어지는 경향이 있고, 5.5 mmol/g을 초과하면 기관 등에 대한 밀착성이 불충분해지는 경향이 있다.
- [0131] 상기 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지 중에서의 라디칼 중합성 관능기의 관능기 당량의 바람직한 하한은 2.0 mmol/g, 바람직한 상한은 5.0 mmol/g이다. 2.0 mmol/g 미만이면 내열성이나 내습성이 떨어지는 경향이 있고, 5.0 mmol/g을 초과하면 기관 등에 대한 밀착성이 불충분해지는 경향이 있다. 상기 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지 중에서의 라디칼 중합성 관능기의 당량을 환상 에테르기의 당량으로 나눈 값의 바람직한 하한은 1, 바람직한 상한은 9이다. 1 미만이면 광 반응성이 저하되어, 갭 조정 후에 시일제에 광을 조사하여도 초기의 일시적인 경화가 행해지지 않을 뿐만 아니라, 액정으로 용출이 커지는 경향이 있고, 9를 초과하면 접착성이나 투습성의 면에서 불충분해지는 경향이 있다.
- [0132] 상기 제5 및 제6의 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지는 액정과 상용성을 낮춰 오염을 없앤다는 관점에서 수산기 및(또는) 우레탄 결합을 갖는 것이 바람직하며, 내열성 향상 면에서 비페닐 골격, 나프탈렌 골격, 비스페놀골격, 노볼락형 에폭시 수지의 부분 (메트)아크릴화물로부터 선택되는 적어도 하나의 분자 골격을 갖는 것이 바람직하다.
- [0133] 상기 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지는 추가로 원자수 24 이하의 환상 구조를 갖는 것이 바람직하다. 여기서 원자수는, 상기 환상 구조를 구성하는 분자 중의 탄소, 수소, 산소 등의 원자수의 합계를 의미한다. 원자 수가 24를 초과하면 후술하는 선펡창 계수를 만족시킬 수 없거나, 내열성이 떨어지는 경향이 있다.
- [0134] 상기 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지 중에서의 환상 구조의 당량의 바람직한 하한은 1.5 mmol/g, 바람직한 상한은 6.0 mmol/g이다. 1.5 mmol/g 미만이면 선펡창 계수가 커져 후술하는 범위를 만족시킬 수 없는 경향이 있고, 6.0 mmol/g을 초과하면 기관 등에 대한 밀착성이 불충분해지는 경향이 있다.
- [0135] 상기 환상 구조를 구성하는 원자로서는 특별히 한정되지 않지만, 골격 구조는 탄소 원자인 것이 바람직하고, 이러한 환상 구조는 방향족성인 것이 바람직하다.
- [0136] 상기 방향족성으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 벤젠, 인덴, 나프탈렌, 테트라린, 안트라센, 페난트렌 등을 들 수 있다.
- [0137] 상기 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에 이용하는 경화성 수지의 수평균 분자량의 바람직한 하한은 300, 바람직한 상한은 550이다. 300 미만이면 액정으로 용출되어 액정의 배향을 흐트러뜨리는 경향이 있고, 550을 초과하면 증점으로 인해 시일제, 입구밀봉재 또는 상하 도통 재료의 제조가 곤란해지는 경향이 있다.
- [0138] 상기 무기 입자는 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물의 경화 수축을 방지하여, 후술하는 선펡창 계수를 달성시키는 역할을 갖는다.
- [0139] 상기 무기 입자로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 실리카, 규조토, 알루미나, 산화아연, 산화철, 산화마그네슘, 산화주석, 산화티탄, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 탄산마그네슘, 황산바륨, 석고, 규산칼슘, 탈크, 유리 비드, 건운모 활성 백토, 벤토나이트, 질화알루미늄, 질화규소, 스펙타이트, 몬모릴로나이트, 알로판, 티탄산칼륨, 제올라이트, 세피올라이트, 탄산칼슘, 칼시아, 마그네시아, 페라이트, 헤마타이트, 붕산알루미늄 등을 포함하는 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 실리카, 알루미나가 바람직하다.
- [0140] 상기 무기 입자의 형상으로서 특별히 한정되지 않지만, 구상, 침상, 판상 등의 정형물 또는 비정형물을 들 수 있다.
- [0141] 상기 무기 입자는, 스페이서기를 통해 이미다졸 골격과 알콕시실릴기가 결합한 구조를 갖는 이미다졸 실란 화합물, 에폭시 실란 화합물 및 아미노 실란 화합물을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나에 의해 표면 처리될

수도 있다. 이러한 표면 처리를 실시함으로써 상기 무기 입자와 상기 반응성 수지와와의 친화성을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 이들이 실란 커플링제로서 작용하여 접착력이나 보존 안정성이 향상한다.

[0142] 상기 무기 입자의 평균 입径의 상한은 $1\ \mu\text{m}$ 이다. $1\ \mu\text{m}$ 를 초과하면 본 발명의 광열 경화성 수지 조성물을 광 및 (또는)열에 의해 경화한 경화물의 표면이 요철이 되어, 셀 갭의 정밀도가 떨어진다. 바람직한 하한은 $0.01\ \mu\text{m}$, 바람직한 상한은 $0.1\ \mu\text{m}$ 이다. $0.01\ \mu\text{m}$ 미만이면 텍스트로피성이 높아져서 응집물이 발생하는 경향이 있다.

[0143] 제5 및 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 상기 무기 입자의 함유량은 경화성 수지 100 중량부에 대하여 바람직한 하한이 10 중량부, 바람직한 상한이 50 중량부, 보다 바람직한 하한이 15 중량부, 보다 바람직한 상한이 35 중량부이다.

[0144] 제5 본 발명의 경화성 수지 조성물은 광만으로 경화시켰을 때의 경화물의 유리 전이 온도보다 40°C 낮은 온도로부터 유리 전이 온도보다 10°C 낮은 온도까지의 평균 선팽창율 α_1 이 1×10^{-4} 내지 $5 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 이고, 유리 전이 온도보다 10°C 높은 온도로부터 유리 전이 온도보다 40°C 높은 온도까지의 평균 선팽창율 α_2 가 2×10^{-4} 내지 $1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 이다. 평균 선팽창율 α_1 이 1×10^{-4} 미만이거나, 평균 선팽창율 α_2 가 $2 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 미만이면 적하 공법에 의한 액정 표시 장치의 제조에 이용하는 시일제, 입구밀봉제 또는 상하 도통 재료로서 이용했을 때, 광 조사에 의한 가경화 후에 가열에 의한 본경화를 행하여도 기관 등으로 밀착이 불충분해져서 충분한 접착성이 얻어지지 않는다. 평균 선팽창율 α_1 이 $5 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 를 초과하거나, 평균 선팽창율 α_2 가 $1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$ 를 초과하면, 가경화 시에 기관이 어긋나거나 셀 갭 불균일이 생긴다.

[0145] 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물은 광 및 열에 의해 경화시켰을 때의 경화물의 유리 전이 온도보다 40°C 낮은 온도로부터 유리 전이 온도보다 10°C 낮은 온도까지의 평균 선팽창율 α_1 이 5×10^{-5} 내지 $1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 이고, 유리 전이 온도보다 10°C 높은 온도로부터 유리 전이 온도보다 40°C 높은 온도까지의 평균 선팽창율 α_2 가 1×10^{-4} 내지 $3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 이다. 평균 선팽창율 α_1 이 $5 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 미만이거나, 평균 선팽창율 α_2 가 $1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 미만이면 적하 공법에 의한 액정 표시 장치의 제조에 이용하는 시일제, 입구밀봉제 또는 상하 도통 재료로서 이용했을 때, 광 조사에 의한 가경화 후에 가열에 의한 본경화를 행하여도 기관 등으로 밀착이 불충분해져서 충분한 접착성이 얻어지지 않는다. 평균 선팽창율 α_1 이 $1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 를 초과하거나, 평균 선팽창율 α_2 가 $3 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 를 초과하면, 얻어지는 액정 표시 장치의 내열성이나 냉열 사이클 특성이 떨어진다.

[0146] 이상 설명한 제1 내지 제3 본 발명의 경화성 수지는 주로 액정 오염의 문제를 해결하는 것이고, 제4 본 발명의 경화성 수지는 주로 접착성의 문제를 해결하는 것이며, 제5 내지 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물은 주로 셀 갭의 문제를 해결하는 것이다. 이들은 독립적으로 실시할 수도 있지만, 각각의 목적을 저해하지않는 범위에서 병용함으로써 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 이용하는 액정 표시 소자용 시일제에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0147] 제1 내지 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물은 경화제를 더 함유할 수도 있다. 상기 경화제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 아민 화합물, 다가페놀계 화합물, 산무수물 등을 들 수 있다.

[0148] 상기 아민 화합물은, 분자 중에 하나 이상의 1 내지 3급의 아미노기를 갖는 화합물을 의미하는데, 예를 들면, 메타페닐렌 디아민, 디아미노디페닐메탄 등의 방향족아민; 2-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸 등의 이미다졸 화합물; 2-메틸이미다졸린 등의 이미다졸린 화합물; 세바신산 디히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드 등의 디히드라지드 화합물; 디시안디아미드 등을 들 수 있다. 또한, 아지노모토판인테크노사에 의해 시판중인 아미큐어 PN-23, 아미큐어 MY-24 등의 아민 아다트류도 이용할 수 있다.

[0149] 상기 다가 페놀계 화합물로서는, 예를 들면, 제펜에폭시레진사에 의해 시판중인 에피큐어 170, 에피큐어 6065 등의 폴리페놀 화합물; 에피큐어 MP402FPI 등의 노블락형 페놀 수지 등을 들 수 있다.

[0150] 상기 산무수물로서는, 예를 들면, 제펜 에폭시 레진사에 의해 시판중인 에피큐어 YH-306, YH-307 등을 들 수 있다.

[0151] 이들의 경화제는 단독으로 이용하거나, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 그 중에서도, 경화성 수지와 혼합한 경우의 저온 경화성, 가용 시간이 우수하기 때문에 고체 아민 화합물이 보다 바람직하다. 상기 고체 아민 화합물

