



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0127959  
(43) 공개일자 2024년08월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 3/10 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)  
C08G 59/50 (2006.01) G02F 1/1339 (2019.01)
- (52) CPC특허분류  
C09K 3/10 (2013.01)  
C08G 59/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7019663
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월23일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년06월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047508
- (87) 국제공개번호 WO 2023/120683  
국제공개일자 2023년06월29일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2021-211475 2021년12월24일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인  
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메 4-4
- (72) 발명자  
다카다 하야토  
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 내  
구사카 다츠야  
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 액정 표시 소자용 셀제, 액정 표시 소자, 및, 다가 히드라지드 화합물

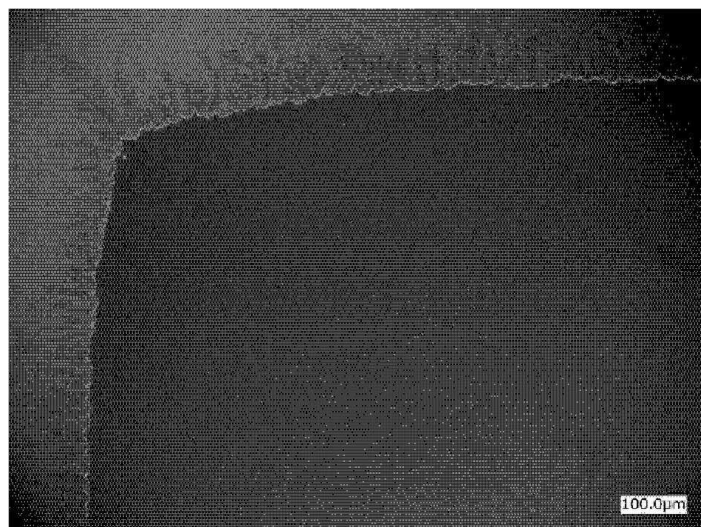
(57) 요약

본 발명은, 보존 안정성, 접착성, 및, 저-액정오염성이 뛰어난 액정 표시 소자용 셀제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 액정 표시 소자용 셀제를 이용하여 이루어지는 액정 표시 소자, 및, 상기 액정 표시 소자용 셀제로 이용할 수 있는 다가 히드라지드 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 경화성 수지와 열경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 셀제로서,

상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기 및 방향환과 결합한 카르보닐기의 적어도 어느 하나를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08G 59/50* (2013.01)  
*G02F 1/1339* (2019.01)  
*C09K 2200/0625* (2013.01)  
*C09K 2200/0647* (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2022-073535	2022년04월27일	일본(JP)
JP-P-2022-073536	2022년04월27일	일본(JP)
JP-P-2022-182097	2022년11월14일	일본(JP)

(72) 발명자

**스가미 유이츠**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내

**야마와키 히로키**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내

**야마노 다카오카 에리나**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내

**시바타 다이스케**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내

**와키오카 사야카**

일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1  
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

경화성 수지와 열경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 셀제로서,

상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기 및 방향환과 결합한 카르보닐기의 적어도 어느 하나를 가지는 화합물을 포함하는

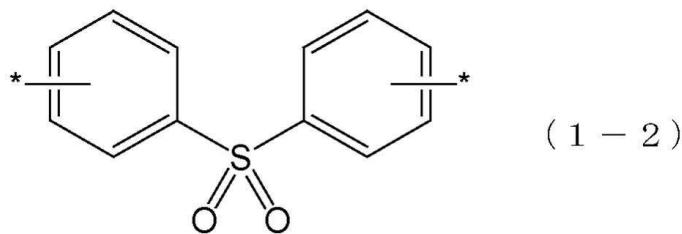
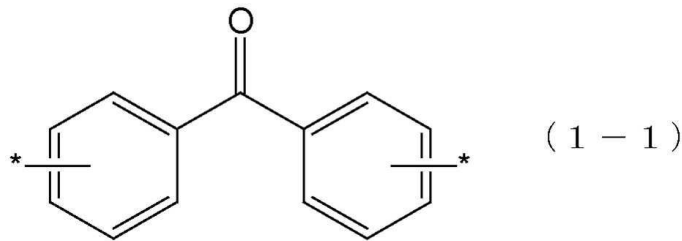
것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 하기 식(1-1) 및 하기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

[화 1]



식(1-1) 및 식(1-2) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 3**

청구항 2에 있어서,

상기 열경화제는, 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-1) 및 상기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 4**

청구항 2에 있어서,

상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-2)의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

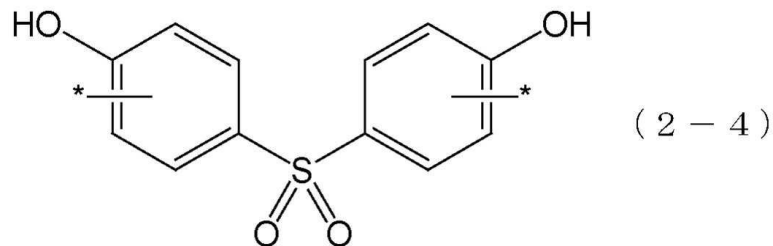
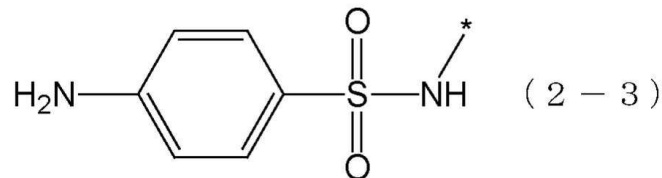
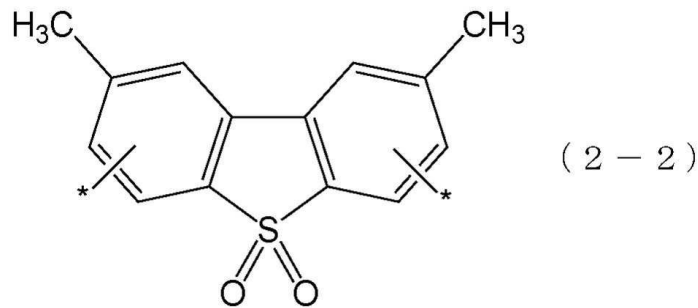
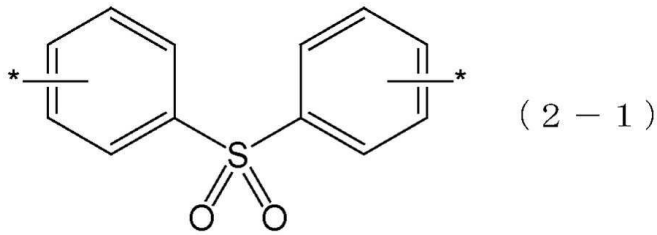
상기 열경화제는, 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-2)의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 열경화제는, 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 하기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

[화 2]



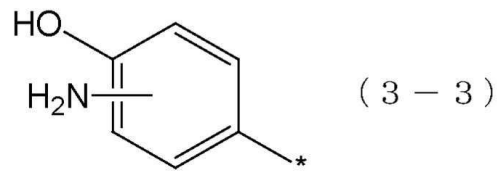
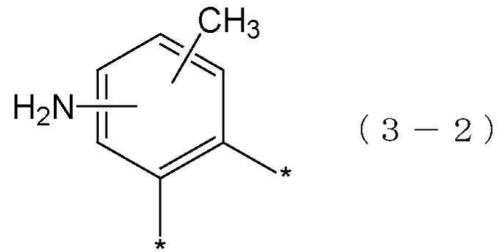
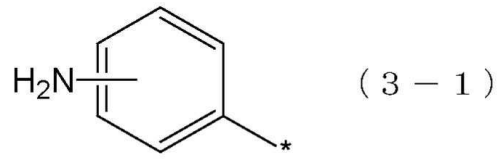
식(2-1)~(2-4) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 7**

청구항 6에 있어서,

상기 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 가지는 화합물은, 하기 식(3-1), (3-2), 또는, (3-3)으로 나타내는 구조를 가지는 액정 표시 소자용 셀제.

[화 3]



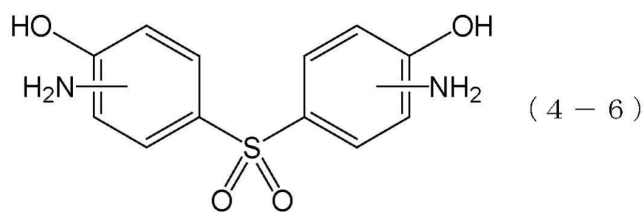
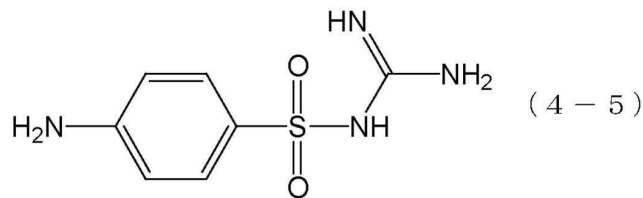
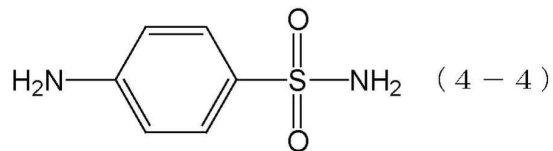
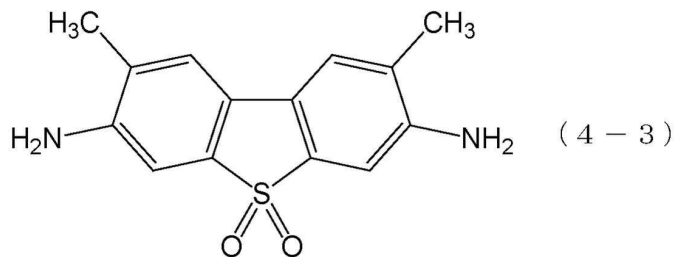
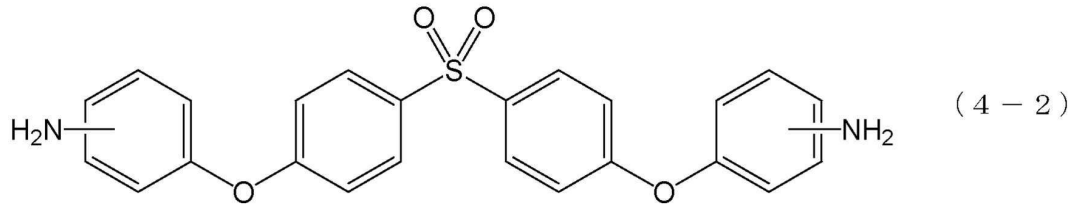
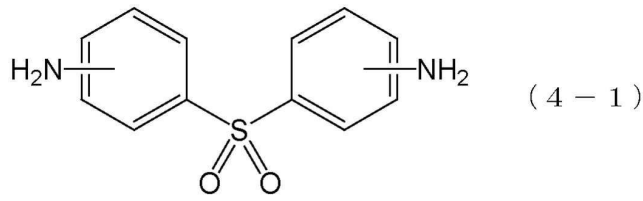
식(3-1)~(3-3) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 8**

청구항 7에 있어서,

상기 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 가지는 화합물은, 하기 식(4-1), (4-2), (4-3), (4-4), (4-5), 또는, (4-6)으로 나타내는 화합물인 역정 표시 소자용 셀제.

[화 4]

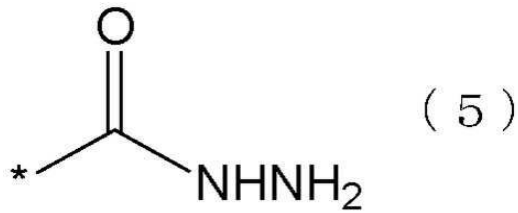


**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 열경화제는, 하기 식(5)로 나타내는 히드라지드를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 실 포닐기를 가지는 다가 히드라지드 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 필재.

[화 5]



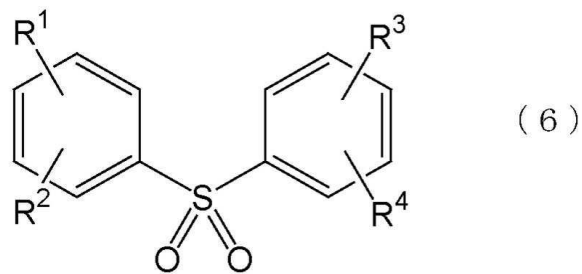
식(5) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 10**

청구항 9에 있어서,

상기 다가 히드라지드 화합물은, 하기 식(6)으로 나타내는 구조를 가지는 액정 표시 소자용 셀제.

[화 6]



식(6) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자, 질소 원자, 및, 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 원자를 포함하는 기, 수소 원자, 또는, 연결기를 나타내고, R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>의 가운데 적어도 하나는, 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기와 결합한다.

**청구항 11**

청구항 10에 있어서,

상기 식(6)으로 나타내는 구조에 있어서의 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>의 가운데 적어도 하나는, 아미노기 또는 수산기를 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 12**

경화성 수지와 열경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 셀제로서,

상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 구성하는 원자의 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 13**

청구항 12에 있어서,

상기 열경화제는, 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도가 120℃ 이상인 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 14**

청구항 1 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화성 수지는, 에폭시 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 15**

청구항 1 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 경화성 수지는, (메타)아크릴 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 16**

청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,  
추가로, 광 중합 개시제를 함유하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 17**

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항에 있어서,  
추가로, 열 라디칼 중합 개시제를 함유하는 액정 표시 소자용 셀제.