중에서도 경화성조성물의 보존 안정성이란 관점에서 용점이 100℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [0152] 제1 내지 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물에서의 상기 경화제의 함유량의 바람직한 하한은, 상기 경화성 수지 100 중량부에 대하여 0.1 중량부, 바람직한 상한은 100 중량부이다. 0.1 중량부 미만이면 경화가 불충분해지는 경향이 있고, 100 중량부를 초과하면 경화성 수지 조성물의 보존 안정성이 떨어지는 우려가 있다. 보다 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 상한은 50 중량부이다.
- [0153] 제1 내지 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물은 더욱 필요에 따라서 텍소트로피성을 조정하는 요변제, 겹조정제, 소포제, 레벨링제, 중합 금지제, 충전제 등의 충전 재료 등을 함유할 수도 있다.
- [0154] 제1 내지 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물을 제조하는 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 상기 경화성 수지, 중합 개시제 및 필요에 따라서 배합되는 각종 첨가제 등을, 종래 공지의 방법에 의해 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 이 때, 이온성의 불순물을 제거하기 위해 층상 규산염 광물 등의 이온 흡착성 고체와 접촉시킬 수도 있다. 또한, 제1 내지 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물을 제조할 때에는 경화성 수지 조성물을 구성하는 성분을 혼합한 후에 필터를 이용하여 여과를 행하는 공정을 행하는 것이 바람직하다.
- [0155] 통상적으로 경화성 수지와 경화제나 충전제와의 친화성은 반드시 높지 않기 때문에 통상적인 방법에 의해 각 성분을 혼합한 것만으로는 경화제나 충전제가 수지 중에 충분히 분산되지 않고, 그 일부는 응집하여 응집체를 형성하게 된다. 이러한 응집체가 발생하지 않아도 종래의 공법에 의해 액정 표시 소자용 밀봉제를 제조하는 경우에는, 열 프레스 공정에 의해 셀 갭이 조정되기 때문에 거의 영향은 없었다. 그러나, 적하 공법에 의해 액정 표시 소자를 제조하는 경우에는, 열 프레스에 의한 셀 갭의 조정 공정이 없기 때문에 액정 표시 소자용 시일제 중에 입경의 큰 응집체가 포함될 때에는 얻어지는 액정 표시 소자의 셀 갭에까지 영향을 미친다고 생각된다.
- [0156] 경화성 수지 조성물을 구성하는 성분을 혼합한 후에 필터를 이용하여 여과를 행함으로써, 셀 갭에 영향을 주는 비교적 입경이 큰 응집체를 확실하게 제거할 수 있기 때문에 상기 응집체에 기인한 셀 갭 불량이 생기지 않는다.
- [0157] 경화성 수지 조성물을 구성하는 성분을 혼합한 후에 필터를 이용하여 여과를 행하는 공정을 갖는 경화성 수지 조성물의 제조 방법 또한 본 발명의 특징 중의 하나이다.
- [0158] 상기 필터로서는, 적어도 목적으로 하는 액정 표시 소자의 셀 갭에 영향을 미치는 정도의 입경의 응집체를 제거할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 목적으로 하는 액정 표시 소자의 셀 갭의 2배 이상의 입경을 갖는 응집체를 제외하는 것, 보다 바람직하게는, 목적으로 하는 액정 표시 소자의 셀 갭 이상의 입경을 갖는 응집체를 제외하는 것이다. 다만, 회로 등의 투명 기판 상에 형성된 부품이 시일부의 일부 또는 전부에 걸친 구조의 액정 표시 소자의 경우에는, 상기 부품의 크기 분만큼 시일부의 폭이 실제의 셀 갭보다도 좁게 되기 때문에, 그 좁게 된 시일부의 폭 이상의 입경을 갖는 응집체를 제외하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0159] 이러한 필터로서는, 예를 들면, 목적으로 하는 액정 표시 소자의 기판 간 거리(셀 갭) 이상의 입경을 갖는 입자의 수집 효율이 70% 이상인 것, 유량 2 L/min, 압력 4.6 N/cm²의 공기를 흘렸을 때의 공기 유동 저항치가 10 mmH₂O 이상인 것 등을 들 수 있다.
- [0160] 또한, 경화성 수지 조성물은 점도가 높기 때문에 상기 여과 시에는 경화성 수지 조성물을 가압하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 필터로서는 가압에도 견딜 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 필터로서는 스테인레스 등의 금속이나 세라믹 등을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0161] 또한, 상기 여과 공정에서는 여과할 때의 온도는 경화 반응을 억제하기 위해서 낮을수록 바람직하지만, 조금이라도 상기 경화성 수지 조성물의 점도를 저하시켜 여과 효율을 향상시키기 위해서 경화가 일어나지 않는 범위 내에서 상기 경화성 수지 조성물을 가열하는 것이 바람직하다. 상기 여과 시의 상기 경화성 수지 조성물 온도의 바람직한 하한은 25℃, 바람직한 상한은 70℃이다. 이 범위 밖이면 여과 효율이 나빠질 뿐만 아니라, 여과 시에 걸리는 가열 시간이 길어지기 때문에 여액의 점도가 상승하거나, 보존시 또는 사용시에서의 시일제의 점도 상승 정도가 커지는 경향이 있다. 보다 바람직한 하한은 30℃, 보다 바람직한 상한은 60℃이다.
- [0162] 또한, 경화성 수지 조성물의 구성 성분, 특히 경화제에 대하여 상온 부근에서의 상기 경화성 수지 조성물의 점도 상승을 가능한 한 억제할 수 있는 것을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0163] 상기 필터를 이용하여 여과를 행하는 공정에 앞서서는, 경화성 수지 조성물을 구성하는 성분을 충분히 혼합해 놓는 것이 바람직하다. 혼합이 불충분하면 필터에 의해 제거되는 성분의 양이 많아져서, 설계대로의 성능을 갖

는 액정 표시 소자용 시일제가 얻어지지 않지 않는 경향이 있다.

- [0164] 상기 혼합의 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 종래부터 행해지고 있는 유성식 혼련기나 3개의 롤 등을 이용하는 방법을 들 수 있다.
- [0165] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 목적으로 하는 액정 표시 소자의 기관 간 거리 이상의 입경을 갖는 입자의 함유율이 30 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0166] 제1 내지 제6 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 액정 표시 소자용 시일제로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 이용할 때, 액정의 오염이 적고, 기관과의 접착성이 우수할 뿐만 아니라, 셀 갭 불균일이 생기지 않는다.
- [0167] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 액정 표시 소자용 시일제 또한 본 발명의 특징 중 하나이다.
- [0168] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 액정 표시 소자용 입구밀봉제도 또한 본 발명의 특징 중 하나이다.
- [0169] 또한, 액정 표시 소자에는, 일반적으로, 2장의 투명 기관 상의 대향하는 전극 간을 상하 도통시키기 위해서 상하 도통 재료가 사용되고 있다. 상기 상하 도통 재료는 통상적으로 경화성 수지 조성물에 도전성 미립자가 함유되어 구성되어 있다.
- [0170] 본 발명의 경화성 수지 조성물과 도전성 미립자를 포함하는 액정 표시 소자용 상하 도통 재료 또한 본 발명의 특징 중 하나이다.
- [0171] 상기 도전성 미립자로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 금속 미립자; 수지 기재 미립자에 금속 도금을 실시한 것(이하, "금속 도금 미립자"라 함), 수지 기재 미립자에 금속 도금을 실시한 후 수지 등으로 피복한 것(이하, "피복 금속 도금 미립자"라 함) 및 이들 금속 미립자, 금속 도금 미립자, 피복 금속 도금 미립자의 표면에 돌기를 갖는 것 등을 들 수 있다. 그 중에서도 수지 조성물 중으로의 균일 분산성이나 도전성이 우수하기 때문에, 금 도금 또는 구리 도금을 실시한 금속 도금 미립자나 피복 금속 도금 미립자가 바람직하다.
- [0172] 상기 도전성 미립자의, 상기 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대한 배합량의 바람직한 하한은 0.2 중량부, 바람직한 상한은 5 중량부이다.
- [0173] 본 발명의 액정 표시 소자용 상하 도통 재료를 제조하는 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 상기 경화성 수지 조성물, 상기 도전성 미립자 등을 소정의 배합량이 되도록 배합하고, 진공 유성식 교반 장치 등으로 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0174] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제, 본 발명의 액정 표시 소자용 입구밀봉제 및, 본 발명의 액정 표시 소자용 상하 도통 재료 중 적어도 하나를 이용하여 액정 표시 소자를 제조하는 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 이하의 방법에 의해 제조할 수가 있다. ITO 박막 등의 2장의 전극이 부착된 투명 기관의 한쪽에, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제를 스크린 인쇄, 디스펜서 도포 등에 의해 직사각형의 시일 패턴을 형성한다. 또한, 다른 한쪽의 투명 기관에, 본 발명의 액정 표시 소자용 상하 도통 재료를 디스펜서 도포 등에 의해 소정의 전극 상에 상하 도통용 패턴을 형성한다. 또한, 상하 도통 재료를 이용하는 대신에 시일제에 도전성 미립자를 함유시켜 상하 도통을 도모하는 것도 가능하다. 계속해서, 시일제 미경화의 상태로 액정의 미소한 방울을 투명 기관의 프레임 내 전체 면에 적하도포하고, 곧바로 다른쪽의 투명 기관을 상하 도통 재료 미경화의 상태에서 중첩시켜 시일부 및 상하 도통 재료부에 자외선을 조사하여 경화시킨다. 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제 및 본 발명의 액정 표시 소자용 상하 도통 재료가 열 경화성을 갖는 경우에는, 추가로 100 내지 200℃의 오븐속에서 1시간 가열 경화시켜 경화를 완료시키고 액정 표시 소자를 제조한다.
- [0175] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제, 본 발명의 액정 표시 소자용 입구밀봉제, 및 본 발명의 액정 표시 소자용 상하 도통 재료 중 적어도 하나를 이용하여 형성되는 액정 표시 소자 또한 본 발명의 특징 중 하나이다.
- [0176] 또한, 본 발명자들은 적하 공법에 의해 제조된 액정 표시 소자에 대하여 예의 검토를 행한 결과, 배향막과 시일제가 접촉하고 있는 경우에서 액정 재료가 오염되기 쉽고, 표시 화상의 불량에 생기기 쉽다는 사실을 발견하였다. 따라서, 액정 표시 소자에서 배향막과 시일제를 접촉되지 않는 구조로 함으로써 표시 불량을 효과적으로 방지할 수가 있다.
- [0177] 한쪽의 면 중 적어도 일부에 배향막이 형성된 한쌍의 투명 기관이, 그의 외주 부근을 에워싸도록 형성된 시일제

를 통해 상기 배향막이 형성된 면끼리 대치되도록 일정한 간격을 두고 대향 배치되고, 상기 투명 기관 및 시일 제에 의해 형성된 공간에 액정 재료가 봉입되어 있는 액정 표시 소자로서, 상기 배향막과 상기 시일제가 접촉하지 않는 액정 표시 소자 또한 본 발명의 특징 중 하나이다.

[0178] 도 1은 본 발명의 액정 표시 소자의 일례를 모식적으로 나타내는 부분 확대단면도이고, 도 2는 본 발명의 액정 표시 소자의 일례를 나타내는 수평 단면도이다.

[0179] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 액정 표시 소자(10)는 그의 표면에 배향막(13)이 형성된 2장의 투명 기관(11)이 배향막(13)끼리 대향하도록 시일제(12)를 통해 접착된 구조로 되어 있다.

[0180] 또한, 도시하지는 않지만, 투명 기관(11)과 배향막(13)과의 사이에는, 예를 들면, 주석 도핑 산화 인듐막(ITO막) 등을 포함하는 투명 전극이 형성되어 있다.

[0181] 이러한 투명 전극은 상기 투명 기관의 표면에 공지의 진공 증착법, 스퍼터링법, 파이프졸법, 딥핑법 등에 의해 형성할 수가 있다.

[0182] 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 본 발명의 액정 표시 소자(10)에 있어서, 시일제(12)는 투명 기관(11)의 외주 부근을 에워싸도록 형성되며, 배향막(13)은 투명 기관(11)의 표면으로서, 시일제(12)로 둘러싸인 영역 내에 시일제(12)와 접촉하지 않도록 형성되어 있다.

[0183] 본 발명의 액정 표시 소자(10)에서, 시일제(12)와 배향막(13)은 비접촉이면 무방하나, 이들은, 5 μm 이상 떨어져 있는 것이 바람직하다. 5 μm 미만이면 표시 불량을 방지할 수 없는 경향이 있다.

[0184] 또한, 본 발명의 액정 표시 소자는, 도 1 및 도 2에 도시한 구조에 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 스페이서, TFT 소자, 컬러필터 등의 액정 표시 소자로서 필요한 종래 공지의 어떠한 부재가 마련된 구조일 수도 있다.

[0185] 본 발명의 액정 표시 소자를 구성하는 투명 기관으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 유리, 수지 등 종래부터 액정 표시 소자로서 이용되고 있는 공지의 것을 들 수 있다. 또한, 상기 투명 기관의 크기 및 두께로서는 특별히 한정되지 않지만, 목적으로 하는 액정 표시 소자의 크기에 맞춰 적절하게 결정된다.

[0186] 또한, 상기 배향막으로서 특별히 한정되지 않지만, 종래부터 액정 표시 소자에 사용되어 있는 것을 사용할 수가 있는데, 내열성, 내약품성 및 투명 기관에 대한 접착성 등이 우수하기 때문에 폴리이미드가 일반적으로 사용된다.

[0187] 이러한 구조의 본 발명의 액정 표시 소자는, 예를 들면, 이하의 방법에 의해 제조할 수가 있다.

[0188] 우선, ITO 박막 등의 2장의 전극이 부착된 투명 유리 기관의 쌍방 면의 소정의 위치에 플렉소 인쇄, 그라비아 인쇄, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄 및 스핀 코팅 등을 이용하여 폴리이미드 등을 포함하는 직사각형의 배향막을 형성한다. 이 때, 시일제의 도포 위치에 배향막이 형성되지 않도록 한다.

[0189] 다음에, 상기 배향막에 러빙 처리 등의 배향 처리를 실시한 후에, 상기 투명 기관의 외주 부근으로서, 배향막과 접촉하지 않는 위치에 시일제를 스크린 인쇄, 디스펜서 도포 등에 의해 상기 배향막을 둘러싸도록 한 형상의 시일 패턴을 형성한다.

[0190] 다음에, 밀봉제 미경화의 상태에서 액정의 미소한 방울을 투명 기관의 시일제에 의해 둘러싸인 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 곧바로 다른쪽의 투명 기관을 중첩시켜 시일부에 자외선을 조사하여 경화시킨다. 상기 시일제가 열 경화성을 갖는 경우에는, 다시 80 내지 200℃의 오븐속에서 0.5 내지 2시간 가열 경화시켜 경화를 완료시키고, 본 발명의 액정 표시 소자를 제조할 수가 있다.

[0191] 본 발명의 액정 표시 소자는 투명 기관 상에 형성된 배향막과 시일제가 접촉되지 않기 때문에, 가장 액정 재료가 오염되기 쉬운 시일제가 형성된 주변 부근의 액정 재료가 오염되기 어렵기 때문에 고품질의 표시 화상이 얻어진다.

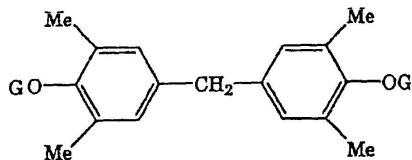
[0192] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0193] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 자세히 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

[0194] (실시예 1)

- [0195] 하기 화학식 4로 표시되는 결정성 에폭시 수지(신니테쯔 가가꾸사 제조; YSLV-80XY, 융점 78℃) 1000 중량부, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀 2 중량부, 반응 촉매로서 트리에틸아민 2 중량부, 아크릴산 200 중량부를 공기를 송입하면서, 90℃에서 환류 교반하면서 5시간 동안 반응시키고, 비결정성 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물)를 얻었다.

화학식 4



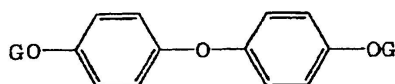
- [0196]
- [0197] 상기 식에서 G는 글리시딜기를 나타낸다.
- [0198] 트리메틸올프로판 134 중량부, 중합 개시제로서 BHT 0.2 중량부, 반응 촉매로서 디부틸주석디라우릴레이트 0.01 중량부, 이소포론 디이소시아네이트 666 중량부를 첨가하고, 60℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 이어서, 2-히드록시에틸아크릴레이트 25.5 중량부 및 글리시돌 111 중량부를 첨가하고, 공기를 송입하면서 90℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하여 우레탄 변성 부분 아크릴화물을 얻었다.
- [0199] 얻어진 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지 40 중량부, 우레탄 변성 부분 아크릴화물 20 중량부, 잠재성 열 경화제로서 히드라지드계 경화제(아지노모토 파인 테크노사 제조, 아미큐어 VDH) 15 중량부, 광 중합 개시제로서 2,2-디에톡시아세토페논 1 중량부, 실리카 입자(평균 입경 1.5 μm) 23 중량부, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 1 중량부를 3개 물을 사용하여 균일한 액이 될 때까지 충분히 혼합하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0200] 얻어진 경화성 수지 조성물을 액정 표시 소자용 시일제로서 액정 표시 장치를 제조하였다.
- [0201] 즉, 투명 전극을 부착한 2장의 투명 기판의 한쪽에 시일제를 직사각형의 프레임을 그리는 것처럼 디스펜서로 도포하였다. 계속해서, 액정(닛소사 제조, JC-5004LA)의 미소 액정을 투명 기판의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 기판을 중첩하여, 시일부에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 100 mW/cm^2 의 강도로 30초간 조사하였다. 그 후, 액정 어닐링을 120℃에서 1시간 동안 행하여 열경화시켜 액정 표시 장치를 얻었다.

[0202] (실시예 2)

- [0203] 하기 화학식 5로 표시되는 결정성 에폭시 수지(신니테쯔 가가꾸사 제조; YSLV-80DE, 융점 79℃) 1000 중량부, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀 2 중량부, 반응 촉매로서 트리에틸아민 2 중량부, 아크릴산 200 중량부를 공기를 송입하면서, 90℃에서 환류 교반하면서 5시간 동안 반응시켜 결정성 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물)를 얻었다.

- [0204] 비결정성 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물) 대신에 이 결정성 (메트)아크릴산 변성 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 경화성 수지 조성물을 제조하고, 이것을 시일제로서 액정 표시 장치를 제조하였다.

화학식 5

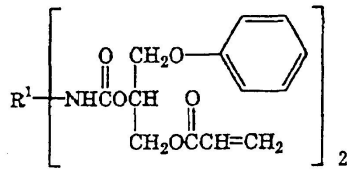


- [0205]
- [0206] 상기 식에서 G는 글리시딜기를 나타낸다.
- [0207] (비교예 1)

- [0208] 하기 화학식 6으로 표시되는 우레탄아크릴레이트(교에이샤 가가꾸사 제조, AH-600) 35 중량부, 2-히드록시부틸아크릴레이트 15 중량부, 이소보닐아크릴레이트 50 중량부, 벤조페논 3 중량부를 포함하는 경화성 수지 조성물

을 균일한 액이 되도록 혼합하여 광 경화형의 시일제를 얻고, 이것을 사용하여 액정 표시 장치를 제조하였다.

화학식 6

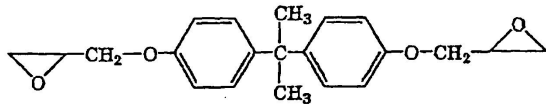


상기 식에서 R^1 은 탄소수 5의 알킬쇄를 나타낸다.

(비교예 2)

하기 화학식 7로 표시되는 비스페놀 A 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진사 제조, 에피코트 828US) 50 중량부, 히드라지드계 경화제(닛뽀 히드라진 고교사 제조, NDH) 25 중량부를 포함하는 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합하여 시일제를 얻고, 이것을 사용하여 액정 표시 장치를 제조하였다.

화학식 7



실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조한 액정 표시 장치에 대해서 60℃, 95 % RH, 500시간 동안 방치 전후에, 시일부 주변의 액정에 발생하는 색 얼룩을 육안으로 관찰하고, ◎(색 얼룩이 전혀 없음), ○(색 얼룩이 약간 있음), △(색 얼룩이 조금 있음), ×(색 얼룩이 상당히 있음)의 4 단계로 액정 오염성의 평가를 행하였다. 또한, 여기서는 각각에 대해 샘플수 5로 행하였다.

결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	색 얼룩 평가
실시예 1	○
실시예 2	◎
비교예 1	×
비교예 2	×

(실시예 3)

실시예 1과 동일하게 하여 얻어진 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합한 후, 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 도전성 미립자로서 금 도금을 실시한 금속 도금 미립자(세끼스이가가꾸 고교사 제조, 마이크로필 AU-206) 2 중량부를 배합하고, 진공 유성식 교반 장치로 혼합하여 액정 표시 소자용 상하 통전 재료를 제조하였다.

투명 기판에 얻어진 상하 통전 재료를 디스펜서 도포에 의해 상하 통전용 전극 상에 상하 통전용 패턴을 형성한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 액정 표시 장치를 제조하였다.

얻어진 액정 표시 장치를 60℃, 95 % RH 환경하에서 500시간 동안 방치했지만, 통전성은 양호하였다.

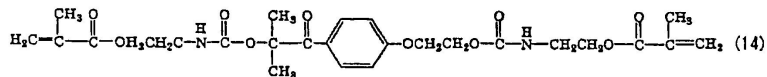
(실시예 4)

[0222] (1) 라디칼 중합 개시제의 제조

[0223] 반응 플라스크에 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 50 몰을 넣고, 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다.

[0224] 그 중에 디부틸주석디라우레이트 0.05 몰과 2-메타크릴옥시에틸렌이소시아네이트(쇼와 덴코사 제조) 100 몰을 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 추가로 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 8-14로 표시되는 라디칼 중합 개시제 A를 얻었다.

화학식 8



[0225]

[0226] (2) 경화성 수지 조성물의 제조

[0227] 얻어진 라디칼 중합 개시제 A3 중량부, 경화성 수지로서 부분 아크릴레이트화 에폭시 수지(다이셀·UCB사 제조, UVAC1561) 40 중량부, 아크릴레이트 변성 에폭시 수지(다이셀·UCB사 제조, EB3700) 20 중량부, 충전제로서 구상 실리카(애드마텍스사 제조, S0-C1) 15 중량부, 에폭시 열 경화제로서 후지큐어 FXR-1030(후지 가세이 고교사 제조) 15 중량부, 커플링제로서 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 1 중량부를 균일한 액이 되도록 페인트를 사용하여 충분히 혼합하고, 경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0228] (3) 액정 표시 소자의 제조

[0229] 얻어진 경화성 수지 조성물 100 중량부에 스페이서 미립자(세끼스이 가가꾸 고교사 제조, 마이크로펠 SP-2055) 1 중량부를 분산시키고, 액정 표시 소자용 시일제로서 2장의 러빙 완료 배향막 및 투명 전극이 부착된 유리 기판의 한쪽에 디스펜서로 도포하였다.

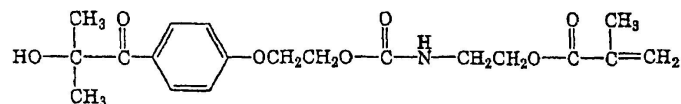
[0230] 계속해서 액정(닛소사 제조, JC-5004LA)의 미소 액정을 투명 전극이 부착된 유리 기판의 시일제의 프레임 내 전 체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 전극이 부착된 유리 기판을 접합한 후, 시일제 부분에 고압 수은 램 프를 사용하여 자외선을 100 mW/cm²로 30초간 조사하였다. 그 후 120℃에서 1시간 동안 가열을 행하여 열 경화 시켜 액정 표시 소자를 얻었다.

[0231] (실시예 5)

[0232] 반응 플라스크에 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 50 몰을 넣고, 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다.

[0233] 그 중에 디부틸주석디라우레이트 0.05 몰과 2-메타크릴옥시에틸렌이소시아네이트 50 몰을 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존 하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 9로 표시되는 중간체 a를 얻었다.

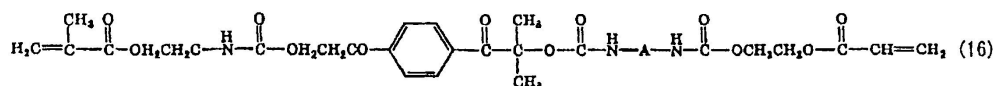
화학식 9



[0234]

[0235] 얻어진 중간체 a 50 몰을 반응 플라스크에 넣고, 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다. 그 중에 디부틸주 석디라우레이트 0.05 몰과 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(테구사사 제조, TMHDI) 50 몰 을 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 2-히드록시에틸아크릴레이트를 반 응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존 하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 10으로 표시되는 라디칼 중합 개시제 B 를 얻었다.