**청구항 18**

청구항 1 내지 청구항 17 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 액정 표시 소자용 셀제의 경화 후의 10% 중량 감소 온도가 350℃ 이상인 액정 표시 소자용 셀제.

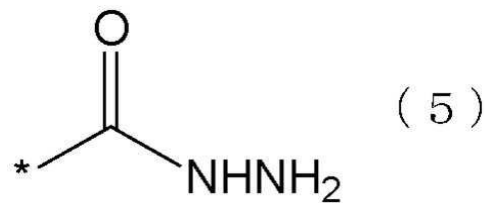
**청구항 19**

청구항 1 내지 청구항 18 중 어느 한 항의 액정 표시 소자용 셀제의 경화물을 가지는 액정 표시 소자.

**청구항 20**

하기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기를 가지는 것을 특징으로 하는 다가 히드라지드 화합물.

[화 7]

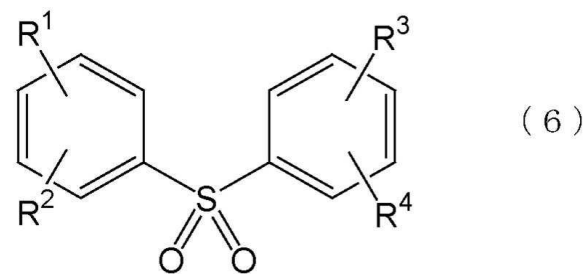


식(5) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

**청구항 21**

청구항 20에 있어서,  
하기 식(6)으로 나타내는 구조를 가지는 다가 히드라지드 화합물.

[화 8]



식(6) 중, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자, 질소 원자, 및, 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 원자를 포함하는 기, 수소 원자, 또는, 연결기를 나타내고, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>의 가운데 적어도 하나는, 상기

식(5)로 나타내는 히드라지드기와 결합한다.

## 청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 식(6)으로 나타내는 구조에 있어서의 R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>의 가운데 적어도 하나는, 아미노기 또는 수산기를 포함하는 다가가 히드라지드 화합물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 액정 표시 소자용 셀체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 상기 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 이루어지는 액정 표시 소자, 및, 상기 액정 표시 소자용 셀체에 이용할 수 있는 다가가 히드라지드 화합물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 근래, 액정 표시 셀 등의 액정 표시 소자의 제조 방법으로서, 택트 타임 단축, 사용 액정량의 최적화라고 하는 관점으로부터, 특허문헌 1, 특허문헌 2에 개시되어 있는 셀체를 이용한 적하 공법이라고 불리는 액정 적하 방식이 이용되고 있다.

[0003] 적하 공법에서는, 우선, 2매의 전극 부착 기판의 한쪽에, 디스펜스에 의해 테두리상(狀)의 셀 패턴을 형성한다. 그 다음에, 셀체가 미경화인 상태에서 액정의 미소적(滴)을 셀 패턴의 테두리 내에 적하하고, 진공 하에서 다른 쪽의 기판을 증첩한 후에 셀체를 경화시켜, 액정 표시 소자를 제작한다. 현재 이 적하 공법이 액정 표시 소자의 제조 방법의 주류가 되고 있다.

[0004] 그런데, 휴대 전화, 휴대 게임기 등, 각종 액정 패널 모바일 기기가 보급되어 있는 현대에 있어서, 기기의 소형화는 가장 요구되고 있는 과제이다. 기기의 소형화의 수법으로서, 액정 표시부의 협액자화를 들 수 있고, 예를 들면, 셀부의 위치를 블랙 매트릭스 하에 배치하는 것이 수행되고 있다(이하, 협액자 설계라고도 한다).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특개 2001-133794호 공보  
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개 제02/092718호  
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 제3053499호 공보  
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 제5796890호 공보  
 (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 제4974344호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 협액자 설계에서는 셀체는 배향막 상에도 배치되는 것으로부터, 기판 뿐만이 아니라 배향막에 대한 접촉성에도 뛰어난 액정 표시 소자용 셀체가 요구되고 있다. 이러한 액정 표시 소자용 셀체는, 광경화 및 열경화에 의해 높은 접촉력을 발현하고 있고, 열경화의 방법으로서, 액정 표시 소자용 셀체로 열경화제를 배합하는 것이 수행되고 있다. 그렇지만, 액정 표시 소자용 셀체의 경화성이나 접촉성을 향상시키기 위해서 반응 개시 온도가 낮은 열경화제를 이용했을 경우, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 보온 안정성이 뒤떨어지는 것이 되는 경우가 있었다. 또한, 반응 개시 온도가 높은 열경화제를 이용했을 경우, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 액정 오염성에 뒤떨어지는 것이 되는 경우가 있었다. 향후, 협액자화가 진행되거나 액정 재료가 변경되거나 하는 경우, 종래는 문제가 없었던 셀체로서도, 미경화의 셀체 성분이 액정 중에 용출하는 것에 의한 액정 오염이 발생할 우려

가 있다. 그 때문에, 보다 저-액정오염성이 뛰어난 셀체가 요구되고 있었다.

[0007] 히드라지드 화합물은, 도료나 접착제 등의 분야에 있어서, 에폭시 수지나 아크릴 수지의 경화제나 가교제로서 많이 이용되고 있다. 히드라지드 화합물은, 높은 반응성을 가지기 때문에 저온 경화가 가능하고, 또한, 결정성이 높아 보존 안정성이 뛰어난 것으로부터, 일액형의 경화성 수지 조성물에 있어서, 경화제 또는 가교제로서 적합하게 이용할 수 있다. 그러나, 종래의 히드라지드 화합물은, 내열성이 불충분하여, 내열성이 요구되는 전자 재료 용도나 차재 재료 용도 등에의 적용이 곤란했다. 그 때문에, 예를 들면, 특허문헌 3에는, 내열성을 높인 히드라지드 화합물이 개시되어 있지만, 이러한 히드라지드 화합물을 경화성 수지 조성물에 이용했을 경우, 보존 안정성이나 접착성이 저하하는 경우가 있고, 이들의 양립이 곤란했다.

[0008] 한편, 근래, 박형, 경량, 저소비 전력 등의 특징을 가지는 표시 소자로서, 액정 표시 소자나 유기 EL 표시 소자가 널리 이용되고 있다. 이러한 표시 소자나 다른 전자 장치에서는, 통상, 각종 부재의 접착, 액정이나 발광층의 봉지 등으로 전자 재료용 접착제나 액정 표시 소자용 셀체가 이용되고 있다. 전자 재료용 접착제나 액정 표시 소자용 셀체로는, 보존 안정성과 저온 경화성이 뛰어난 것 등으로부터 경화제 또는 가교제로서 히드라지드 화합물이 이용되는 경우가 있지만(예를 들면, 특허문헌 4, 5), 액정 오염 등의 과제가 있었다.

[0009] 본 발명은, 보존 안정성, 접착성, 및, 저-액정오염성이 뛰어난 액정 표시 소자용 셀체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 이루어지는 액정 표시 소자, 및, 상기 액정 표시 소자용 셀체에 이용할 수 있는 다가 히드라지드 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 개시 1은, 경화성 수지와 열경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 셀체로서, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기 및 방향환과 결합한 카르보닐기의 적어도 어느 하나를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0011] 본 개시 2는, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 하기 식(1-1) 및 하기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 본 개시 1의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0012] 본 개시 3은, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-1) 및 상기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 본 개시 2의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0013] 본 개시 4는, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-2)의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 본 개시 2의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0014] 본 개시 5는, 상기 열경화제는, 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-2)의 구조를 가지는 화합물을 포함하는 본 개시 4의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0015] 본 개시 6은, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 하기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 가지는 화합물을 포함하는 본 개시 1의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0016] 본 개시 7은, 상기 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 가지는 화합물은, 하기 식(3-1), (3-2), 또는, (3-3)로 나타내는 구조를 가지는 본 개시 6의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0017] 본 개시 8은, 상기 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 가지는 화합물은, 하기 식(4-1), (4-2), (4-3), (4-4), (4-5), 또는, (4-6)으로 나타내는 화합물인 본 개시 7의 액정 표시 소자용 셀체이다.

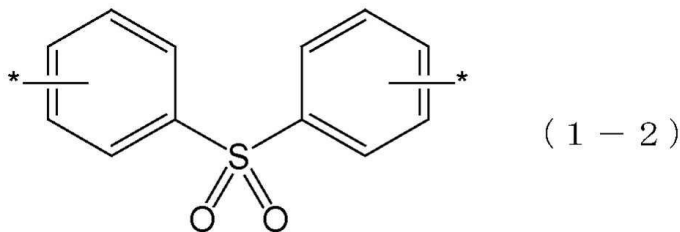
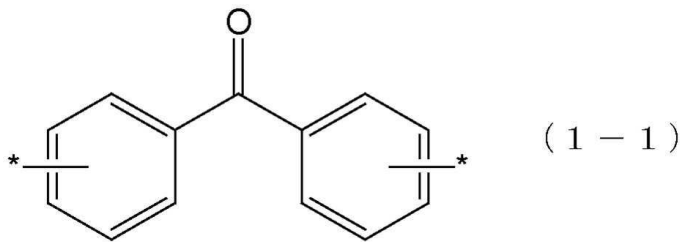
[0018] 본 개시 9는, 상기 열경화제는, 하기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기를 가지는 다가 히드라지드 화합물을 포함하는 본 개시 1의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0019] 본 개시 10은, 상기 다가 히드라지드 화합물은, 하기 식(6)으로 나타내는 구조를 가지는 본 개시 9의 액정 표시 소자용 셀체이다.

[0020] 본 개시 11은, 상기 식(6)으로 나타내는 구조에 있어서의  $R^1$ - $R^4$ 의 가운데 적어도 하나는, 아미노기 또는 수산기를 포함하는 본 개시 10의 액정 표시 소자용 셀체이다.

- [0021] 본 개시 12는, 경화성 수지와 열경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 셀체로서, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 구성하는 원자 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 화합물을 포함하는 액정 표시 소자용 셀체이다.
- [0022] 본 개시 13은, 상기 열경화제는, 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도가 120℃ 이상인 본 개시 12의 액정 표시 소자용 셀체이다.
- [0023] 본 개시 14는, 상기 경화성 수지는, 에폭시 화합물을 포함하는 본 개시 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 또는 13의 액정 표시 소자용 셀체이다.
- [0024] 본 개시 15는, 상기 경화성 수지는, (메타)아크릴 화합물을 포함하는 본 개시 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 또는 14의 액정 표시 소자용 셀체이다.
- [0025] 본 개시 16은, 추가로, 광 중합 개시제를 함유하는 본 개시 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 15의 액정 표시 소자용 셀체이다.
- [0026] 본 개시 17은, 추가로, 열 라디칼 중합 개시제를 함유하는 본 개시 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 또는 16의 액정 표시 소자용 셀체이다.
- [0027] 본 개시 18은, 상기 액정 표시 소자용 셀체의 경화 후의 10% 중량 감소 온도가 350℃ 이상인 본 개시 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 또는 17의 액정 표시 소자용 셀체이다.
- [0028] 본 개시 19는, 본 개시 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 또는 18의 액정 표시 소자용 셀체의 경화물을 가지는 액정 표시 소자이다.
- [0029] 본 개시 20은, 하기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기를 가지는 다가 히드라지드 화합물이다.
- [0030] 본 개시 21은, 하기 식(6)으로 나타내는 구조를 가지는 본 개시 20의 다가 히드라지드 화합물이다.
- [0031] 본 개시 22는, 상기 식(6)으로 나타내는 구조에 있어서의 R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>의 가운데 적어도 하나는, 아미노기 또는 수산기를 포함하는 본 개시 21의 다가 히드라지드 화합물이다.