화학식 10



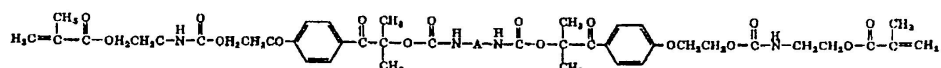
[0236]

[0237] 상기 화학식 10에서, A는 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌기를 나타낸다. 라디칼 중합 개시제 A 대신에 라디칼 중합 개시제 B를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법에 의해 경화성 수지 조성물을 제조하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0238] (실시예 6)

[0239] 실시예 5의 제조한 중간체 a 100 물을 반응 플라스크에 넣고, 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다. 그 중에 디부틸주석디라우레이트 0.1 몰과 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 50 물을 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 11로 표시되는 라디칼 중합 개시제 C를 얻었다.

화학식 11



[0240]

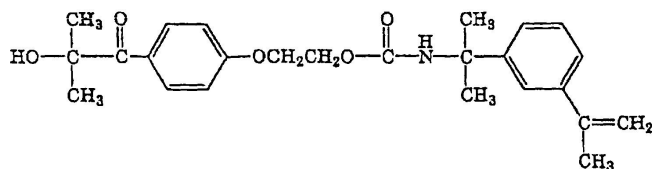
[0241] 상기 화학식 11에서, A는 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌기를 나타낸다.

[0242] 라디칼 중합 개시제 A 대신에 라디칼 중합 개시제 C를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법에 의해 경화성 수지 조성물을 제조하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0243] (실시예 7)

[0244] 반응 플라스크에 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 50 물을 넣고, 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다. 그 중에 디부틸주석디라우레이트 0.05 몰과 3-이소프로페닐- α , α -디메틸벤질이소시아네이트 50 물을 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 12로 표시되는 중간체 b를 얻었다.

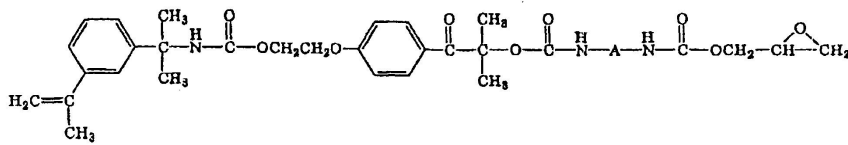
화학식 12



[0245]

[0246] 얻어진 중간체 b 50 물을 반응 플라스크에 넣고, 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다. 그 중에 디부틸주석디라우레이트 0.05 몰과 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 50 물을 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 글리시들을 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하한 후, 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 13로 표시되는 라디칼 중합 개시제 D를 얻었다.

화학식 13



[0247]

[0248]

라디칼 중합 개시제 A 대신에 라디칼 중합 개시제 D를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법에 의해 경화성 수지 조성물을 제조하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0249]

(비교예 3)

[0250]

라디칼 중합 개시제 A 대신에 "다로큐어 1173"(시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법에 의해 경화성 수지 조성물을 제조하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0251]

(비교예 4)

[0252]

라디칼 중합 개시제 A 대신에 "이르가큐어 184"(시바·스페셜티·케미컬즈사 제조)를 사용한 것 이외에는 실시예 4와 동일한 방법에 의해 경화성 수지 조성물을 제조하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0253]

실시예 4 내지 7 및 비교예 3, 4에서 얻어진 라디칼 중합 개시제, 경화성 수지 조성물 및 액정 표시 소자를 이하의 방법으로 평가하였다.

[0254]

결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0255]

(액정 비저항 유지율 측정)

[0256]

애플병(내경: 10.0 mm)에 경화성 수지 조성물 0.5 g을 넣고, 액정 0.5 g을 첨가하였다. 이 병을 120℃의 오븐에 1시간 동안 투입하고, 실온(25℃)으로 되돌린 후 액정 부분을 액정 비저항 측정 장치(도아 덴파 고교사 제조, SM-8210형), 전극에 액체용 전극(안도 덴끼사 제조, LE-21형)을 사용하고, 표준 온도 습도 상태(20℃, 65 % RH)에서 액정 비저항을 측정하였다. 또한, 액정 비저항 유지율은 하기 수학식 3에 의해 구하였다.

수학식 3

[0257]

액정 비저항 유지율(%)=(시일제 첨가 후의 사용 액정 비저항/시일제 미첨가에서의 사용 액정 비저항)×100

[0258]

(네마틱-등방성 액체 전이점(N-I점) 변화 측정)

[0259]

애플병(내경: 10.0 mm)에 경화성 수지 조성물 0.5 g을 넣고, 액정 0.5 g을 첨가하였다. 이 병을 120℃의 오븐에 1시간 동안 투입하고, 실온(25℃)으로 되돌린 후 알루미늄판에 액정 부분을 넣어 승온 속도 10℃/분으로 측정하여 피크 온도를 측정하였다. 또한, 열 분석 장치로는 MDSC(TA Instruments사 제조)를 사용하였다. 네마틱-등방성 액체 전이점 변화는 하기 수학식 4에 의해 구하였다.

수학식 4

[0260]

N-I점 변화(℃)=(시일제 미첨가에서의 액정의 N-I점)-(시일제 첨가에서의 액정의 N-I점)

[0261]

(접착성 평가)

[0262]

경화성 수지 조성물 100 중량부에 스페이서 미립자(세끼스이 가가꾸 고교사 제조, 마이크로펄 SP-2055) 1 중량부를 분산시켜 슬라이드 유리의 중앙부에 취하고, 다른 슬라이드 유리를 그 위에 중첩시켜 시일제를 도포하여 두께를 균일하게 하고, 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 100 mW/cm²로 30초간 조사하였다. 그 후 120℃, 1시간의 가열을 행하여 접착 시험편을 얻었다. 이 시험편에 대해서 텐션게이지를 사용하여 접착 강도를 측정하였다.

[0263]

(액정 표시 패널 평가(색 얼룩 평가))

[0264]

얻어진 액정 표시 소자에 대해서, 제조 직후 및 65℃, 95 % RH의 조건하에서 1000시간의 동작 시험 후에 시일제 부근의 액정 배향 혼란을 육안으로 확인하여 이하의 기준으로 평가하였다. 또한, 샘플수는 6이었다.

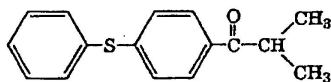
- [0265] ◎: 색 얼룩이 전혀 없음
 [0266] ○: 색 얼룩이 약간 있음
 [0267] △: 색 얼룩이 조금 있음
 [0268] ×: 색 얼룩이 상당히 있음

표 2

	액정비 저항 보존율(%)	N-I 점 변화 (°C)	접착성 평가(N/cm ²)	액정 표시 패넬 평가
실시예 4	80.2	-2.03	470	◎
실시예 5	88.3	-1.81	510	◎
실시예 6	84.8	-2.43	392	◎
실시예 7	76.4	-2.53	451	◎
비교예 3	7.8	-4.29	363	△
비교예 4	4.2	-5.13	314	×

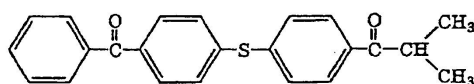
- [0269]
- [0270] (실시예 8)
- [0271] 실시예 4와 동일하게 하여 얻어진 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합한 후, 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 도전성 미립자로서 금 도금을 실시한 금속 도금 미립자(세게스이가가꾸 고교사 제조, 마이크로필 AU-206) 2 중량부를 배합하고, 진공 유성식 교반 장치로 혼합하여 액정 표시 소자용 상하 통전 재료를 제조하였다.
- [0272] 투명 기판에 얻어진 상하 통전 재료를 디스펜서 도포에 의해 상하 통전용 전극 상에 상하 통전용 패턴을 형성한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0273] 얻어진 액정 표시 장치를 60℃, 95 % RH 환경하에서 500시간 동안 방치했지만, 통전성은 양호하였다.
- [0274] (실시예 9)
- [0275] (화합물 (1)의 합성)
- [0276] 적하 로트, 메카니컬 교반기, 염화수소 가스 트랩이 부착된 3개구 플라스크에 페닐술피드(10 mol), 염화알루미늄(10 mol), 이황화탄소(2 l)를 넣고 0℃ 하에서 교반하였다. 그 반응 용액에 이소부틸클로라이드(10 mol)를 반응 용액이 10℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 추가로 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 그 반응 용액에 얼음물을 첨가하여 반응을 정지시키고, 유기층을 클로로포름으로 추출하여 유기층을 이온 교환수로 세정한 후, 황산마그네슘 무수물로 건조하였다. 그 용액을 감압하에서 농축하고 정제함으로써 하기 화학식 14로 표시하는 구조의 화합물 (1)을 얻었다.

화학식 14



- [0277]
- [0278] (화합물 (2)의 합성)
- [0279] 적하 로트, 메카니컬 교반기, 염화수소 가스 트랩이 부착된 3개구 플라스크에 화합물 (1)(5 mol), 염화알루미늄(5 mol), 이황화탄소(1 l)를 넣고 0℃ 하에서 교반하였다. 그 반응 용액에 벤조일클로라이드(5 mol)를 반응 용액이 10℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 추가로 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 그 반응 용액에 얼음물을 첨가하여 반응을 정지시키고, 유기층을 클로로포름으로 추출하여 유기층을 이온 교환수로 세정한 후, 황산마그네슘 무수물로 건조하였다. 그 용액을 감압하에서 농축하여 정제함으로써 하기 화학식 15로 표시하는 구조의 화합물 (2)를 얻었다.

화학식 15



[0280]

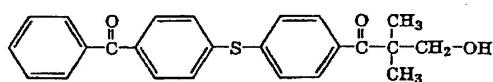
[0281]

(라디칼 중합 개시제 A의 합성)

[0282]

질소하의 플라스크에 화합물 (2)(2 mol), 디메틸술폭시드(2 ℓ)를 넣고, 추가로 수산화칼륨의 메탄올 용액(수산화칼륨: 2 mol/메탄올: 100 ml)을 첨가하여 실온에서 교반하였다. 그 용액에 파라포름알데히드(알데히드 단위로서 2 mol)를 첨가하여 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 그 용액에 염산을 첨가하여 중화하고, 유기층을 아세트산에틸로 추출하여 유기층을 이온 교환수로 세정한 후, 황산마그네슘 무수물로 건조하였다. 용액을 감압하에서 농축하여 정제함으로써 하기 화학식 16으로 표시하는 구조의 라디칼 중합 개시제 A를 얻었다.

화학식 16



[0283]

[0284]

라디칼 중합 개시제 A 2 중량부, 부분 아크릴레이트화 에폭시 수지(다이셀·UCB사 제조, UVAC1561) 40 중량부, 비스페놀 A 에폭시아크릴레이트 수지(다이셀·UCB사 제조, EB3700) 20 중량부를 배합하고, 이것을 70℃로 가열하여 라디칼 중합 개시제 A를 용해시킨 후, 유성식 교반 장치를 사용하여 교반하고 혼합물을 얻었다.

[0285]

이 혼합물에 충전제로서 구상 실리카(애드마텍스사 제조, SO-C1) 15 중량부, 에폭시 열 경화제(오오쓰카 가가꾸사 제조, ADH) 5 중량부, 커플링제(신에쓰 가가꾸사 제조, KBM403) 1 중량부를 배합하여 유성식 교반 장치로 교반한 후, 세라믹 3개롤로 분산시켜 경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0286]

얻어진 경화성 수지 조성물 100 중량부에 스페이서 미립자(세끼스이 가가꾸 고교사 제조, 마이크로필 SP-2055) 1 중량부를 분산시키고, 액정 표시 소자용 시일제로서 2장의 러빙 완료 배향막 및 투명 전극이 부착된 유리 기판의 한쪽에 디스펜서로 도포하였다.

[0287]

계속해서 액정(닛소사 제조, JC-5004LA)의 미소 액정을 투명 전극이 부착된 유리 기판의 시일제의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 전극이 부착된 유리 기판을 접합한 후, 시일제 부분에 350 nm 이하의 빛을 차단하는 필터가 부착된 고압 수은 램프를 사용하여 50 mW/cm²로 20초간 조사하고 경화시켜 액정 표시 소자를 얻었다.

[0288]

(실시에 10)

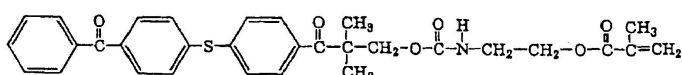
[0289]

(라디칼 중합 개시제 B의 합성)

[0290]

반응 플라스크에 실시예 9에 기재된 화합물 (2)(1 mol)를 넣어 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다. 그 중에 디부틸주석디라우레이트 0.001 mol, 2-메타크릴옥시에틸렌이소시아네이트(쇼와 덴코사 제조) 1 mol을 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 추가로 90℃에서 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 17로 표시하는 구조의 라디칼 중합 개시제 B를 얻었다.

화학식 17



[0291]

[0292]

실시예 9의 라디칼 중합 개시제 A 대신에 라디칼 중합 개시제 B를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0293]

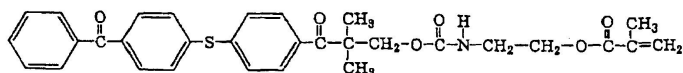
그 후, 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용하여 실시예 9와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 얻었다.

[0294] (실시예 11)

[0295] (라디칼 중합 개시제 C의 합성)

[0296] 반응 플라스크에 실시예 9에 기재된 화합물 (2)(1 mol)를 넣고 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다. 그 중에 디부틸주석디라우레이트(0.001 mol), 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(테구사사 제조, 0.5 mol)를 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 2-히드록시에틸아크릴레이트(0.5 mol)를 첨가하여 반응 온도가 90℃를 초과하지 않도록 천천히 적하한 후, 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후, 정제를 행하여 하기 화학식 18로 표시하는 구조의 라디칼 중합 개시제 C를 얻었다.

화학식 18



[0297]

[0298] 단, 화학식 18에서 A는 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌기를 나타낸다. 실시예 9의 라디칼 중합 개시제 A 대신에 라디칼 중합 개시제 C를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

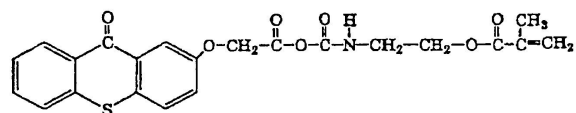
[0299] 그 후, 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용하여 실시예 9와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 얻었다.

[0300] (실시예 12)

[0301] (라디칼 중합 개시제 D의 합성)

[0302] 반응 플라스크에 2-카르복실메톡시티옥산-9-온(1 mol)을 넣고 건조 공기 분위기하에서 가열 용해시켰다. 그 중에 디부틸주석디라우레이트 0.001 mol, 2-메타크릴옥시에틸렌이소시아네이트(쇼와 덴코사 제조) 1 mol을 천천히 적하하고, 적하가 종료된 후 추가로 90℃에서 적외 흡수 스펙트럼 분석에 의해 이소시아네이트기가 잔존하지 않게 될 때까지 90℃에서 반응시킨 후 정제를 행하여 하기 화학식 19로 나타내는 구조의 라디칼 중합 개시제 D를 얻었다.

화학식 19



[0303]

[0304] 실시예 9의 라디칼 중합 개시제 A 대신에 라디칼 중합 개시제 D를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0305] 그 후, 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용하여 실시예 9와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 얻었다.

[0306] (비교예 5)

[0307] 실시예 9의 라디칼 중합 개시제 A 대신에 이르기큐어 2959(나가세 산교사 제조)를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0308] 그 후, 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용하여 실시예 9와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 얻었다.

[0309] (비교예 6)

[0310] 실시예 9의 라디칼 중합 개시제 A 대신에 이르기큐어 651(나가세 산교사 제조)를 사용한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 경화성 수지 조성물을 얻었다.

[0311] 그 후, 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용하여 실시예 9와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 얻었다.

[0312] 실시예 9 내지 12 및 비교예 5, 6에서 얻어진 라디칼 중합 개시제, 경화성 수지 조성물 및 액정 표시 소자를 이하의 방법으로 평가하고, 각각의 결과를 하기하기 표 3에 나타내었다.

- [0313] (물 흡광 계수의 측정)
- [0314] 자외부 흡광 스펙트럼용 아세토니트릴(도진 가가꾸사 제조)을 사용하여 시료 농도가 1.0×10^{-4} M이 되도록 라디칼 중합 개시제 용액을 제조하고, 광로 길이(1 cm)의 석영 셀에 넣어 분광 광도계(UV-2450, 시마즈 세이사꾸쇼사 제조)를 사용하여 흡광도의 측정을 행하였다. 물 흡광 계수는 측정된 흡광도를 용액의 물 농도(M)와 셀의 두께(cm)로 나눈 값으로 하였다.
- [0315] (액정 비저항 유지율의 측정)
- [0316] 앰플병(내경: 10.0 mm)에 경화성 수지 조성물 0.5 g을 넣고, 액정 0.5 g을 첨가하였다. 이 병을 120℃의 오븐에 1시간 동안 투입하고, 실온(25℃)으로 되돌린 후 액정 부분을 액정 비저항 측정 장치(KEITHLEY Instruments사 제조, 6517A), 전극에 액체용 전극(안도 덴끼사 제조, LE-21형)을 사용하고, 표준 온도 습도 상태(20℃, 65 % RH)에서 액정 비저항을 측정하여 액정 비저항 유지율을 구하였다.
- [0317] (네마틱-등방성 액체 전이점(N-I점) 변화 측정)
- [0318] 앰플병(내경: 10.0 mm)에 경화성 수지 조성물 0.5 g을 넣고, 액정 0.5 g을 첨가하였다. 이 병을 120℃의 오븐에 1시간 동안 투입하고, 실온(25℃)으로 되돌린 후 알루미늄판에 액정 부분을 넣어 승온 속도 10℃/분으로 측정하여 피크 온도를 측정하고, 네마틱-등방성 액체 전이점 및 네마틱-등방성 액체 전이점 변화를 구하였다. 또한, 열 분석 장치로는 MDSC(TA Instruments사 제조)를 사용하였다.
- [0319] (아크릴기의 전화율 측정)
- [0320] 얻어진 경화성 수지 조성물 100 중량부에 스페이서 미립자(세끼스이 가가꾸 고교사 제조, 마이크로펠 SP-2055) 1 중량부를 분산시켜 유리(코닝사 제조, 1737)의 중앙부에 취하고, 다른 유리(코닝사 제조, 1737)을 그 위에 중첩시켜 경화성 수지 조성물을 도포하여 두께를 균일하게 하여 시험편을 제조하였다.
- [0321] 제조한 시험편에 350 nm 이하의 빛을 차단하는 필터가 부착된 고압 수은 램프를 50 mW/cm²로 20초간 조사하였다. 그 후 시험편의 한쪽 유리를 박리하고, 적외 분광 광도계(EXCALIBUR FTS3000MX, BIO RAD사 제조)를 사용하여 측정을 행하였다. 별도로 측정한 경화 전의 아크릴기의 피크 면적(815 내지 800 cm⁻¹)과 경화 후의 아크릴기의 피크 면적(815 내지 800 cm⁻¹)을 기준 피크 면적(845-820 cm⁻¹)으로서 비교함으로써 전화율을 산출하였다. 아크릴기의 전화율은 하기 수식식 5로부터 산출하였다.
- 수식식 5**
- [0322] 아크릴기의 전화율={1-(경화 후의 아크릴기의 피크 면적/경화 후의 기준 피크 면적)/(경화 전의 아크릴기의 피크 면적/경화 전의 기준 피크 면적)}×100
- [0323] (접착성 평가)
- [0324] 경화성 수지 조성물 100 중량부에 스페이서 미립자(세끼스이 가가꾸 고교사 제조, 마이크로펠 SP-2055) 1 중량부를 분산시켜 슬라이드 유리의 중앙부에 취하고, 다른 슬라이드 유리를 그 위에 중첩시켜 경화성 수지 조성물을 도포하고 두께를 균일하게 하여 350 nm 이하의 빛을 차단하는 필터가 부착된 고압 수은 램프를 사용하여 50 mW/cm²로 20초간 조사하였다. 그 후 120℃, 1시간의 가열을 행하여 접착 시험편을 얻었다. 이 시험편에 대해서 텐션게이지를 사용하여 접착 강도를 측정하였다.
- [0325] (액정 표시 패널 평가(색 얼룩 평가))
- [0326] 얻어진 액정 표시 소자에 대해서, 제조 직후 및 65℃ 95 % RH의 조건하에서 1000시간의 동작 시험 후에 시일제 부근의 액정 배향 혼란을 육안으로 확인하여 이하의 기준으로 평가하였다. 또한, 샘플수는 6이었다.
- [0327] ◎: 색 얼룩이 전혀 없음
- [0328] ○: 색 얼룩이 약간 있음
- [0329] △: 색 얼룩이 조금 있음
- [0330] ×: 색 얼룩이 상당히 있음

표 3

	몰 흡광 계수 ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	액정비 저항 보존율 (%)	N-1점 변화 ($^{\circ}C$)	아크릴기 전화율 (%)	접착성 평가 (N/cm^2)	액정 표시 패널 평가
실시예 9	1900	80	-1.6	95	450	◎
실시예 10	1500	70	-1.8	95	420	◎
실시예 11	1200	65	-1.4	95	410	◎
실시예 12	1200	75	-1.8	90	480	◎
비교예 5	50	40	-1.4	20	400	×
비교예 6	150	5	-6.5	80	360	△

[0331]

[0332]

(실시예 13)

[0333]

실시예 9와 동일하게 하여 얻어진 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합한 후, 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 도전성 미립자로서 금 도금을 실시한 금속 도금 미립자(세끼스이가가꾸 고교사 제조, 마이크로펠 AU-206) 2 중량부를 배합하고, 진공 유성식 교반 장치로 혼합하여 액정 표시 소자용 상하 통전 재료를 제조하였다.

[0334]

투명 기판에 얻어진 상하 통전 재료를 디스펜서 도포에 의해 상하 통전용 전극 상에 상하 통전용 패턴을 형성한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0335]

얻어진 액정 표시 소자에 대해서, 액정 표시 패널 평가(색 얼룩 평가)를 마찬가지로 행하고, 상하 통전 재료 부근의 액정 배향 혼란을 육안으로 관찰하였더니 색 얼룩이 전혀 없었다. 또한, 통전성도 양호하였다.

[0336]

(실시예 14)

[0337]

경화성 수지로서, 부분 아크릴레이트화 에폭시 수지(다이셀·UCB사 제조, UVAC1561) 70 중량부, 비스페놀 F형 에폭시 수지(다이닛뎀 잉크 가가꾸 고교사 제조, 에피클론 830S) 30 중량부, 충전제로서 구상 실리카(아드마 파인사 제조, SO-C1) 20 중량부, 경화제로서 아미큐어 VDH(아지노모토 파인 테크노사 제조) 40 중량부, 광 라디칼 중합 개시제로서 이르기큐어 907(시바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 3 중량부를 포함하는 조성물을 균일한 액이 되도록 혼합하여 경화성 수지 조성물 원액을 얻었다.

[0338]

얻어진 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 콤포세린 E202(아라카와 가가꾸사 제조, 평균 분자량 560) 5 중량부를 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하였다.

[0339]

얻어진 경화성 수지 조성물을 액정 표시 소자용 시일제로서 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0340]

즉, 2장의 투명 전극이 부착된 투명 기판의 한쪽에 액정 표시 소자용 시일제를 직사각형의 프레임을 그리는 것처럼 디스펜서로 도포하였다. 계속해서, 액정(닛소사 제조, JC-5004LA)의 미소 액정을 투명 기판의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 기판을 중첩시켜 시일부에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 50 mW/cm²의 강도로 120초간 조사하였다. 그 후 액정 어닐링을 120 $^{\circ}C$, 1시간 동안 행하여 동시에 액정 표시 소자용 시일제를 열 경화시켜 액정 표시 소자를 얻었다.