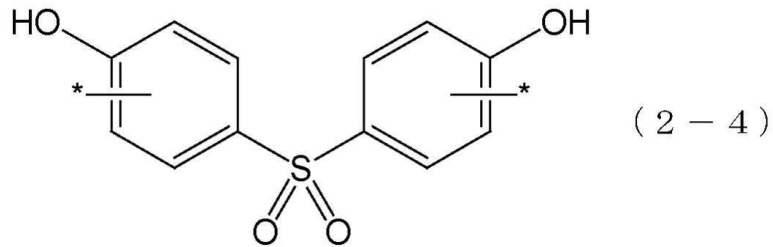
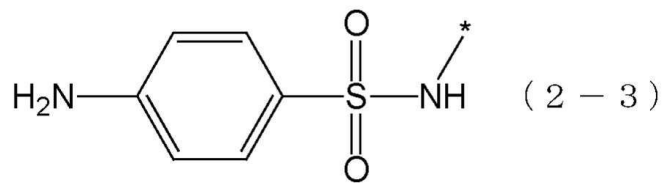
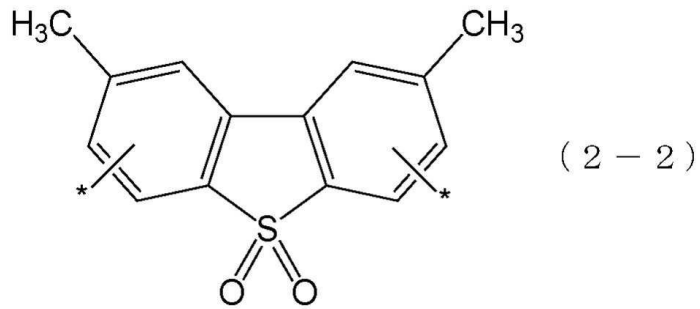
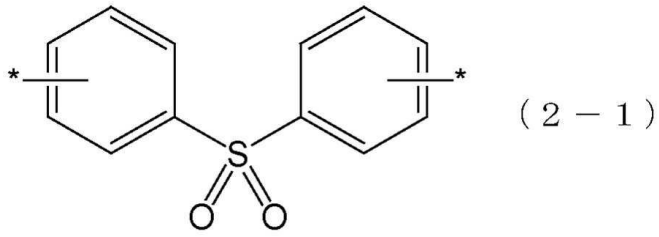
**화학식 1**



[0032]

[0033] 식(1-1) 및 식(1-2) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

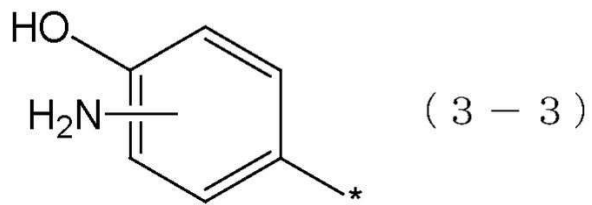
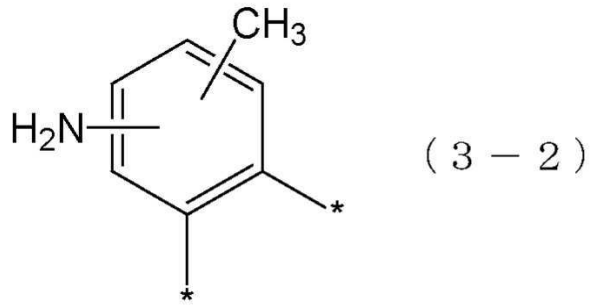
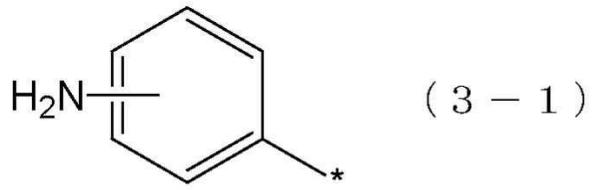
화학식 2



[0034]

[0035] 식(2-1)~(2-4) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

화학식 3

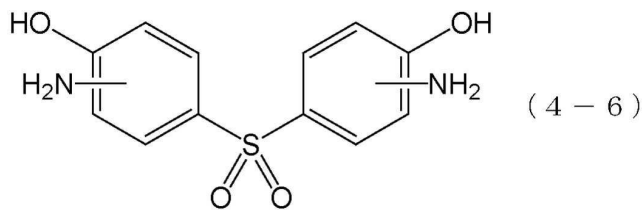
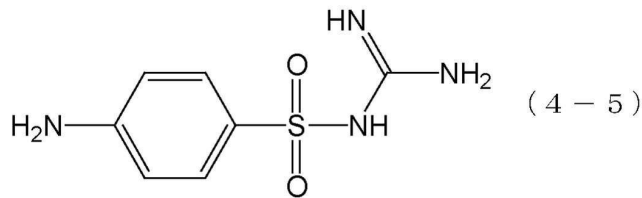
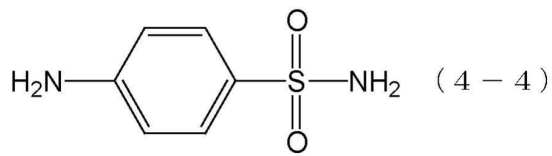
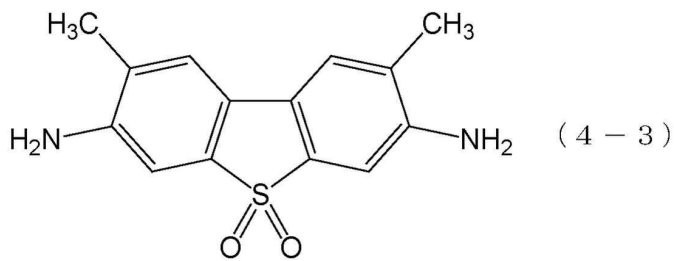
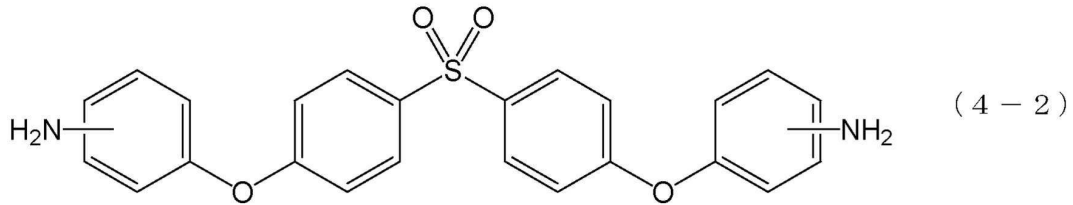
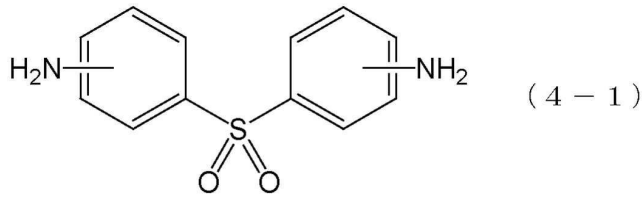


[0036]

[0037]

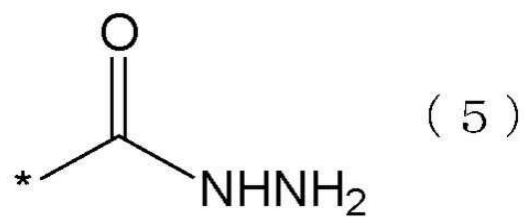
식(3-1)~(3-3) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

화학식 4



[0038]

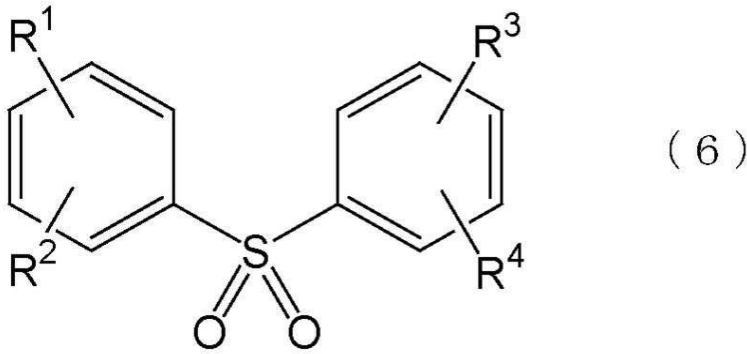
화학식 5



[0039]

[0040] 식(5) 중, \*는, 결합 위치를 나타낸다.

**화학식 6**



[0041]

[0042] 식(6) 중, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자, 질소 원자, 및, 산소 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 원자를 포함하는 기, 수소 원자, 또는, 연결기를 나타내고, R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup>의 가운데 적어도 하나는, 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기와 결합한다.

[0043] 이하에 본 발명을 상술한다.

[0044] 이하, 본 개시 1의 액정 표시 소자용 셀체를 「본 발명 1의 액정 표시 소자용 셀체」라고도 한다. 또한, 본 개시 2의 액정 표시 소자용 셀체를 「본 발명 1 태양 1의 액정 표시 소자용 셀체」라고도 하고, 본 개시 6의 액정 표시 소자용 셀체를 「본 발명 1 태양 2의 액정 표시 소자용 셀체」라고도 하며, 본 개시 9의 액정 표시 소자용 셀체를 「본 발명 1 태양 3의 액정 표시 소자용 셀체」라고도 한다. 또한, 본 개시 12의 액정 표시 소자용 셀체를 「본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체」라고도 한다. 더하여, 본 개시 20의 다가 히드라지드 화합물을 「본 발명의 다가 히드라지드 화합물」이라고도 한다.

[0045] 덧붙여, 본 발명 1(태양 1~3을 포함한다)의 액정 표시 소자용 셀체와 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체에 공통하는 사항에 대해서는, 「본 발명의 액정 표시 소자용 셀체」로서 기재한다.

[0046] 본 발명자들은, 열경화제로서, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기 및 방향환과 결합한 카르보닐기의 적어도 어느 하나를 가지는 화합물을 이용하는 것을 검토했다. 그 결과, 보존 안정성, 접착성, 및, 저-액정오염성의 모두가 뛰어난 액정 표시 소자용 셀체를 얻을 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명 1을 완성시키기에 이르렀다.

[0047] 또한, 본 발명자들은, 열경화제로서, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 구성하는 원자 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 특정치 이상 큰 원자를 가지는 화합물을 이용하는 것을 검토했다. 그 결과, 보존 안정성, 접착성, 및, 저-액정오염성의 모두가 뛰어난 액정 표시 소자용 셀체를 얻을 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명 2를 완성시키기에 이르렀다.

[0048] 또한, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물 및 상기 다가 히드라지드 화합물을 함유하는 경화성 수지 조성물은, 전자 재료용 접착제 및 액정 표시 소자용 셀체로 적합하게 이용할 수 있고, 특히 액정 표시 소자용 셀체에 이용했을 경우는, 액정 오염이 적고 장기 신뢰성이 뛰어난 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.

[0049] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 열경화제를 함유한다.

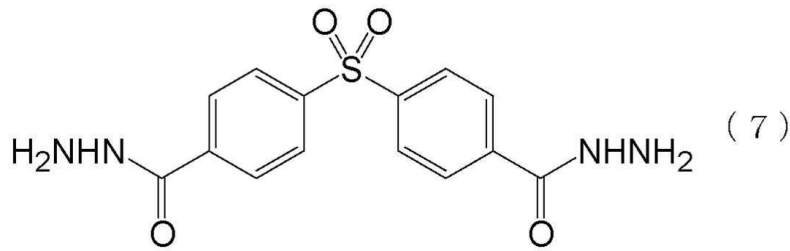
[0050] 본 발명 1의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기 및 방향환과 결합한 카르보닐기의 적어도 어느 하나를 가지는 화합물(이하, 「본 발명 1에 따른 열경화제」라고도 한다)을 포함한다.

[0051] 본 발명 1에 따른 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖는다. 본 발명 1에 따른 열경화제가, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 가지는 것에 의해, 본 발명 1의 액정 표시 소자용 셀체는, 경화성 및 접착성이 뛰어난 것이 된다.

- [0052] 본 발명 1에 따른 열경화제는, 방향환과 결합한 설폰닐기 및 방향환과 결합한 카르보닐기의 적어도 어느 하나를 갖는다. 그 중에서도, 본 발명 1에 따른 열경화제는, 상기 방향환과 결합한 설폰닐기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명 1에 따른 열경화제에 있어서, 설폰닐기 또는 카르보닐기와 결합하는 방향환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 페릴렌환 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향환은, 산소, 질소, 황, 인 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다. 그 중에서도, 벤젠환이 바람직하다.
- [0054] 본 발명 1 태양 1의 액정 표시 소자용 필체는, 본 발명 1에 따른 열경화제로서, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-1) 및 상기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 화합물(이하, 「본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제」라고도 한다)을 포함한다. 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제가, 상기 식(1-1) 및 상기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 것에 의해, 본 발명 1 태양 1의 액정 표시 소자용 필체는, 보존 안정성 및 저-액정오염성이 뛰어난 것이 된다.
- [0055] 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제로서는, 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-1) 및 상기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 화합물이 바람직하다. 또한, 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제로서는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 합계 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-2)의 구조를 가지는 화합물도 바람직하고, 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(1-2)의 구조를 가지는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0056] 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제는, 구성하는 원자의 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 것이 바람직하다. 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제가, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 것에 의해, 본 발명 1 태양 1의 액정 표시 소자용 필체는 보존 안정성 및 저-액정오염성에 의해 뛰어난 것이 된다. 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제는, 구성하는 원자의 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.6 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 것이 보다 바람직하고, 0.65 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 것이 더욱 바람직하다.
- [0057] 덧붙여, 상기 「a.u.」는, 원자 단위를 의미하고, 1 a.u.의 전하는,  $1.60217653 \times 10^{-19}$  C이다.
- [0058] 또한, 원자의 평균 전하는, Iowa 주립대학의 GAMESS(US)를 이용하여 도출할 수 있다(후술하는 본 발명 2에 따른 열경화제에 대해서도 마찬가지이다). 구체적으로는, 대상 분자의 모델링을 수행하고, B3LYP/6-31G(d, p)에 의한 구조 최적화 계산의 후, 동(同)조건으로 분자 전체의 RESP 전하를 산출하고, 해당 원자의 전하를 평균하는 것에 의해 도출할 수 있다. 또한, 상기 원자 고유의 이론 전하는, GAMESS(US)나 Gaussian, Firefly 등의 계산 소프트웨어를 이용하고, 대상 분자의 구조 최적화 계산 및 RESP 전하의 산출을, B3LYP/6-31G(d, p)에 의해서 계산함으로써 나타내는 값이다.
- [0059] 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제는, 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도의 바람직한 하한이 120℃이다. 상기 반응 개시 온도가 120℃ 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 필체가 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 반응 개시 온도의 보다 바람직한 하한은 130℃, 더욱 바람직한 하한은 135℃이다.
- [0060] 또한, 얻어지는 액정 표시 소자용 필체의 경화성 등의 관점으로부터, 상기 반응 개시 온도의 바람직한 상한은 220℃, 보다 바람직한 상한은 215℃, 더욱 바람직한 상한은 210℃이다.
- [0061] 덧붙여, 열경화제에 있어서의 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도는, 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다(후술하는 본 발명 2에 따른 열경화제에 대해서도 마찬가지이다).
- [0062] 즉, 우선, 열경화제 10 g과 비스페놀 F 디글리시딜에테르 100 g을, 유성식 교반기(싱키사 제, 「아와토리렌타로」)를 이용하고 교반 속도 2000 rpm으로 1분간 교반한다. 그 다음에, 얻어진 혼합물 0.1 g을 알루미늄 판(히타치 하이테크 사이언스사 제, 「RDC Pan」, 「RDC Pan cover」)에 게재하고, 시차 주사 열량계를 이용하고, 40℃~250℃의 온도 범위, 5℃/min의 승온 속도에서 시차 주사 열량 측정을 수행한다. 상기 반응 개시 온도는, 발열량이 발열량 피크의 10%가 되었을 때의 온도를 가리키고, 발열량 피크가 복수 존재하는 경우는, 최대의 발열량 피크의 10%가 된 온도를 반응 개시 온도로 할 수 있다.
- [0063] 상기 시차 주사 열량계로서는, DSC 200(히타치 하이테크 사이언스사 제) 등을 들 수 있다.
- [0064] 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제로서는, 구체적으로는 예를 들면, 4,4'-비스(아미노페녹시)벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐 케톤, 하기 식(7)로 나타내는 화합물, 4,4'-디아미노디페닐 설폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)

페닐) 설편, 비스(3-아미노페닐) 설편 등을 들 수 있다.

**화학식 7**



[0065]

[0066]

본 발명 1 태양 1의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량의 바람직한 하한은 2.0 질량부, 바람직한 상한은 14.8 질량부이다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량이 2.0 질량부 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량이 14.8 질량부 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 저-액정오염성 및 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 3.0 질량부, 보다 바람직한 상한은 9.6 질량부이다.

[0067]

또한, 본 발명 1 태양 1의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 상기 경화성 수지로서 후술하는 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량의 바람직한 하한은 0.5 당량, 바람직한 상한은 2.0 당량이다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량이 0.5 당량 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량이 2.0 당량 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 저-액정오염성 및 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 1에 따른 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.8 당량, 보다 바람직한 상한은 1.3 당량이다.

[0068]

본 발명 1 태양 2의 액정 표시 소자용 셀체는, 본 발명 1에 따른 열경화제로서, 제1급 아미노기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 상기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 가지는 화합물(이하, 「본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제」라고도 한다)을 포함한다. 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제를 함유하는 것에 의해, 본 발명 1 태양 2의 액정 표시 소자용 셀체는, 보존 안정성, 접착성, 및, 패닐 제작 시의 저-액정오염성의 모두가 뛰어난 것이 된다.

[0069]

본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 상기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조를 갖는다. 상기 식(2-1), (2-2), (2-3), 또는, (2-4)로 나타내는 구조는, 설포닐기와 방향환을 포함하는 것이다. 상기 설포닐기를 가지는 것에 의해, 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 액정 중에 용출하기 어려운 것이 된다. 반응성의 관점으로부터, 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제가 가지는 상기 설포닐기는, 1 분자 중에 1개인 것이 가장 바람직하다. 또한, 상기 방향환을 가지는 것에 의해, 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 열잠재성이 뛰어난 것이 되어, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가, 보존 안정성이 뛰어난 것이 된다. 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 1 분자 중에 2개 이상의 방향환을 가지는 것이 바람직하다. 반응성의 관점으로부터, 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제가 가지는 방향환은, 1 분자 중에 4개 이하인 것이 바람직하다.

[0070]

본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제가 가지는 방향환으로서, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 벤젠환이 바람직하다.

[0071]

본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 1 분자 중에 2 이상의 제1급 아미노기(-NH<sub>2</sub>기)를 갖는다. 1 분자 중에 2 이상의 제1급 아미노기를 가지는 것에 의해, 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 접착성이 뛰어난 것이 된다.

[0072]

또한, 보존 안정성의 관점으로부터, 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제가 가지는 제1급 아미노기는, 1 분자 중에 4개 이하인 것이 바람직하다.

[0073]

본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 주쇄의 말단에 상기 제1급 아미노기를 가지는 것이 바람직하고, 주쇄의

양말단에 상기 제1급 아미노기를 가지는 것이 보다 바람직하다.

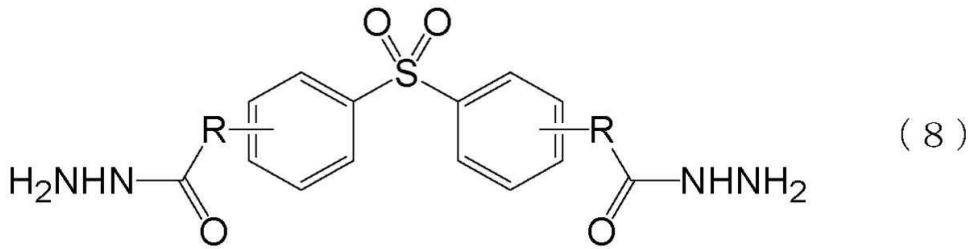
- [0074] 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제는, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체를, 보존 안정성, 접착성, 및, 패널 제작 시의 저-액정오염성이 모두 보다 뛰어난 것으로 할 수 있는 것으로부터, 상기 식(3-1), (3-2), 또는, (3-3)으로 나타내는 구조를 가지는 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제로서는, 구체적으로는, 상기 식(4-1), (4-2), (4-3), (4-4), (4-5), 또는, (4-6)으로 나타내는 화합물이 바람직하다. 그 중에서도, 하기 식(4-1)로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0076] 상기 식(4-1)로 나타내는 화합물로서는, 4,4'-디아미노디페닐 설편, 비스(3-아미노페닐) 설편이 적합하게 이용할 수 있다.
- [0077] 본 발명 1 태양 2의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량의 바람직한 하한은 2.0 질량부, 바람직한 상한은 14.3 질량부이다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량이 2.0 질량부 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량이 14.3 질량부 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 저-액정오염성 및 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 2.8 질량부, 보다 바람직한 상한은 10.8 질량부이다.
- [0078] 또한, 본 발명 1 태양 2의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 상기 경화성 수지로서 후술하는 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량의 바람직한 하한은 0.5 당량, 바람직한 상한은 2 당량이다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량이 0.5 당량 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량이 2 당량 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 보존 안정성 및 저-액정오염성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 1 태양 2에 따른 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.8 당량, 보다 바람직한 상한은 1.5 당량이다.
- [0079] 본 발명 1 태양 3의 액정 표시 소자용 셀체는, 본 발명 1에 따른 열경화제로서, 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기를 가지는 다가 히드라지드 화합물을 포함한다. 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 1 분자 중에 2 이상 갖고, 또한, 방향환과 결합한 설포닐기를 가지는 다가 히드라지드 화합물도 또한, 본 발명의 하나이다.
- [0080] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물을 함유하는 것에 의해, 본 발명 1 태양 3의 액정 표시 소자용 셀체는, 보존 안정성, 접착성, 저-액정오염성, 및, 내열성이 모두 뛰어난 것이 된다.
- [0081] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 방향환과 결합한 설포닐기를 갖는다. 상기 설포닐기를 가지는 것에 의해, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 분자간 상호 작용이 강하여 결정성이 높아지기 때문에, 각종 히드라지드 경화제와 비교하여 내열성이 뛰어난 것이 된다. 접착성의 관점으로부터, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물이 가지는 설포닐기는, 1 분자 중에 4개 이하인 것이 바람직하다.
- [0082] 또한, 상기 방향환을 가지는 것에 의해, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 경화성 수지에 대한 상용성이 뛰어난 것이 되어, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가, 접착성이 뛰어난 것이 된다. 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 1 분자 중에 2개 이상의 방향환을 가지는 것이 바람직하다. 접착성의 관점으로부터, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물이 가지는 방향환은, 1 분자 중에 6개 이하인 것이 바람직하다.
- [0083] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물이 가지는 방향환으로서, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 페릴렌환 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향환은, 산소, 질소, 황, 인 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다. 그 중에서도, 벤젠환이 바람직하다.
- [0084] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 1 분자 중에 2개 이상의 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 갖는다. 1 분자 중에 2개 이상의 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 가지는 것에 의해, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 반응성이 뛰어난 것이 된다.
- [0085] 또한, 보존 안정성의 관점으로부터, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물이 가지는 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기는, 1 분자 중에 8개 이하인 것이 바람직하다.

[0086] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 주쇄의 말단에 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 가지는 것이 바람직하고, 주쇄의 모든 말단에 상기 식(5)로 나타내는 히드라지드기를 가지는 것이 보다 바람직하다.

[0087] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물은, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀제를, 보존 안정성, 접착성, 및 내열성이 모두 보다 뛰어난 것으로 할 수 있는 것으로부터, 상기 식(6)으로 나타내는 구조를 가지는 것이 바람직하다.

[0088] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면, 디페닐설폰 골격을 1 분자 중에 1~8 갖고, 상기 히드라지드기를 1 분자 중에 2~8 가지는 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기 식(8)로 나타내는 화합물이 바람직하다.

**화학식 8**



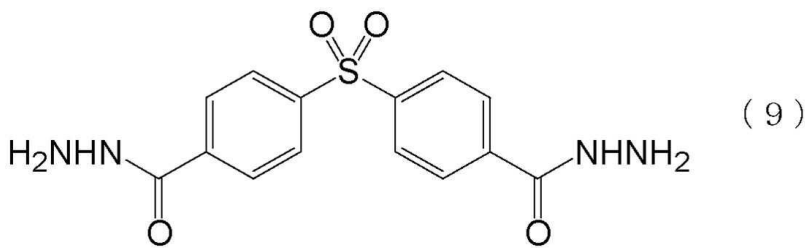
[0089]

[0090] 식(8) 중, R은, 각각 독립적으로, 결합손, 포화 탄화수소쇄, 불포화 탄화수소쇄, 헤테로 원자, 또는, 방향환이다. 또한, R과 벤젠환과의 사이에 산소 원자를 가지고 있어도 된다.

[0091] 상기 식(8) 중의 R이 방향환인 경우의 상기 방향환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 페릴렌환 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향환은, 산소, 질소, 황, 인 등의 헤테로 원자를 포함해도 된다.

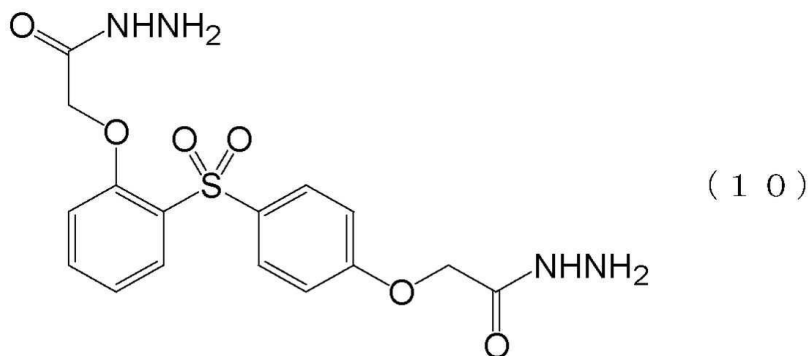
[0092] 상기 식(8)로 나타내는 화합물 중에서도, 하기 식(9)로 나타내는 화합물, 하기 식(10)으로 나타내는 화합물이 바람직하다.

**화학식 9**



[0093]

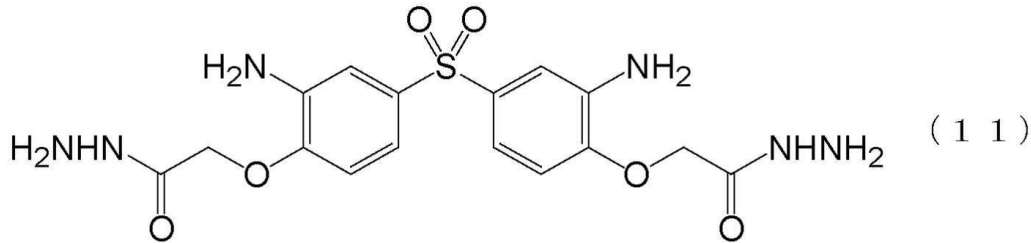
**화학식 10**



[0094]

[0095] 또한, 접착성의 관점에서는, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물로서는, 하기 식(11)로 나타내는 화합물이 바람직하다.

**화학식 11**



[0096]

[0097] 본 발명의 다가 히드라지드 화합물을 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 이하의 방법 등을 들 수 있다.

[0098] 즉, 우선, 알코올 용매 중에 있어서, 설포닐기와 방향환과 카르복실기를 가지는 화합물을, 산 촉매와 함께 환류시키면서 교반함으로써, 에스테르화체를 합성한다. 그 다음에, 얻어진 에스테르화체를 다시 알코올 용매 중에서 히드라진 수화물과 함께 실온(1°C~30°C)의 조건 하에서 교반하는 것에 의해, 본 발명의 다가 히드라지드 화합물을 제조할 수 있다.