[0341]

(실시예 15)

[0342]

3-이소시아네이트트리에톡시실란 1 mol과 에피클론 EXA-7120(다이닛뎀 잉크 가가꾸 고교사 제조) 1 mol을 주석 촉매 존재하에 70 $^{\circ}C$, 12시간 동안 반응하여 알콕시실란 화합물을 제조하였다. 이 알콕시실란 화합물의 분자량은 약 655였다.

[0343]

얻어진 알콕시실란 화합물 5 중량부를 실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하였다.

[0344]

얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0345]

(실시예 16)

[0346]

실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 대하여 N-1-페닐에틸-N'-트리에톡시실릴프로필우레아(분자량 349.5, 수소 결합성 관능기가 5.72×10^{-3} mol/g) 5 중량부를 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하

였다.

- [0347] 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0348] (실시예 17)
- [0349] 3-아미노프로필트리메톡시실란 1 mol과 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 1 mol을 70℃, 12시간 동안 반응하여 알콕시실란 화합물을 제조하였다. 이 알콕시실란 화합물의 분자량은 약 413, 수소 결합성 관능기가는 2.42×10^{-3} mol/g이었다.
- [0350] 얻어진 알콕시실란 화합물 5 중량부를 실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0351] 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0352] (실시예 18)
- [0353] 3-아미노프로필트리메톡시실란 1 mol과 카렌즈 MOI 1 mol을 12시간 동안 반응하여 알콕시실란 화합물을 제조하였다. 이 알콕시실란 화합물의 분자량은 약 334, 수소 결합성 관능기가는 2.99×10^{-3} mol/g이었다.
- [0354] 얻어진 알콕시실란 화합물 5 중량부를 실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0355] 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0356] (실시예 19)
- [0357] 3-이소시아네이트트리메톡시실란 1 mol과 2-히드록시에틸메타크릴레이트 1 mol을 주석 촉매 존재하에 70℃, 12시간 동안 반응하여 알콕시실란 화합물을 제조하였다. 이 알콕시실란 화합물의 분자량은 약 271, 수소 결합성 관능기가는 3.69×10^{-3} mol/g이었다.
- [0358] 얻어진 알콕시실란 화합물 5 중량부를 실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0359] 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0360] (비교예 7)
- [0361] 실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물의 원액만(컴포라센 E202를 혼합하기 전의 경화성 수지 조성물)을 경화성 수지 조성물로 하였다.
- [0362] 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0363] (비교예 8)
- [0364] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 3 중량부를 실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0365] 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0366] (비교예 9)
- [0367] 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 3 중량부를 실시예 14에서 제조한 경화성 수지 조성물 원액 100 중량부에 혼합하여 경화성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0368] 얻어진 경화성 수지 조성물을 사용한 것 이외에는 실시예 14와 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였

다.

(평가)

실시에 14 내지 19 및 비교예 7 내지 9에서 얻어진 경화성 수지 조성물의 접착성, 내습접착성 및 액정 표시 소자의 색 얼룩을 이하의 방법으로 평가하였다.

결과를 하기 표 4에 나타내었다.

(1) 접착성 평가

경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 평균 입경 5 μm 의 폴리머비드(세끼스이 가가꾸 고교사 제조, 마이크로 펄 SP) 3 중량부를 유성식 교반 장치에 의해서 분산시켜 균일한 액으로 하고, 이 소량을 슬라이드 유리의 중앙부에 취하고 다른 슬라이드 유리를 그 위에 중첩시켜 도포시킨 후, 자외선을 100 mW/cm²의 강도로 30초간 조사하였다.

그 후 100℃, 1시간의 가열을 행하여 접착 시험편을 얻었다. 얻어진 시험편에 대해서 오토그래프(시마즈 세이사꾸쇼사 제조)를 사용하여 접착 강도를 측정하였다.

(2) 내습 접착성 평가

접착성 평가에서 제조한 것과 마찬가지로의 접착편을 120℃, 2기압의 포화 수증기하에서 24시간 동안 보존한 후, 오토그래프(시마즈 세이사꾸쇼사 제조)를 사용하여 접착 강도를 측정하였다.

(3) 색 얼룩 평가

얻어진 액정 표시 소자에 대해서 시일부 주변의 액정에 생기는 색 얼룩을 육안으로 관찰하여 이하의 기준에 의해 평가를 행하였다.

◎: 색 얼룩이 전혀 없음

○: 색 얼룩이 거의 없음

△: 약간 색 얼룩이 있음

×: 색 얼룩이 상당히 있음

표 4

	접착성 (N/cm ²)	내습 접착성 (N/cm ²)	색 얼룩 평가
실시에 14	392	343	◎
실시에 15	451	392	◎
실시에 16	353	304	◎
실시에 17	363	314	◎
실시에 18	402	343	◎
실시에 19	441	392	◎
비교예 7	216	20	◎
비교예 8	392	314	×
비교예 9	343	294	×

(실시에 20)

실시에 14와 동일하게 하여 얻어진 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합한 후, 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 도전성 미립자로서 금 도금을 실시한 금속 도금 미립자(세끼스이 가가꾸 고교사 제조, 마이크로 펄 AU-206) 2 중량부를 배합하고, 진공 유성식 교반 장치로 혼합하여 액정 표시 소자용 상하 통전 재료를 제조하였다.

투명 기판에 얻어진 상하 통전 재료를 디스펜서 도포에 의해 상하 통전용 전극 상에 상하 통전용 패턴을 형성한 것 이외에는 실시에 14와 동일하게 하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

얻어진 액정 표시 소자는 통전성이 양호하였다.

- [0388] (실시예 21)
- [0389] (1) 경화성 수지 조성물의 제조
- [0390] 라디칼 중합성 관능기를 갖는 수지로서 비스페놀 A형 에폭시아크릴레이트(다이셀 UCB사제: EB3700) 60 중량부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진사제: 에피코트 828) 10 중량부, 광 라디칼 중합 개시제(시바·스페셜티·케미컬즈사제: IR-651) 2 중량부를 배합하고, 이것을 70℃로 가열하여 광 라디칼 중합 개시제를 용해시킨 후, 유성식 교반 장치로 혼합 교반하여 혼합물을 얻었다.
- [0391] 이 혼합물에 코어셀 구조 미립자(닛뽀ن 제온사제: F-351) 10 질량부, 구상 실리카(아드마 파인사제: SO-C1) 16 중량부, 열 경화제(오오쓰까 가가꾸사제: ADH) 2 중량부를 배합하고, 유성식 교반 장치로 혼합 교반한 후, 세라믹 3개롤로 분산시켜 경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0392] (2) 경화물의 유리 전이 온도의 측정
- [0393] 얻어진 경화성 수지 조성물을 5×35×0.35 mm의 직사각형의 박편상으로 도포하고, 이것을 100 mW의 강도의 자외선을 30초간 조사한 후에 추가로 120℃, 60 분간 열 처리하고 경화시켜 측정용 시험편을 얻었다.
- [0394] 동적 점탄성 측정 장치(DMA)에서 20℃ 내지 180℃의 온도 범위에서 탄성율 E'과 tan δ를 구하고, 이 값으로부터 경화성 수지 조성물의 경화물의 유리 전이 온도를 측정하였더니 150℃였다.
- [0395] (3) 접착 시험
- [0396] 얻어진 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 5 μm의 유리 단점유 스페이서 5 중량부를 배합, 혼합한 것을 무알칼리 유리 기판(코닝사제: #1737)에 미소 적하하고, 이것에 동일한 유리 기판을 십자형으로 접합시켰다. 100 mW 강도의 자외선을 30초간 조사한 후에 추가로 120℃, 60 분간 열 처리하고 경화시켜 측정용 시험편을 얻었다.
- [0397] 각각의 유리 기판을 상하로 배치한 척에 고정하고, 인장 속도 5 mm/초의 조건으로 인장 강도를 구하고, 이것을 접착 강도로 하였다. 접착 강도는 180 N/cm²였다.
- [0398] (비교예 10)
- [0399] 라디칼 중합성 관능기를 갖는 수지로서 비스페놀 A형 에폭시아크릴레이트(다이셀 UCB사제: EB3700) 60 중량부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진사제: 에피코트 828) 10 중량부, 광 라디칼 중합 개시제(시바·스페셜티·케미컬즈사제 IR-651) 2 중량부를 배합하고, 이것을 70℃로 가열하여 광 라디칼 중합 개시제를 용해시킨 후, 유성식 교반 장치로 혼합 교반하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 구상 실리카(아드마 파인사제: SO-C1) 26 중량부, 열 경화제(오오쓰까 가가꾸사제: ADH) 2 중량부를 배합하고, 유성식 교반 장치로 혼합 교반한 후, 세라믹 3개롤로 분산시켜 경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0400] 얻어진 경화성 수지 조성물에 대해서 실시예 21과 동일한 방법에 의해 경화물의 유리 전이 온도 및 접착 강도를 측정하였더니 유리 전이 온도는 150℃, 접착 강도는 80 N/cm²였다.
- [0401] (비교예 11)
- [0402] 라디칼 중합성 관능기를 갖는 수지로서 프로필렌옥시드 부가 비스페놀 A형 에폭시아크릴레이트(교에이사 가가꾸사제: 3002A) 60 중량부, 비스페놀 A형 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진사제: 에피코트 828) 10 중량부, 광 라디칼 중합 개시제(시바·스페셜티·케미컬즈사제: IR-651) 2 중량부를 배합하고, 이것을 70℃로 가열하여 광 라디칼 중합 개시제를 용해시킨 후, 유성식 교반 장치로 혼합 교반하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 코어셀 구조 미립자(닛뽀ن 제온사제: F-351) 10 중량부, 구상 실리카(아드마 파인사제: SO-C1) 16 중량부, 열 경화제(오오쓰까 가가꾸사제: ADH) 2 중량부를 배합하고, 유성식 교반 장치로 혼합 교반한 후, 세라믹 3개롤로 분산시켜 경화성 수지 조성물을 얻었다.
- [0403] 얻어진 경화성 수지 조성물에 대해서 실시예 21과 동일한 방법에 의해 경화물의 유리 전이 온도 및 접착 강도를 측정하였더니 유리 전이 온도는 100℃, 접착 강도는 90 N/cm²였다.
- [0404] (실시예 22)
- [0405] 실시예 21과 동일하게 하여 얻어진 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 롤을 사용하여 충분히 혼합한 후, 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 도전성 미립자로서 금 도금을 실시한 금속 도금 미립자(세끼스이

가가꾸 고교사 제조, 마이크로펠 AU-206) 2 중량부를 배합하여 진공 유성식 교반 장치로 혼합하여 액정 표시 소자용 상하 통전 재료를 제조하였다.

[0406] 투명 전극이 부착된 2장의 투명 기관의 한쪽에 실시예 21에서 얻어진 경화성 수지 조성물을 시일제로서 직사각형의 프레임을 그리는 것처럼 디스펜서로 도포하였다. 또한, 다른쪽의 투명 기관에 얻어진 상하 통전 재료를 디스펜서 도포에 의해 상하 통전용 전극 상에 상하 통전용 패턴을 형성하였다. 계속해서, 액정(닛소사 제조, JC-5004 LA)의 미소 액정을 시일제 도포한 투명 기관의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 기관을 중첩하여 시일부 및 상하 통전 재료부에 고압 수은 램프를 사용하고 자외선을 100 mW/cm²로 30초간 조사하였다. 그 후, 액정 어닐링을 120℃에서 1시간 동안 행하여 열 경화시켜 액정 표시 장치를 제조하였다.

[0407] 얻어진 액정 표시 장치는 통전성이 양호하였다.