[0099] 또한, 용매 중에 있어서, 설포닐기와 방향환을 가지는 에폭시 화합물을, 에스테르 결합과 페놀성 수산기를 가지는 화합물과 함께 트리페닐포스핀의 존재 하에서 교반한 후에, 히드라진 수화물과 함께 실온(1°C~30°C)의 조건 하에서 교반함으로써도 제조할 수 있다.

[0100] 또한, 용매 중에 있어서, 설포닐기와 방향환과 카르복실기를 가지는 화합물을, 아미노기와 에스테르 결합을 가지는 화합물과 함께 축합제의 존재 하에서 교반한 후에, 히드라진 수화물과 함께 실온(1°C~30°C)의 조건 하에서 교반함으로써도 제조할 수 있다.

[0101] 본 발명 1 태양 3의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량의 바람직한 하한은 3 질량부, 바람직한 상한은 70 질량부이다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량이 3 질량부 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량이 70 질량부 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 내열성 및 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수지 100 질량부에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 6 질량부, 보다 바람직한 상한은 35 질량부이다.

[0102] 또한, 본 발명 1 태양 3의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 상기 경화성 수지로서 후술하는 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량의 바람직한 하한은 0.5 당량, 바람직한 상한은 2.0 당량이다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량이 0.5 당량 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량이 2.0 당량 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명의 다가 히드라지드 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.8 당량, 보다 바람직한 상한은 1.2 당량이다.

[0103] 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 상기 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 함께 2 이상 갖고, 구성하는 원자 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 화합물(이하, 「본 발명 2에 따른 열경화제」라고도 한다)을 포함한다. 본 발명 2에 따른 열경화제를 함유하는 것에 의해, 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체는, 보존 안정성, 접착성, 및 저-액정오염성의 모두가 뛰어난 것이 된다.

[0104] 본 발명 2에 따른 열경화제는, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 함께 2 이상 갖는다. 본 발명 2에 따른 열경화제가, 제1급 아미노기 및 히드라지드기의 적어도 어느 하나를 1 분자 중에 함

계 2 이상 가지는 것에 의해, 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체는, 경화성 및 접착성이 뛰어난 것이 된다.

- [0105] 본 발명 2에 따른 열경화제는, 구성하는 원자의 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자를 갖는다. 본 발명 2에 따른 열경화제가, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자를 가지는 것에 의해, 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체는 보존 안정성 및 저-액정오염성이 뛰어난 것이 된다. 본 발명 2에 따른 열경화제는, 구성하는 원자의 중에, 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.6 이상 큰 원자를 가지는 것이 바람직하고, 0.65 이상 큰 원자를 가지는 것이 보다 바람직하다.
- [0106] 본 발명 2에 따른 열경화제는, 선대칭성 또는 점대칭성을 갖고, 상기 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자가 대칭성의 중심의 원자(중심에 원자가 없는 경우는 중심에 가장 가까운 원자)인 것이 바람직하다. 본 발명 2에 따른 열경화제가, 선대칭성 또는 점대칭성을 갖고, 상기 평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.4 a.u. 이상 큰 원자가 대칭성의 중심의 원자(중심에 원자가 없는 경우는 중심에 가장 가까운 원자)인 것에 의해, 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체는, 보존 안정성 및 저-액정오염성이 보다 뛰어난 것이 된다.
- [0107] 본 발명 2에 따른 열경화제는, 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도의 바람직한 하한이 120℃이다. 상기 반응 개시 온도가 120℃ 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 반응 개시 온도의 보다 바람직한 하한은 130℃, 더욱 바람직한 하한은 135℃이다.
- [0108] 또한, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체의 경화성 등의 관점으로부터, 상기 반응 개시 온도의 바람직한 상한은 220℃, 보다 바람직한 상한은 215℃, 더욱 바람직한 상한은 210℃이다.
- [0109] 본 발명 2에 따른 열경화제는, 상기 식(1-1) 및 상기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 것이 바람직하다. 본 발명 2에 따른 열경화제가 상기 식(1-1) 및 상기 식(1-2)의 적어도 어느 하나의 구조를 가지는 것에 의해, 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체는, 보존 안정성 및 저-액정오염성이 보다 뛰어난 것이 된다.
- [0110] 본 발명 2에 따른 열경화제로서는, 구체적으로는 예를 들면, 4,4'-비스(아미노페녹시)벤조페논(평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.42 a.u. 이상 큰 원자(중심의 탄소 원자)를 갖고, 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도 135℃), 4,4'-디아미노디페닐 케톤(평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.41 a.u. 이상 큰 원자(중심의 탄소 원자)를 갖고, 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도 180℃), 상기 식(7)로 나타내는 화합물(평균 전하가 원자 고유의 이론 전하보다도 0.68 a.u. 이상 큰 원자(중심의 황 원자)를 갖고, 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도 210℃) 등을 들 수 있다.
- [0111] 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 경화성 수치 100 질량부에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량의 바람직한 하한은 2.0 질량부, 바람직한 상한은 14.8 질량부이다. 경화성 수치 100 질량부에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량이 2.0 질량부 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수치 100 질량부에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량이 14.8 질량부 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 저-액정오염성 및 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 경화성 수치 100 질량부에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 3.0 질량부, 보다 바람직한 상한은 9.6 질량부이다.
- [0112] 또한, 본 발명 2의 액정 표시 소자용 셀체에 있어서, 상기 경화성 수치로서 후술하는 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량의 바람직한 하한은 0.5 당량, 바람직한 상한은 2.0 당량이다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량이 0.5 당량 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 경화성 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량이 2.0 당량 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 저-액정오염성 및 보존 안정성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 에폭시 화합물 1 당량에 대한 본 발명 2에 따른 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.8 당량, 보다 바람직한 상한은 1.3 당량이다.
- [0113] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 경화성 수치를 함유한다.
- [0114] 상기 경화성 수치로서는, 예를 들면, 에폭시 화합물, (메타)아크릴 화합물, 폴리우레탄 화합물, 페놀 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 경화성 수치는, 에폭시 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0115] 덧붙여, 본 명세서에 있어서 상기 「(메타)아크릴」이란, 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다.
- [0116] 상기 에폭시 화합물로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 비스페놀 E

형 에폭시 화합물, 비스페놀 S형 에폭시 화합물, 2,2'-디아릴 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 수첨 비스페놀형 에폭시 화합물, 프로필렌옥시드 부가 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 레조르시놀형 에폭시 화합물, 비페닐형 에폭시 화합물, 설피드형 에폭시 화합물, 디페닐 에테르형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물, 나프탈렌형 에폭시 화합물, 페놀 노볼락형 에폭시 화합물, 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔 노볼락형 에폭시 화합물, 비페닐 노볼락형 에폭시 화합물, 나프탈렌 페놀 노볼락형 에폭시 화합물, 글리시딜아민형 에폭시 화합물, 알킬 폴리올형 에폭시 화합물, 고무 변성형 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

- [0117] 상기 비스페놀 A형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, jER828EL, jER 1004(모두 미츠비시 케미컬사 제), EPICLON 850(DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0118] 상기 비스페놀 F형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, jER 806, jER 4004(모두 미츠비시 케미컬사 제), EPICLON EXA-830 CRP(DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기 비스페놀 E형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, 에포믹크 R710(미즈이 카가쿠사 제) 등을 들 수 있다.
- [0120] 상기 비스페놀 S형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EPICLON EXA-1514(DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0121] 상기 2,2'-디아릴 비스페놀 A형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, RE-810 NM(니혼 카야쿠사 제) 등을 들 수 있다.
- [0122] 상기 수첨 비스페놀형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EPICLON EXA-7015(DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0123] 상기 프로필렌옥시드 부가 비스페놀 A형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EP-4000S(ADEKA사 제) 등을 들 수 있다.
- [0124] 상기 레조르시놀형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EX-201(나가세켄텍스사 제) 등을 들 수 있다.
- [0125] 상기 비페닐형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, jER YX-4000 H(미츠비시 케미컬사 제) 등을 들 수 있다.
- [0126] 상기 설피드형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, YSLV-50 TE(닛테츠 케미컬&머티리얼사 제) 등을 들 수 있다.
- [0127] 상기 디페닐 에테르형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, YSLV-80 DE(닛테츠 케미컬&머티리얼사 제) 등을 들 수 있다.
- [0128] 상기 디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EP-4088 S(ADEKA사 제) 등을 들 수 있다.
- [0129] 상기 나프탈렌형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EPICLON HP-4032, EPICLON EXA-4700(모두 DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0130] 상기 페놀 노볼락형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EPICLON N-770(DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0131] 상기 오르토크레졸 노볼락형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EPICLON N-670-EXP-S(DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0132] 상기 디시클로펜타디엔 노볼락형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, EPICLON HP-7200(DIC사 제) 등을 들 수 있다.
- [0133] 상기 비페닐 노볼락형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, NC-3000P(니혼 카야쿠사 제) 등을 들 수 있다.
- [0134] 상기 나프탈렌 페놀 노볼락형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, ESN-165S(닛테츠 케미컬 &머티리얼사 제) 등을 들 수 있다.

- [0135] 상기 글리시딜아민형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, jER 630(미츠비시 케미컬사 제), EPICLON 430(DIC사 제), TETRAD-X(미츠비시 가스 카가쿠사 제) 등을 들 수 있다.
- [0136] 상기 알킬 폴리올형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, ZX-1542(닛테츠 케미컬&머티리얼사 제), EPICLON 726(DIC사 제), 에포라이트 80 MFA(교에이샤 카가쿠사 제), 데나코르 EX-611(나가세캠텍스사 제) 등을 들 수 있다.
- [0137] 상기 고무 변성형 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, YR-450, YR-207(모두 닷테츠 케미컬 &머티리얼사 제), 에포리드 PB(다이셀사 제) 등을 들 수 있다.
- [0138] 상기 글리시딜에스테르 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, 데나코르 EX-147(나가세캠텍스사 제) 등을 들 수 있다.
- [0139] 상기 에폭시 화합물 중 그 외에 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, YDC-1312, YSLV-80 XY, YSLV-90 CR(모두 닷테츠 케미컬&머티리얼사 제), XAC 4151(아사히 카세이샤 제), jER 1031, jER 1032(모두 미츠비시 케미컬사 제), EXA-7120(DIC사 제), TEPIC(닛산 카가쿠사 제) 등을 들 수 있다.
- [0140] 상기 에폭시 화합물로서는, 부분 (메타)아크릴 변성 에폭시 화합물도 적합하게 이용할 수 있다.
- [0141] 덧붙여, 본 명세서에 있어서 상기 부분 (메타)아크릴 변성 에폭시 화합물이란, 2개 이상의 에폭시기를 가지는 에폭시 화합물의 일부분의 에폭시기를 (메타)아크릴산과 반응시키는 것에 의해서 얻을 수 있는, 1 분자 중에 에폭시기와 (메타)아크릴로일기를 각각 1개 이상 가지는 화합물을 의미한다.
- [0142] 덧붙여, 본 명세서에 있어서, 상기 「(메타)아크릴로일」이란, 아크릴로일 또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0143] 상기 부분 (메타)아크릴 변성 에폭시 화합물 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, UVACURE 1561, KRM 8030, KRM 8287(모두 다이셀·오르넥스사 제) 등을 들 수 있다.
- [0144] 또한, 상기 경화성 수지는, 상기 (메타)아크릴 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0145] 상기 (메타)아크릴 화합물로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 에폭시 (메타)아크릴레이트, 우레탄 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 에폭시 (메타)아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 상기 (메타)아크릴 화합물은, 반응성의 관점으로부터 1 분자 중에 (메타)아크릴로일기를 2개 이상 가지는 것이 바람직하다.
- [0146] 덧붙여, 본 명세서에 있어서, 상기 「(메타)아크릴 화합물」이란, 상기 부분 (메타)아크릴 변성 에폭시 화합물을 제외한 (메타)아크릴로일기를 가지는 화합물을 의미한다. 또한, 상기 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미하고, 상기 「에폭시 (메타)아크릴레이트」란, 에폭시 화합물 중의 모든 에폭시기를 (메타)아크릴산과 반응시킨 화합물을 나타낸다.
- [0147] 상기 (메타)아크릴산 에스테르 화합물 중 단관능의 것으로서는, 예를 들면, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, 이소부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 이소데실 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트, 이소미리스틸 (메타)아크릴레이트, 스테아릴 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 이소보닐 (메타)아크릴레이트, 비시클로펜텐일 (메타)아크릴레이트, 벤질 (메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-부톡시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메타)아크릴레이트, 메톡시 에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리 에틸렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, 페녹시 디에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 페녹시 폴리 에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 테트라히드로프로필 (메타)아크릴레이트, 에틸 갈비톨 (메타)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 1H, 1H, 5H-옥타플루오로펜틸 (메타)아크릴레이트, 이미드 (메타)아크릴레이트, 디메틸 아미노 에틸 (메타)아크릴레이트, 디에틸 아미노 에틸 (메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 숙신산, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 헥사히드로프탈산, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 2-히드록시프로필 프탈레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시 에틸 포스페이트, 글리시딜 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0148] 또한, 상기 (메타)아크릴산 에스테르 화합물 중 2 관능의 것으로서는, 예를 들면, 1,3-부탄디올 디(메타)아크릴

레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 부가 비스페놀 A 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 부가 비스페놀 A 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 부가 비스페놀 F 디(메타)아크릴레이트, 디메틸올 디시클로펜타디엔일 디(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 이소시아눌산 디(메타)아크릴레이트, 2-히드록시-3-(메타)아크릴로일옥시 프로필 (메타)아크릴레이트, 카보네이트디올 디(메타)아크릴레이트, 폴리에테르디올 디(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르디올 디(메타)아크릴레이트, 폴리카프로락톤디올 디(메타)아크릴레이트, 폴리부타디엔디올 디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0149] 또한, 상기 (메타)아크릴산 에스테르 화합물 중 3 관능 이상의 것으로서는, 예를 들면, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 부가 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 부가 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시드 부가 이소시아눌산 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시드 부가 글리세린 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 트리스(메타)아크릴로일옥시 에틸 포스페이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0150] 상기 에폭시 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 에폭시 화합물과 (메타)아크릴산을, 상법에 따라서 염기성 촉매의 존재 하에서 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0151] 상기 에폭시 (메타)아크릴레이트를 합성하기 위한 원료가 되는 에폭시 화합물로서는, 본 발명의 액정 표시 소자용 셀제의 함유하는 경화성 수지로서 상술한 에폭시 화합물과 마찬가지로의 것을 이용할 수 있다.
- [0152] 상기 에폭시 (메타)아크릴레이트 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, 다이셀·오르넥스사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트, 신나카무라 카가쿠 코교사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트, 교에이샤 카가쿠사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트, 나가세켄텍스사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0153] 상기 다이셀·오르넥스사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, EBECRYL 860, EBECRYL 3200, EBECRYL 3201, EBECRYL 3412, EBECRYL 3600, EBECRYL 3700, EBECRYL 3701, EBECRYL 3702, EBECRYL 3703, EBECRYL 3708, EBECRYL3800, EBECRYL 6040, EBECRYL RDX 63182, KRM 8076 등을 들 수 있다.
- [0154] 상기 신나카무라 카가쿠 코교사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, EA-1010, EA-1020, EA-5323, EA-5520, EA-CHD, EMA-1020 등을 들 수 있다.
- [0155] 상기 교에이샤 카가쿠사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 에폭시 에스테르 M-600 A, 에폭시 에스테르 40 EM, 에폭시 에스테르 70 PA, 에폭시 에스테르 200 PA, 에폭시 에스테르 80 MFA, 에폭시 에스테르 3002 M, 에폭시 에스테르 3002 A, 에폭시 에스테르 1600 A, 에폭시 에스테르 3000 M, 에폭시 에스테르 3000 A, 에폭시 에스테르 200 EA, 에폭시 에스테르 400 EA 등을 들 수 있다.
- [0156] 상기 나가세켄텍스사 제의 에폭시 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 테나코르아크릴레이트 DA-141, 테나코르아크릴레이트 DA-314, 테나코르아크릴레이트 DA-911 등을 들 수 있다.
- [0157] 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트는, 예를 들면, 다관능 이소시아네이트 화합물에 대해서 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 유도체를, 촉매량의 주석계 화합물 존재 하에서 반응시키는 것에 의해서 얻을 수 있다.
- [0158] 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 이소포론 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디페닐 메탄-4,4' -디이소시아네이트(MDI), 수첨 MDI, 폴리머릭 MDI, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 노르보르난 디이소시아네이트, 툴리딘 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트(XDI), 수첨 XDI, 리신 디이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트 페닐) 티오 포스페이트, 테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0159] 또한, 상기 우레탄 (메타)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트 화합물로서는, 폴리올과 과잉의 이소시아네이트 화합물과의 반응에 의해 얻을 수 있는 쇠연장된 이소시아네이트 화합물도 사용할 수 있다.

- [0160] 상기 폴리올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 카보네이트 디올, 폴리에테르 디올, 폴리에스테르 디올, 폴리카프로락톤 디올 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 수산기를 가지는 (메타)아크릴산 유도체로서는, 예를 들면, 히드록시알킬 모노(메타)아크릴레이트, 2가의 알코올의 모노(메타)아크릴레이트, 3가의 알코올의 모노(메타)아크릴레이트 또는 디(메타)아크릴레이트, 에폭시(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0162] 상기 히드록시알킬 모노(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0163] 상기 2가의 알코올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 등을 들 수 있다.
- [0164] 상기 3가의 알코올로서는, 예를 들면, 트리메틸올 에탄, 트리메틸올 프로판, 글리세린 등을 들 수 있다.
- [0165] 상기 에폭시(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0166] 상기 우레탄(메타)아크릴레이트 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, 토아고세이사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트, 다이셀·오르넥스사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트, 네가미 코교사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트, 신나카무라 카가쿠 코교사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트, 교에이사 카가쿠사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0167] 상기 토아고세이사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, M-1100, M-1200, M-1210, M-1600 등을 들 수 있다.
- [0168] 상기 다이셀·오르넥스사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, EBECRYL 210, EBECRYL 220, EBECRYL 230, EBECRYL 270, EBECRYL 1290, EBECRYL 2220, EBECRYL 4827, EBECRYL 4842, EBECRYL 4858, EBECRYL 5129, EBECRYL 6700, EBECRYL 8402, EBECRYL 8803, EBECRYL 8804, EBECRYL 8807, EBECRYL 9260 등을 들 수 있다.
- [0169] 상기 네가미 코교사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, 아트 레진 UN-330, 아트 레진 SH-500 B, 아트 레진 UN-1200 TPK, 아트 레진 UN-1255, 아트 레진 UN-3320HB, 아트 레진 UN-7100, 아트 레진 UN-9000A, 아트 레진 UN-9000H 등을 들 수 있다.
- [0170] 상기 신나카무라 카가쿠 코교사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, U-2HA, U-2 PHA, U-3HA, U-4HA, U-6H, U-6HA, U-6 LPA, U-10H, U-15HA, U-108, U-108 A, U-122 A, U-122 P, U-324 A, U-340 A, U-340 P, U-1084 A, U-2061 BA, UA-340 P, UA-4000, UA-4100, UA-4200, UA-4400, UA-5201 P, UA-7100, UA-7200, UA-W2A 등을 들 수 있다.
- [0171] 상기 교에이사 카가쿠사 제의 우레탄(메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면, AH-600, AI-600, AT-600, UA-101I, UA-101T, UA-306H, UA-306I, UA-306T 등을 들 수 있다.
- [0172] 상기 경화성 수지로서 상기 에폭시 화합물에 가하여 상기(메타)아크릴 화합물을 함유하는 경우, 또는, 상기 부분(메타)아크릴 변성 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 상기 경화성 수지 중의 에폭시기와(메타)아크릴로일기의 합계 중에 있어서의(메타)아크릴로일기의 비율을 30 몰% 이상 95 몰% 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 상기(메타)아크릴로일기의 비율이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 액정 오염의 발생을 억제하면서, 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다.
- [0173] 상기 경화성 수지는, 액정 오염을 보다 억제하는 관점으로부터, -OH기, -NH-기, -NH<sub>2</sub>기 등의 수소 결합성의 유닛을 가지는 것이 바람직하다.
- [0174] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 광 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0175] 상기 광 중합 개시제로서는, 예를 들면, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물, 아실포스핀 옥사이드 화합물, 티타노센 화합물, 옥심 에스테르 화합물, 벤조인에테르 화합물, 티옥산톤 화합물 등을 들 수 있다.
- [0176] 상기 광 중합 개시제로서는, 구체적으로는 예를 들면, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온, 2-(디메틸아미노)-2-((4-메틸페닐) 메틸)-1-(4-(4-모르폴리닐) 페닐)-1-부탄온, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일) 페닐포스핀 옥사이드, 2-메틸-1-(4-메틸티

오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 1-(4-(2-히드록시에톡시)-페닐)-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 1-(4-(페닐티오) 페닐)-1,2-옥탄디온-2-(0-벤조일옥심), 2-(아세톡시이미노)-1-(4-(4-(2-히드록시에톡시) 페닐티오) 페닐) 프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드 등을 들 수 있다.

- [0177] 상기 광 중합 개시제는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상이 조합하여 이용되어도 된다.
- [0178] 상기 광 중합 개시제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 질량부에 대해서, 바람직한 하한이 0.5 질량부, 바람직한 상한이 10 질량부이다. 상기 광 중합 개시제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 액정 오염의 발생을 억제하면서, 보존 안정성이나 광경화성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 광 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 1 질량부, 보다 바람직한 상한은 7 질량부이다.
- [0179] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 열 라디칼 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0180] 상기 열 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 아조 화합물이나 유기 과산화물 등으로 구성되는 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 액정 오염을 억제하는 관점으로부터, 아조 화합물로 구성되는 개시제(이하, 「아조 개시제」라고도 한다)가 바람직하다.
- [0181] 상기 열 라디칼 중합 개시제는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상이 조합하여 이용되어도 된다.
- [0182] 상기 아조 화합물로서는, 예를 들면, 아조기를 통해서 폴리알킬렌옥사이드나 폴리디메틸실록산 등의 유닛이 복수 결합한 구조를 가지는 것을 들 수 있다.
- [0183] 상기 아조기를 통해서 폴리알킬렌옥사이드 등의 유닛이 복수 결합한 구조를 가지는 고분자 아조 화합물로서는, 폴리에틸렌옥사이드 구조를 가지는 것이 바람직하다.
- [0184] 상기 아조 화합물로서는, 구체적으로는 예를 들면, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)과 폴리알킬렌글리콜의 중축합물이나, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)과 말단 아미노기를 가지는 폴리디메틸실록산의 중축합물 등을 들 수 있다.
- [0185] 상기 아조 개시제로서는, 예를 들면, VPE-0201, VPE-0401, VPE-0601, VPS-0501, VPS-1001, V-65, V-501(모두 후지필름 와코준야쿠사 제) 등을 들 수 있다.
- [0186] 상기 유기 과산화물로서는, 예를 들면, 케톤 퍼옥사이드, 퍼옥시 케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드, 퍼옥시 에스테르, 디아실 퍼옥사이드, 퍼옥시 디카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0187] 상기 열 라디칼 중합 개시제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 질량부에 대해서, 바람직한 하한이 0.1 질량부, 바람직한 상한이 10 질량부이다. 상기 열 라디칼 중합 개시제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 액정 오염의 발생을 억제하면서, 보존 안정성이나 열경화성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 열 라디칼 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.3 질량부, 보다 바람직한 상한은 5 질량부이다.
- [0188] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 경화 촉진제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 경화 촉진제를 함유하는 것에 의해, 경화 시간을 단축시켜 생산성을 향상시킬 수 있고, 또한, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 기판 및 배향막에 대한 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다.
- [0189] 상기 경화 촉진제로서는, 반응 속도 및 접착성의 관점으로부터, 이미다졸계 경화 촉진제가 적합하게 이용할 수 있다.
- [0190] 상기 이미다졸계 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 1-시아노에틸-2-페닐 이미다졸, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸일-(1'))-에틸-s-트리아진, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0191] 상기 경화 촉진제의 함유량은, 상기 경화성 수지 100 질량부에 대해서, 바람직한 하한이 0.05 질량부, 바람직한 상한이 3 질량부이다. 상기 경화 촉진제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체가 반응 속도 및 접착성이 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 경화 촉진제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.1 질량부이다.
- [0192] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 점도의 향상, 응력 분산 효과에 의한 접착성의 개선, 선팅창울의 개선, 경화물의 내습성의 향상 등을 목적으로서 충전제를 함유해도 된다.
- [0193] 상기 충전제로서는, 무기 충전제나 유기 충전제를 이용할 수 있다.
- [0194] 상기 무기 충전제로서는, 예를 들면, 실리카, 탈크, 글라스 비드, 석면, 석고, 규조토, 스펙타이트,

벤토나이트, 몬모리로나이트, 세리사이트, 활성 백토, 알루미늄, 산화 아연, 산화 철, 산화 마그네슘, 산화 주석, 산화 티탄, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 질화 알루미늄, 질화 규소, 황산 바륨, 규산 칼슘 등을 들 수 있다.