[0408] (실시예 23)

[0409] (A) 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지의 합성

[0410] 액상의 페놀노볼락형 에폭시 수지(다우 케미컬사제: D.E.N.431) 1000 중량부, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀 2 중량부, 반응 촉매로서 트리에틸아민 2 중량부, 아크릴산 200 중량부를 공기를 송입하면서 90℃에서 환류 교반하면서 5시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하고, 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물)를 얻었다.

[0411] (B) 우레탄 변성 부분 아크릴화물의 합성

[0412] 트리메틸올프로판 134 중량부, 중합 개시제로서 BHT 0.2 중량부, 반응 촉매로서 디부틸주석 디라우릴레이트 0.01 중량부, 이소포론 디이소시아네이트 666 중량부를 첨가하고, 60℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 이어서, 2-히드록시에틸아크릴레이트 25.5 중량부 및 글리시돌 111 중량부를 첨가하고, 공기를 송입하면서 90℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하여 우레탄 변성 부분 아크릴화물을 얻었다.

[0413] (A)에서 얻어진 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지 40 중량부, (B)에서 얻어진 우레탄 변성 부분 아크릴화물 20 중량부, 잠재성 열 경화제로서 히드라지드계 경화제(아지노모토 파인 테크노사 제조, 아미큐어 VDH) 15 중량부, 광 중합 개시제로서 2,2-디에톡시아세토펜 1 중량부, 실리카 입자(평균 입경 0.5 μm) 23 중량부, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 1 중량부를 포함하는 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합하여 시일제를 얻었다.

[0414] 투명 전극이 부착된 2장의 투명 기관의 한쪽에, 얻어진 시일제를 직사각형의 프레임을 그리는 것처럼 디스펜서로 도포하였다. 계속해서, 액정(닛소사 제조, JC-5004 LA)의 미소 액정을 투명 기관의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 기관을 중첩하여 시일부에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 100 mW/cm²로 30초간 조사하였다. 그 후, 액정 어닐링을 120℃에서 1시간 동안 행하여 열 경화시켜 액정 표시 장치를 제조하였다.

[0415] (실시예 24)

[0416] (C) 아크릴산 변성 프로필렌옥시드 비스페놀 A 에폭시 수지의 합성

[0417] 액상의 폴리옥시알킬렌비스페놀 A 디글리시딜에테르(아사히 덴카 고교사 제조, EP4000S) 1440 중량부, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀 2 중량부, 반응 촉매로서 트리에틸아민 2 중량부, 아크릴산 200 중량부를 공기를 송입하면서 90℃에서 환류 교반하면서 5시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하여 아크릴산 변성 프로필렌옥시드 비스페놀 A 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물)를 얻었다.

[0418] 실시예 23의 (B)에서 얻어진 우레탄 변성 부분 아크릴화물 20 중량부 대신에 (C)에서 얻어진 아크릴산 변성 프로필렌옥시드 비스페놀 A 에폭시 수지 20 중량부를 사용하고, 히드라지드계 경화제(아지노모토 파인 테크노사 제조, 아미큐어 VDH) 15 중량부 대신에 히드라지드계 경화제(닛텐 히드라진 고교사 제조, NDH) 15 중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 23과 동일하게 하여 시일제를 얻고, 이것을 사용하여 액정 표시 장치를 제조하였다.

- [0419] (비교예 12)
- [0420] 우레탄아크릴레이트(교에이사 가가꾸사 제조, AH-600) 35 중량부, 2-히드록시부틸아크릴레이트 15 중량부, 이소보닐아크릴레이트 50 중량부, 벤조페논 3 중량부를 포함하는 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 혼합하여 광 경화형의 시일제를 얻고, 이것을 사용하여 액정 표시 장치를 제조하였다.
- [0421] (비교예 13)
- [0422] 비스페놀 A 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진사 제조, 에피코트 828 US) 50 중량부, 히드라지드계 경화제(닛뽀 히드라진 고교사 제조, NDH) 25 중량부를 포함하는 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합하여 시일제를 얻고, 이것을 사용하여 액정 표시 장치를 제조하였다.
- [0423] 실시예 23, 24 및 비교예 12, 13에서 제조한 시일제에 대해서, 하기의 방법에 의해 광 경화 후 및 광 열 경화 후의 평균 선팅창을 및 경화 후의 부피 저항값, 100 kHz에서의 유전율, 인장 탄성율을 평가하고, 추가로 얻어진 액정 표시 장치에 대해서 하기의 방법에 의해 색 얼룩을 평가하였다.
- [0424] 결과를 하기 표 5에 나타내었다.
- [0425] (광 경화 후 및 광 열 경화 후의 평균 선팅창을)
- [0426] 폴리불화에틸렌 기관 상에 시일제를 얇고 균일하게 도포한 후, 3000 mJ/cm²의 조건으로 자외선 경화하여 크기 15 mm×4 mm, 두께 0.6 mm의 광 경화 샘플을 제조하였다. 또한, 폴리불화에틸렌 기관 상에 시일제를 얇고 균일하게 도포한 후, 3005 mJ/cm²의 조건으로 자외선 경화하고, 추가로 120℃, 1시간의 조건으로 열 경화하여 크기 15 mm×4 mm, 두께 0.6 mm의 광 열 경화 샘플을 제조하였다.
- [0427] 제조한 광 경화 샘플 및 광 열 경화 샘플의 평균 선팅창을 세이코 덴시 고교사제 "EXSTAR6000TMA/SS"를 사용하여 초기 온도: 35℃, 가열 종료 온도: 150℃, 승온 속도: 5℃/분, 유지 시간: 0 분의 측정 조건으로 측정하였다.
- [0428] 얻어진 값으로부터 빛으로만 경화시켰을 때의 경화물과 광 및 열에 의해 경화시켰을 때의 경화물에 관한 유리 전이 온도보다 40℃ 낮은 온도부터 유리 전이 온도보다 10℃ 낮은 온도까지의 평균 선팅창을 α_1 와 유리 전이 온도보다 10℃ 높은 온도부터 유리 전이 온도보다 40℃ 높은 온도까지의 평균 선팅창을 α_2 를 산출하였다.
- [0429] (경화 후의 부피 저항값)
- [0430] 크롬 증착 유리 기관의 크롬 증착면 상에 시일제를 얇고 균일하게 도포한 후 자외선 경화하여 크기 85 mm×85 mm, 두께 3 mm의 자외선 경화물을 형성하고, 그 위에 크롬 증착면을 자외선 경화물측으로 하여 크롬 증착 유리 기관을 올려놓고 하중을 가하여, 120℃의 핫 플레이트 상에서 1시간 동안 가열 압착하여 시험 샘플을 제조하였다. 이 시험 샘플에서의 시일제의 면적(S(cm²)), 대향하는 크롬 증착 유리 기관의 크롬 증착면 사이에 정전압 발생 장치(켄우드사 제조, PA36-2A 레귤레이티드 DC 파워서플라이)를 사용하여 일정한 전압(V(V))을 인가하고, 막에 흐르는 전압(A(A))을 전류계(어드밴티스트사 제조, R644C 디지털 멀티미터)로 측정하였다. 시일제의 막압(T(cm))으로 했을 때, 하기 수학적 6에 의해 부피 저항율($\Omega \cdot \text{cm}$)을 구하였다.
- 수학적 6**
- [0431] 부피 저항율($\Omega \cdot \text{cm}$)=(V · S)/(A · T)
- [0432] 단, 인가 전압은 직류 500 V, 도전 시간은 1 분간으로 하였다.
- [0433] (경화 후의 100 kHz에서의 유전율)
- [0434] 유리 플레이트 상에 시일제를 얇고 균일하게 도포한 후 경화하여 크기 60 mm×60 mm, 두께 3 mm의 시험편을 제조하였다. ASTM D150에 준한 방법에 의해, 전극 비접촉법(간극법)에 의해, 유전체 측정용 전극(요코가와 HP사 제조, HP16451B), LCR 미터(휴렛-팩커드사 제조, 4284A)를 사용하여 주파수 100 kHz에서 측정하였다.
- [0435] (경화 후의 인장 탄성율)
- [0436] 폴리불화에틸렌 기관 상에 시일제를 얇고 균일하게 도포한 후, 자외선 경화하여 크기 50 mm×5 mm, 두께 0.5 mm의 자외선 경화물을 형성하고, 추가로 120℃, 1시간의 조건으로 가열하여 시험 샘플을 제조하였다.
- [0437] 제조한 시험 샘플의 인장 탄성율을 T · A · 인스트루먼트사제 "RSA II"를 사용하여 보유 거리(holding distance):

30 mm, 온도 조건을 초기 온도: 실온, 가열 종료 온도: 150℃, 승온 속도: 5℃/분, 데이터를 취득 간격으로 하고, 하한 탄성율: 10 Pa, 하한 동력: 0.008 N, 측정 주파수: 10 Hz, 왜곡(E>108): 0.1 %, 정/동력비: 0, 상한 신장률: 50 %, 신장 지수: 1의 조건으로 측정하였다.

[0438] (색 얼룩 평가)

[0439] 얻어진 액정 표시 장치에 대해서, 60℃, 95 % RH, 500시간 동안 방치 후에도 액정에 발생하는 색 얼룩을 육안으로 관찰하고, ◎(색 얼룩이 전혀 없음), ○(색 얼룩이 약간 있음), △(색 얼룩이 조금 있음), ×(색 얼룩이 상당히 있음)의 4 단계로 평가를 행하였다. 또한, 여기서는 각각에 대해 샘플수 5로 행하였다.

표 5

		실시예 23	실시예 24	비교예 12	비교예 13
반응성 수지 조성물 (중량부)	아크릴산 변성 페놀 노블라 에폭시 수지	40	40	—	—
	우레탄 아크릴레이트	—	—	35	—
	우레탄 변성 부분 아크릴화물	20	—	—	—
	아크릴산 변성 프로필렌옥사이드 비스페놀 A 에폭시 수지	—	20	—	—
	2-히드록시부틸아크릴레이트	—	—	15	—
	비스페놀 A 에폭시 수지	—	—	—	50
	이소보닐아크릴레이트	—	—	50	—
	히드라지드계 경화제(VDH)	15	—	—	—
	히드라지드계 경화제(NDH)	—	15	—	25
	실리카 입자	23	23	—	—
평가	광 경화후의 평균 선 팽창율 α_1 (°/°C)	2×10^{-4}	2×10^{-4}	9×10^{-5}	—
	광 경화후의 평균 선 팽창율 α_2 (°/°C)	8×10^{-4}	8×10^{-4}	4×10^{-4}	—
	광 열경화후의 평균 선 팽창율 α_1 (°/°C)	7×10^{-5}	8×10^{-5}	8×10^{-5}	3×10^{-5}
	광 열경화후의 평균 선 팽창율 α_2 (°/°C)	2×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	1×10^{-4}
	부피 저항치($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.5×10^{13}	2.1×10^{13}	1.2×10^{13}	3.0×10^{13}
	유전율(100kHz)	3.4	3.2	3.4	3.1
	인장 탄성율(MPa)	2000	1000	2000	4000
색 얼룩 평가(초기)	◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎	○○○○○	×××××	
색 얼룩 평가(대습 평가 후)	◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎	×××××	×××××	

[0440] (실시예 25)

[0441] 실시예 23과 동일하게 하여 얻어진 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 볼을 사용하여 충분히 혼합한 후, 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 도전성 미립자로서 금 도금을 실시한 금속 도금 미립자(세게스이가가꾸 고교사 제조, 마이크로필 AU-206) 2 중량부를 배합하고, 진공 유성식 교반 장치로 혼합하여 액정 표시 소자용 상하 통전 재료를 제조하였다.

[0442] 투명 기판에 얻어진 상하 통전 재료를 디스펜서 도포에 의해 상하 통전용 전극 상에 상하 통전용 패턴을 형성한 것 이외에는 실시예 23과 동일하게 하여 액정 표시 장치를 제조하였다.