- [0195] 상기 유기 충전제로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 미립자, 폴리우레탄 미립자, 비닐 중합체 미립자, 아크릴 중합체 미립자 등을 들 수 있다.
- [0196] 상기 충전제는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상이 조합하여 이용되어도 된다.
- [0197] 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제 100 질량부 중에 있어서의 상기 충전제의 함유량의 바람직한 하한은 10 질량부, 바람직한 상한은 70 질량부이다. 상기 충전제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 도포성 등을 악화시키지 않고, 접착성의 개선 등의 효과가 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 충전제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 20 질량부, 보다 바람직한 상한은 60 질량부이다.
- [0198] 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제는, 실란 커플링제를 함유해도 된다. 상기 실란 커플링제는, 주로 액정 표시 소자용 쉘제와 기판 등을 양호하게 접착하기 위한 접착조제로서의 역할을 갖는다.
- [0199] 상기 실란 커플링제로서는, 예를 들면, 3-아미노프로필트리메톡시 실란, 3-머캅토프로필트리메톡시 실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시 실란 등이 적합하게 이용된다. 이들은, 기판 등과의 접착성을 향상시키는 효과가 뛰어나고, 경화성 수지와 화학 결합하는 것에 의해 액정 중의 경화성 수지의 유출을 억제할 수 있다. 그 중에서도, 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란이 바람직하다.
- [0200] 상기 실란 커플링제는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상이 조합하여 이용되어도 된다.
- [0201] 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제 100 질량부 중에 있어서의 상기 실란 커플링제의 함유량의 바람직한 하한은 0.1 질량부, 바람직한 상한은 10 질량부이다. 상기 실란 커플링제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 쉘제가 액정 오염의 발생을 억제하면서, 접착성을 향상시키는 효과가 보다 뛰어난 것이 된다. 상기 실란 커플링제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.3 질량부, 보다 바람직한 상한은 5 질량부이다.
- [0202] 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제는, 차광제를 함유해도 된다. 상기 차광제를 함유하는 것에 의해, 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제를 차광 쉘제로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0203] 상기 차광제로서는, 예를 들면, 산화철, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 풀러렌, 카본 블랙, 수지 피복형 카본 블랙 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 티탄 블랙이 바람직하다.
- [0204] 상기 티탄 블랙은, 파장 300 nm 이상 800 nm 이하의 광에 대한 평균 투과율과 비교하여, 자외선 영역 부근, 특히 파장 370 nm 이상 450 nm 이하의 광에 대한 투과율이 높아지는 물질이다. 즉, 상기 티탄 블랙은, 가시광 영역의 파장의 광을 충분히 차폐함으로써 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제에 차광성을 부여하는 한편, 자외선 영역 부근의 파장의 광을 투과시키는 성질을 가지는 차광제이다. 따라서, 상기 광 중합 개시제로서, 상기 티탄 블랙의 투과율이 높아지는 파장의 광에 의해서 반응을 개시 가능한 것을 이용함으로써, 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제의 광경화성을 보다 증대시킬 수 있다. 또한 한편으로, 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제에 함유되는 차광제로서는, 절연성이 높은 물질이 바람직하고, 절연성이 높은 차광제로서도 티탄 블랙이 적합하다.
- [0205] 상기 티탄 블랙은, 1 $\mu$ m 당의 광학 농도(OD값)가, 3 이상인 것이 바람직하고, 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 티탄 블랙의 차광성은 높으면 높을수록 좋고, 상기 티탄 블랙의 OD값에 바람직한 상한은 특별히 없지만, 통상은 5 이하가 된다.
- [0206] 상기 티탄 블랙은, 표면 처리되어 있지 않은 것이어도 충분한 효과를 발휘하지만, 표면이 커플링제 등의 유기 성분으로 처리되어 있는 것이나, 산화 규소, 산화 티탄, 산화 게르마늄, 산화 알루미늄, 산화 지르코늄, 산화 마그네슘 등의 무기 성분으로 피복되어 있는 것 등, 표면 처리된 티탄 블랙을 이용할 수도 있다. 그 중에서도, 유기 성분으로 처리되어 있는 것은, 보다 절연성을 향상할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0207] 또한, 차광제로서, 상기 티탄 블랙을 배합한 본 발명의 액정 표시 소자용 쉘제를 이용하여 제조한 액정 표시 소자는, 충분한 차광성을 가지기 때문에, 광의 누출이 없고 높은 콘트라스트를 갖고, 뛰어난 화상 표시 품질을 가지는 액정 표시 소자를 실현할 수 있다.
- [0208] 상기 티탄 블랙 중 시판되고 있는 것으로서는, 예를 들면, 미츠비시 머티리얼사 제의 티탄 블랙, 아코 카세이사 제의 티탄 블랙 등을 들 수 있다.

- [0209] 상기 미츠비시 머티리얼사 제의 티탄 블랙으로서는, 예를 들면, 12S, 13M, 13M-C, 13R-N, 14M-C 등을 들 수 있다.
- [0210] 상기 아코 카세이사 제의 티탄 블랙으로서는, 예를 들면, 티락크 D 등을 들 수 있다.
- [0211] 상기 티탄 블랙의 비표면적의 바람직한 하한은  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직한 상한은  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 보다 바람직한 하한은  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , 보다 바람직한 상한은  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0212] 또한, 상기 티탄 블랙의 체적 저항의 바람직한 하한은  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ , 바람직한 상한은  $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 이며, 보다 바람직한 하한은  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ , 보다 바람직한 상한은  $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.
- [0213] 상기 차광제의 1차 입자 지름은, 액정 표시 소자의 기관 간의 거리 이하이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은  $1 \text{ nm}$ , 바람직한 상한은  $5000 \text{ nm}$ 이다. 상기 차광제의 1차 입자 지름이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체의 도포성 등을 악화시키지 않고 차광성이 보다 뛰어난 것으로 할 수 있다. 상기 차광제의 1차 입자 지름의 보다 바람직한 하한은  $5 \text{ nm}$ , 보다 바람직한 상한은  $200 \text{ nm}$ , 더욱 바람직한 하한은  $10 \text{ nm}$ , 더욱 바람직한 상한은  $100 \text{ nm}$ 이다.
- [0214] 덧붙여, 상기 차광제의 1차 입자 지름은, NICOMP 380 ZLS(PARTICLE SIZING SYSTEMS사 제)를 이용하고, 상기 차광제를 용매(물, 유기 용매 등)에 분산시켜 측정할 수 있다.
- [0215] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체  $100 \text{ 질량부}$  중에 있어서의 상기 차광제의 함유량의 바람직한 하한은  $5 \text{ 질량부}$ , 바람직한 상한은  $80 \text{ 질량부}$ 이다. 상기 차광제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 셀체의 접착성, 경화 후의 강도, 및, 묘화성을 크게 저하시키지 않고, 보다 뛰어난 차광성을 발휘할 수 있다. 상기 차광제의 함유량의 보다 바람직한 하한은  $10 \text{ 질량부}$ , 보다 바람직한 상한은  $70 \text{ 질량부}$ 이며, 더욱 바람직한 하한은  $30 \text{ 질량부}$ , 더욱 바람직한 상한은  $60 \text{ 질량부}$ 이다.
- [0216] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 추가로, 필요에 따라서, 응력 완화제, 반응성 희석제, 요변제, 스페이서, 경화촉진제, 소포제, 레벨링제, 중합 금지제 등의 첨가제를 함유해도 된다.
- [0217] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체를 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 혼합기를 이용하여, 경화성 수지와, 열경화제와, 필요에 따라서 첨가되는 광 라디칼 중합 개시제 등을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0218] 상기 혼합기로서는, 예를 들면, 호모 디스퍼, 호모 믹서, 만능 믹서, 플레니터리 믹서, 니더, 3분 롤 등을 들 수 있다.
- [0219] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 경화 후의  $10\%$  중량 감소 온도의 바람직한 하한이  $350^\circ\text{C}$ 이다. 상기 경화 후의  $10\%$  중량 감소 온도가  $350^\circ\text{C}$  이상인 것에 의해, 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 특히 내열성을 필요로 하는 접착제 등으로서도 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 상기 경화 후의  $10\%$  중량 감소 온도의 바람직한 상한은 특히 없지만, 실질적인 상한은  $450^\circ\text{C}$ 이다.
- [0220] 덧붙여, 상기  $10\%$  중량 감소 온도는, 시차열 열중량 동시 측정 장치를 이용하고, 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로  $30^\circ\text{C}$ 에서  $450^\circ\text{C}$ 까지의 승온 조건으로 열중량 측정을 수행하는 것에 의해 도출할 수 있다. 상기 시차열 열중량 동시 측정 장치로서는, 예를 들면, STA7200(히타치 하이테크 사이언스사 제) 등을 들 수 있다. 또한, 상기  $10\%$  중량 감소 온도를 측정하는 경화물로서는, 액정 표시 소자용 셀체에 메탈 할라이드 램프에서  $3000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 의 자외선을 조사한 후,  $120^\circ\text{C}$ 로  $60$ 분 가열하는 것에 의해 경화시켜, 두께가  $500 \mu\text{m}$ 가 되도록 한 것이 이용할 수 있다.
- [0221] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체에 도전성 미립자를 배합하는 것에 의해, 상하 도통 재료를 제조할 수 있다.
- [0222] 상기 도전성 미립자로서는, 예를 들면, 금속 볼, 수지 미립자의 표면에 도전 금속층을 형성한 것 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 수지 미립자의 표면에 도전 금속층을 형성한 것은, 수지 미립자의 뛰어난 탄성에 의해, 투명 기관 등을 손상하지 않고 도전 접속이 가능한 것으로부터 적합하다.
- [0223] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체의 경화물을 가지는 액정 표시 소자도 또한, 본 발명의 하나이다.
- [0224] 본 발명의 액정 표시 소자로서는, 협액자 설계의 액정 표시 소자가 바람직하다. 구체적으로는, 액정 표시부의 주위의 테두리 부분의 폭이  $2 \text{ mm}$  이하인 것이 바람직하다.
- [0225] 또한, 본 발명의 액정 표시 소자를 제조할 때의 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체의 도포폭은  $1 \text{ mm}$  이하인 것이 바람직하다.

[0226] 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체는, 액정 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 적합하게 이용할 수 있다.

[0227] 액정 적하 공법에 따라 본 발명의 액정 표시 소자를 제조하는 방법으로서, 예를 들면, 이하의 방법 등을 들 수 있다.

[0228] 우선, 기관에 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체를, 스크린 인쇄, 디스펜서 도포 등에 의해 도포하여 테두리 상(狀)의 셀 패턴을 형성하는 공정을 수행한다. 그 다음에, 본 발명의 액정 표시 소자용 셀체가 미경화인 상태로 액정의 미소적을 셀 패턴의 테두리 내 전면에 적하 도포하고, 곧바로 다른 기관을 중첩시키는 공정을 수행한다. 그 후, 셀체를 가열하여 경화시키는 공정을 수행하는 방법에 의해, 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 또한, 셀체를 가열하여 경화시키는 공정의 전에 셀 패턴 부분에 자외선 등의 광을 조사하여 셀체를 가(假)경화시키는 공정을 수행하여도 된다.

**발명의 효과**

[0229] 본 발명에 의하면, 보존 안정성, 접착성, 및, 저-액정오염성이 뛰어난 액정 표시 소자용 셀체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 상기 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 이루어지는 액정 표시 소자, 및, 상기 액정 표시 소자용 셀체에 이용할 수 있는 다가 히드라지드 화합물을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0230] [도 1] 도 1은, 「(저-액정오염성)」의 평가에 있어서의 실시예 7에서 얻어진 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 제작한 액정 표시 소자의 편광 현미경상(像)이다.

[도 2] 도 2는, 「(저-액정오염성)」의 평가에 있어서의 비교예 5에서 얻어진 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 제작한 액정 표시 소자의 편광 현미경상이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0231] 이하에 실시예를 게재하여 본 발명을 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로만 한정되지 않는다.

[0232] (식(7)로 나타내는 화합물의 제작)

[0233] 메탄올 용매 2 L 중에 있어서, 4,4-디페닐디카르복시실폰산 200 g을 0.5 당량의 황산과 함께 환류시키면서 3일간 교반함으로써, 메틸 에스테르화체를 합성했다. 그 다음에, 얻어진 메틸 에스테르화체를 포함하는 용액을 실온까지 강온시킨 후에 탄산수소 칼슘 수용액으로 중화했다. 중화 후의 용액으로부터 용매를 감압 류거한 후, THF 및 식염수로 분액함으로써, 중간체를 정제했다. 얻어진 중간체를 다시 메탄올 용매 중에서 히드라진 수화물과 함께 실온 조건 하에서 교반하여, 상기 식(7)로 나타내는 화합물을 제작했다.

[0234] 덧붙여, 얻어진 상기 식(7)로 나타내는 화합물의 구조는, <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR분석에 의해 확인했다.

[0235] (실시예 1~24, 비교예 1~13)

[0236] 표 1~3에 기재된 배합비에 따라, 각 재료를, 유성식 교반기(싱키사 제, 「아와토리렌타로」)를 이용하여 혼합한 후, 추가로 3분 롤을 이용하여 혼합하는 것에 의해 실시예 1~24, 비교예 1~13의 각 액정 표시 소자용 셀체를 조제했다.

[0237] 실시예 1~6, 비교예 1~4에서 이용한 각 열경화제를 구성하는 모든 원자에 대하여, 평균 전하의 값으로부터 원자 고유의 이론 전하의 값을 빼서 얻어지는 값을 산출했다. 각 원자에 대하여 얻어진 값 가운데, 최대가 된 값을 표 1에 나타냈다.

[0238] 또한, 실시예 1~6, 비교예 1~4에서 이용한 각 열경화제에 있어서의 비스페놀 F 디글리시디에테르와의 반응 개시 온도를, 이하의 방법에 의해 측정했다. 즉, 우선, 열경화제 10 g과 비스페놀 F 디글리시디에테르 100 g을, 유성식 교반기(싱키사 제, 「아와토리렌타로」)를 이용하여 교반 속도 2000 rpm으로 1분간 교반했다. 그 다음에, 얻어진 혼합물 0.1 g을 알루미늄 판(히타치 하이테크 사이언스사 제, 「RDC Pan」, 「RDC Pan cover」)에 게재하고, 시차 주사 열량계(히타치 하이테크 사이언스사 제, 「DSC200」)를 이용하여, 40℃~250℃의 온도 범위, 5℃/min의 승온 속도로 시차 주사 열량 측정을 수행했다. 발열량이 발열량 피크의 10%가 되었을 때의 온도(발열량 피크가 복수 존재하는 경우는 최대의 발열량 피크의 10%가 된 온도)를 반응 개시 온도로 했다. 결과를 표 1에

나타냈다.