- [0444] 얻어진 액정 표시 장치에 대해서, 색 얼룩 평가를 마찬가지로 행하여 상하 통전 재료의 액정에 발생하는 색 얼룩을 육안으로 관찰하였더니 ○ 이상의 평가 결과였다. 또한, 통전성도 양호하였다.
- [0445] (실시에 26)
- [0446] 액상의 페놀노볼락형 에폭시 수지(다우 케미컬사제: D.E.N.431) 1000 중량부, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀 2 중량부, 반응 촉매로서 트리에틸아민 2 중량부, 아크릴산 200 중량부를 공기를 송입하면서, 90℃에서 환류 교반하면서 5시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하여 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물)를 얻었다.
- [0447] 트리메틸올프로판 134 중량부, 중합 개시제로서 BHT 0.2 중량부, 반응 촉매로서 디부틸주석 디라우릴레이트 0.01 중량부, 이소포론 디이소시아네이트 666 중량부를 첨가하고, 60℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 이어서, 2-히드록시에틸아크릴레이트 25.5 중량부 및 글리시돌 111 중량부를 첨가하고, 공기를 송입하면서 90℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하여 우레탄 변성 부분 아크릴화물을 얻었다.
- [0448] 얻어진 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지 40 중량부, 우레탄 변성 부분 아크릴화물 20 중량부에 대하여 잠재성 열 경화제로서 히드라지드계 경화제(아지노모토 파인 테크노사 제조, 아미큐어 UDH, 용점 160℃) 15 중량부, 광 중합 개시제로서 2,2-디에톡시아세토펜 1 중량부, 실리카 입자(평균 입경 1.5 μm) 23 중량부, γ -글리시옥시프로필트리메톡시실란 1 중량부를 첨가하고, 3개 물을 사용하여 충분히 혼합하여 혼합물을 얻었다.
- [0449] 얻어진 혼합물을 필터로서 베키-폴(Beki-pore) 10 μm (니찌다이샤 제조)를 사용하여 온도 40℃, 압력 45 N/cm²의 조건으로 여과를 행하여 경화성 수지 조성물을 얻었다. 이것을 액정 표시 소자용 시일제로 하였다.
- [0450] 투명 전극이 부착된 2장의 투명 기관의 한쪽에, 얻어진 액정 표시 소자용 시일제를 직사각형의 프레임을 그리는 것처럼 디스펜서로 도포하였다. 계속해서, 액정(닛소사 제조, JC-5004LA)의 미소 액정을 투명 기관의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 기관을 중첩하여 시일부에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 100 mW/cm²로 30초간 조사하였다. 그 후, 액정 어닐링을 120℃에서 1시간 동안 행하여 열 경화시켜 액정 표시 소자를 제조하였다. 또한, 이 액정 표시 소자의 셀 갭의 설정은 5 μm 이다.
- [0451] (비교예 14)
- [0452] 필터에 의한 여과를 행하지 않은 것 이외에는 실시예 26과 동일한 방법에 의해 경화성 수지 조성물을 제조하고, 이것을 액정 표시 소자용 시일제로 하였다. 또한, 얻어진 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 실시예 26과 동일한 방법에 의해 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0453] (평가)
- [0454] 실시예 26 및 비교예 14에서 제조한 액정 표시 소자용 시일제 및 액정 표시 소자에 대해서, 이하의 방법에 의해 이물질 검사 및 셀 갭의 평가를 행하였다.
- [0455] 결과를 하기 표 6에 나타내었다.
- [0456] (1) 이물질 검사
- [0457] 액정 표시 소자용 시일제 2 ml를 메쉬 10 μm 의 SUS제 체(篩)(ϕ 75-h20) 상에 정확하게 칭량하고, 상부로부터 아세톤을 1.2 ml/분으로 적하한 후, 체 상에 남은 이물질의 개수를 16배 루페(loupe)를 사용하여 계수하였다. 같은 조작을 n은 5로 행하고, 그 평균값을 구하였다.
- [0458] (2) 셀 갭 평가
- [0459] 16배 루페를 사용하여 육안으로 확인하여 셀 갭 불량의 유무를 조사하였다.

표 6

	이물의 수(개)	셀겔 얼룩의 유무
실시예 26	0	없음
비교예 14	115.6	있음

[0460]

[0461] (실시예 27)

[0462] (1) 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지의 합성

[0463] 액상의 페놀노볼락형 에폭시 수지(다우 케미컬사제: D.E.N.431) 1000 중량부, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀 2 중량부, 반응 촉매로서 트리에틸아민 2 중량부, 아크릴산 200 중량부를 공기를 송입하면서, 90℃에서 환류 교반 하면서 5시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영 과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하여 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지(50 % 부분 아크릴화물)를 얻었다.

[0464] (2) 우레탄 변성 부분 아크릴화물의 합성

[0465] 트리메틸올프로판 134 중량부, 중합 개시제로서 BHT 0.2 중량부, 반응 촉매로서 디부틸주석 디라우릴레이트 0.01 중량부, 이소포론 디이소시아네이트 666 중량부를 첨가하고, 60℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 이어서, 2-히드록시에틸아크릴레이트 25.5 중량부 및 글리시돌 111 중량부를 첨가하고, 공기를 송입하면서 90℃에서 환류 교반하면서 2시간 동안 반응시켰다. 얻어진 수지 100 중량부를 반응물 중 이온성 불순물을 흡착시키기 위하여 석영과 카올린의 천연 결합물(호프만 미네랄사 제조, 실리신 V85) 10 중량부가 충전된 칼럼으로 여과하여 우레탄 변성 부분 아크릴화물을 얻었다.

[0466] (3) 시일제의 제조

[0467] 얻어진 아크릴산 변성 페놀노볼락 에폭시 수지 40 중량부, 우레탄 변성 부분 아크릴화물 20 중량부, 잠재성 열 경화제로서 히드라지드계 경화제(아지노모토 파인 테크노사 제조, 아미큐어 VDH) 15 중량부, 광 중합 개시제로서 2,2-디에톡시아세토페논 1 중량부, 실리카 입자(평균 입경 1.5 μm) 23 중량부, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 1 중량부를 포함하는 경화성 수지 조성물을 균일한 액이 되도록 3개 물을 사용하여 충분히 혼합하여 시일제를 얻었다.

[0468] (4) 액정 표시 소자의 제조

[0469] 투명 전극이 부착된 2장의 투명 기관의 표면의 소정의 위치에 플렉스 인쇄로 직사각형의 폴리이미드(닛산 가가꾸사 제조, 선에버(SE-7492))를 포함하는 배향막을 형성하였다. 이어서, 얻어진 시일제를 한쪽의 투명 기관의 배향막과 접촉하지 않도록 직사각형의 프레임을 그리는 것처럼 디스펜서로 도포하였다.

[0470] 계속해서, 액정(닛소사 제조, JC-5004LA)의 미소 액정을 투명 기관의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른쪽의 투명 기관의 배향막을 형성한 면을 겹쳐 시일제에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 100 mW/cm²로 30초간 조사하였다. 그 후, 액정 어닐링을 120℃에서 1시간 동안 행하여 열 경화시켜 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0471] 얻어진 액정 표시 소자를 육안으로 관찰하였더니, 시일제와 배향막은 접촉하지 않은 것이 확인되었다.

[0472] (비교예 15)

[0473] 투명 전극이 부착된 투명 기관의 표면에 배향막과 접촉하도록 시일제를 형성한 것 이외에는 실시예 27과 동일하게 하여 액정 표시 소자를 제조하였다.

[0474] 실시예 27 및 비교예 15에서 제조한 액정 표시 소자의 색 얼룩의 평가로서, 제조 직후 및 65℃, 95 % RH의 조건하에서 1000시간의 동작 시험 후에 시일제 부근의 액정 배향 혼란을 육안으로 확인함에 의해 확인하였다. 또한, 샘플수는 10으로 하였다.

[0475] 그 결과 실시예 27에 따른 액정 표시 소자는 색 얼룩이 전혀 확인되지 않았지만, 비교예 15에 따른 액정 표시 소자는 주로 주변부에 색 얼룩이 조금 있는 것이 확인되었다. 또한, 비교예 15에서 제조한 액정 표시 소자의

색 얼룩 부분을 Tof-sims로 분석하였더니 시일제의 성분이 관찰되었다.

산업이용 가능성

[0476] 본 발명에 따르면, 액정 표시 소자용 시일제로서 액정 적하 공법에 의해 액정 표시 소자의 제조에 사용했을 때에, 액정의 오염이 적고, 유리에의 접착성이 우수하며, 셀 갭 불균일이 발생하지 않는 경화성 수지 조성물, 액정 표시 소자용 시일제 및 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0477] 도 1은 본 발명의 액정 표시 소자의 일례를 나타내는 부분 확대 단면도이다.

[0478] 도 2는 본 발명의 액정 표시 소자의 일례를 나타내는 수평 단면도이다.

[0479] 도 3은 종래의 액정 표시 소자의 일례를 나타내는 부분 확대 단면도이다.

[0480] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 간단한 설명>

[0481] 10, 30 액정 표시 소자

[0482] 11, 31 투명 기판

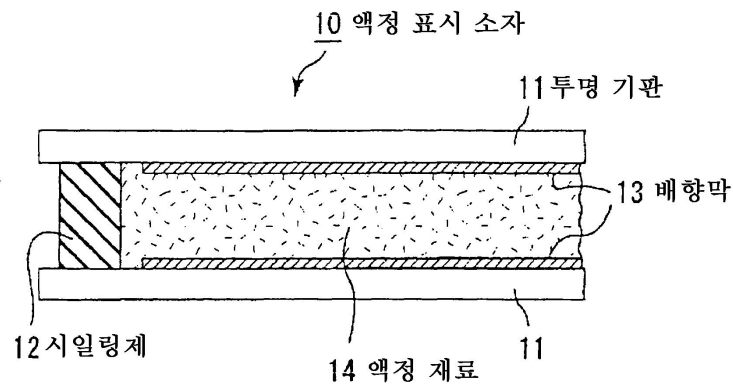
[0483] 12, 32 시일제

[0484] 13, 33 배향막

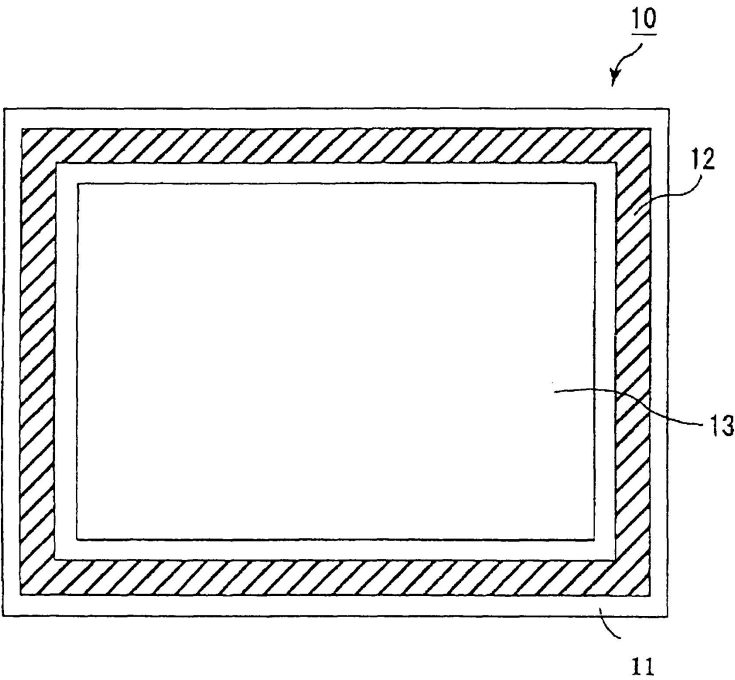
[0485] 14, 34 액정 재료

도면

도면1



도면2



도면3