- [0239] <평가>
- [0240] 실시예 1~24, 비교예 1~13에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체에 대하여 이하의 평가를 수행했다. 결과를 표 1~3에 나타냈다.
- [0241] (보존 안정성)
- [0242] 실시예 1~24, 비교예 1~13에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체에 대하여, 제조 직후의 초기 점도와, 제조 후에 25℃에서 1주간 보관한 후의 점도를 측정했다. (보관 후의 점도)/(초기 점도)를 증점율로 하고, 증점율이 2.0 미만인 것을 「○」, 2.0 이상 3.0 미만인 것을 「△」, 3.0 이상인 것을 「X」로 하여 보존 안정성을 평가했다.
- [0243] 덧붙여, 액정 표시 소자용 셀체의 점도는, E형 점도계(BROOK FIELD사 제, 「DV-III」)을 이용하여, 25℃에 있어서 회전 속도 1.0 rpm의 조건으로 측정했다.
- [0244] (접착성)
- [0245] 실시예 1~24, 비교예 1~13에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체 100 질량부에 스페이서 미립자 1 질량부를 분산시켰다. 스페이서 미립자로서는, 마이크로 펄 SI-H050(세키스이 카가쿠 코교사 제)를 이용했다. 그 다음에, 스페이서 입자를 분산시킨 액정 표시 소자용 셀체를, 2매의 ITO 박막 부착 유리 기판(길이 4.5 mm, 폭 2.5 mm) 중 한쪽에 미소 적하했다. 이것에 다른 한쪽의 ITO 박막 부착 유리 기판을 십자상으로첩합하고, 메탈 할라이드 램프에서 3000 mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사한 후, 120℃로 60분 가열하는 것에 의해서 접착성 시험편을 얻었다. 제작한 접착성 시험편에 있어서의 기판의 단부를 반경 5 mm의 금속 원주를 사용하여 5 mm/min의 속도로 밀어넣었을 때에, 패널 박리가 일어날 때의 강도를 측정했다.
- [0246] 얻어진 측정치(kgf)를 셀 직경(cm)으로 나눈 값이, 3.0kgf/cm 이상이었을 경우를 「○」, 2.0kgf/cm를 초과 3.0kgf/cm 미만이었을 경우를 「△」, 2.0kgf/cm 이하하였을 경우를 「X」으로서 접착성을 평가했다.
- [0247] 또한, ITO 박막 부착 유리 기판에 대신하여 TN용 폴리이미드 배향막(닛산 카가쿠사 제, 「SE6414」) 부착 유리 기판을 이용하여 동일하게 하여 접착성을 평가했다.
- [0248] (저-액정오염성)
- [0249] 실시예 1~24, 비교예 1~13에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체 100 질량부에 평균 입자 지름 7μm의 스페이서 미립자(세키스이 카가쿠 코교사 제, 「마이크로 펄 SI-H050」) 1 질량부를 분산시키고, 시린지에 충전하고, 원심 탈포기(무사시 엔지니어링사 제, 「아와트론 AW-1」)에서 탈포했다. 탈포 처리 후의 액정 표시 소자용 셀체를, 디스펜서를 이용하고, 노즐 지름 0.4mmφ, 노즐 겹 42μm, 시린지의 토출압 100~400 kPa, 도포 속도 60 mm/sec의 조건으로 2매의 배향막 및 ITO 박막 부착 유리 기판의 한쪽에 테두리상으로 도포했다. 배향막은, 닛산 카가쿠사 제의 RB-005를 사용하고, 파장 254 nm의 편향광을 300 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하여 배향 처리를 수행했다. 이 때, 액정 표시 소자용 셀체의 선폭이 약 1.0 mm가 되도록 토출압을 조정했다. 이어서 액정(JNC TAIWAN사 제, 「JC-7129 XX」)의 미소적을, 액정 표시 소자용 셀체를 도포한 기판의 액정 표시 소자용 셀체의 테두리 내 전면부에 적하 도포하고, 진공 하에서 다른 한쪽의 기판을 첩합했다. 첩합한 기판에 대해서, 액정 표시 소자용 셀체 부분에 메탈 할라이드 램프를 이용하여 100 mW/cm<sup>2</sup>의 자외선을 30초 조사하여 액정 표시 소자용 셀체를 가경화시켰다. 그 다음에, 120℃로 1시간 가열하여 본격화를 수행하고, 액정 표시 소자를 제작했다.
- [0250] 얻어진 액정 표시 소자에 대해서, 편광 현미경(키엔스사 제, 「VHX-5000」)을 이용하여, 배향 흐트러짐(표시 얼룩)을 확인했다. 배향 흐트러짐은 표시부의 색얼룩으로부터 판단하고, 액정 표시 소자에 표시 얼룩을 전혀 볼 수 없었던 경우를 「○」, 표시 얼룩이 확인되었을 경우를 「X」로 하여 저-액정오염성을 평가했다. 또한, 실시예 7에서 얻어진 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 제작한 액정 표시 소자의 편광 현미경상을 도 1에 나타내고, 비교예 5에서 얻어진 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 제작한 액정 표시 소자의 편광 현미경상을 도 2에 나타냈다.

표 1

평가	점차성	지역적 오염성	실시에						비교예						
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4			
조성 (필량부)	경화성 수치	본 발명 1, 2에 따른 경화제	레조르시놀형 에폭시 아크릴레이트 (다이셀 오르텍스사 제. 「KR8076」)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
			비스페놀 A형 에폭시 아크릴레이트 (다이셀 오르텍스사 제. 「EBCRYL3700」)	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38
			비스페놀 F 디글리시딜에테르 (DIC사 제. 「EPICLON 830」)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
			4, 4'-비스(아미노페놀)벤조페논 (도쿄 카세이 코교사 제.)	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			4, 4'-디아미노디페닐케톤 (도쿄 카세이 코교사 제.)	-	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			식(7)로 나타내는 화합물	-	-	2.5	5.1	10.2	5.1	-	-	-	-	-	-
			말론산 디하이드라지드 (오오즈카 카가쿠사 제. 「MDH」)	-	-	-	-	-	-	2.4	-	-	-	-	-
			4, 4'-디아미노디페닐 에테르 (도쿄 카세이 코교사 제.)	-	-	-	-	-	-	-	3.7	-	-	-	-
			2, 2'-비스(4-(4-아미노페놀)페닐)프로판 (도쿄 카세이 코교사 제.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.6	-	-
			비스(4-아미노페닐)설피드 (도쿄 카세이 코교사 제.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.9	-
			광 리디칼 중합 개시제 (ADEK사 제. 「아데카마크루즈 NC1-930」)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
			광 리디칼 중합 개시제 (후지필름 와코순야쿠사제. 「V65」)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
무기 충전제 유기 충전제 실린 커피릴제	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1	33 13 1			
경화화제를 구성하는 원자에 있어서의, 평균 전하의 값으로부터 원자 고유의 이온 전하의 값을 빼서 얻어지는 값의 최대치(au)	0.42	0.41	0.68	0.68	0.68	0.68	-0.01	-0.31	0.14	-0.22					
경화제와 비스페놀 F 디글리시딜에테르와의 반응 개시 온도(°C)			135	180	210	210	210	210	153	135	130	130			
보존 안정성			○	○	○	○	○	○	○	×	×	×			
ITO 박막 부착 유리 기판에 대한 점착성			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
폴리이미드 배합액에 대한 점착성			○	○	○	○	○	○	○	△	△	△			
지역적 오염성			○	○	○	○	○	○	×	×	×	×			



표 3

평가	점차성	지역성	비교예												
			5	6	7	8	9	10	11	12	13				
			경화성 수치	레조르시놀형 에폭시 아크릴레이트 (다이셀-오르넥스사 제, [RM8076,] 비스페놀 A형 에폭시 아크릴레이트 (다이셀-오르넥스사 제, [EBCRM3700,] 부분 아크릴 편성 비페놀 에테르형 에폭시 화합물 (다이셀-오르넥스사 제, [RM8030,])	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
열경화체	그 외 (오오즈카 카가쿠사 제, [MDH,]) 아민 에테르제 (ADEKASA 제, [EH-5057 PK,]) 4,4'-디아미노디페닐 에테르 (도쿄 카세이 코교사 제) 3,4'-디아미노디페닐 에테르 (도쿄 카세이 코교사 제) 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (도쿄 카세이 코교사 제) 1,4-비스(4-아미노페녹시) 비페닐 (도쿄 카세이 코교사 제) 2,2-비스(4-아미노페녹시) 페닐 프로판 (도쿄 카세이 코교사 제) 옥심 에스테르 화합물 (ADEKASA 제, [아데키아크루즈 NC1-930,])	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
광 라디칼 중화 개시제	(ADEKASA 제, [아데키아크루즈 NC1-930,])	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7		
열라디칼 중화 개시제	(후지 필름 와코순야쿠사제, [V65,]) 1-(2-시아노에틸)-2-페닐 이미다졸 (신코쿠카세이 코교사 제, [쿠이조르 2 PZ-CN,], 용점 110°C)	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-		
경화촉진제	(신코쿠카세이 코교사 제, [쿠이조르 2 PZ-CN,], 용점 110°C) 실리카	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-		
무기 충전제	(인드마텍스사 제, [아드마핀 SO-C1,]) 아크릴 중합체 미립자	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33		
유기 충전제	(아이카 코교사 제, [제피안크 F351,]) 3-클로리독시프로필트리에폭시 실란 (지오사 제, [사이러에이스 S-510,])	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13		
실란 커패핑제	보존 안정성	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	ITO 박막 부착 유리 기판에 대한 점차성	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△		
	폴리이미드 배향막에 대한 점차성	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△		
	지역성	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×		

[0253]

[0254]

[0255]

[0256]

[0257]

[0258]

(식(9)로 나타내는 화합물의 제작)

메탄올 용매 2 L 중에 있어서, 4,4-디페닐디카르복시실폰산 200 g을 0.5 당량의 황산과 함께 환류시키면서 3일 간 교반함으로써, 메틸 에스테르화체를 합성했다. 그 다음에, 얻어진 메틸 에스테르화체를 포함하는 용액을 실온까지 강운시킨 후에 탄산수소 칼슘 수용액으로 중화했다. 중화 후의 용액으로부터 용매를 감압 류거한 후, THF 및 식염수로 분액함으로써, 중간체를 정제했다. 얻어진 중간체를 다시 메탄올 용매 중에서 히드라진 수화물과 함께 실온 조건 하에서 교반하여, 상기 식(9)로 나타내는 화합물을 제작했다.

덧붙여, 얻어진 상기 식(9)로 나타내는 화합물의 구조는, <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR분석에 의해 확인했다.

(식(10)으로 나타내는 화합물의 제작)

N,N-디메틸포름아미드(DMF) 용매 2 L 중에 있어서, 2,4-디히드로디페닐실폰 200 g을 2.5 당량의 클로로아세트산 에틸과 2.5 당량의 탄산 칼륨과 함께 80°C에서 하룻밤 교반함으로써, 에틸 에스테르화체를 합성했다. 그 다음에, 얻어진 에틸 에스테르화체를 포함하는 용액을 감압 류거함으로써 DMF를 제거했다. 그 후, 순수를 2 L

첨가하여 교반함으로써 탄산 칼륨을 용해시킨 후에 여과하고, 에틸 에스테르화체를 정제했다. 얻어진 에틸 에스테르화체를 메탄올 용매 2 L 중에서 히드라진 수화물과 함께 실온 조건 하에서 교반하여, 상기 식(10)으로 나타내는 화합물을 제작했다.

- [0259] 덧붙여, 얻어진 상기 식(10)으로 나타내는 화합물의 구조는, <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR분석에 의해 확인했다.
- [0260] (식(11)로 나타내는 화합물의 제작)
- [0261] DMF 용매 2 L 중에 있어서, 비스(3-아미노-4 히드록시페닐) 설펜 200 g을 2.5 당량의 클로로아세트산 에틸과 2.5 당량의 탄산 칼륨과 함께 80℃로 하룻밤 교반함으로써, 에틸 에스테르화체를 합성했다. 그 다음에, 얻어진 에틸 에스테르화체를 포함하는 용액을 감압 류거함으로써 DMF를 제거했다. 그 후, 순수물 2 L 첨가하여 교반함으로써 탄산 칼륨을 용해시킨 후에 여과하고, 에틸 에스테르화체를 정제했다. 얻어진 에틸 에스테르화체를 메탄올 용매 2 L 중에서 히드라진 수화물과 함께 실온 조건 하에서 교반하여, 상기 식(11)로 나타내는 화합물을 제작했다.
- [0262] 덧붙여, 얻어진 상기 식(11)로 나타내는 화합물의 구조는, <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR분석에 의해 확인했다.
- [0263] (실시예 25~30, 비교예 14, 15)
- [0264] 표 4에 기재된 배합비에 따라, 각 재료를, 유성식 교반기(싱키사 제, 「아와토리렌타로」)를 이용하여 혼합한 후, 추가로 3분 롤을 이용하여 혼합하는 것에 의해 실시예 25~30, 비교예 14, 15의 각 액정 표시 소자용 셀체를 조제했다.
- [0265] <평가>
- [0266] 실시예 25~30, 비교예 14, 15에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체에 대하여 이하의 평가를 수행했다. 결과를 표 4에 나타냈다.
- [0267] (보존 안정성)
- [0268] 실시예 25~30, 비교예 14, 15에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체에 대하여, 제조 직후의 초기 점도와, 제조 후에 25℃에서 1주간 보관한 후의 점도를 측정했다. (보관 후의 점도)/(초기 점도)를 증점율로 하고, 증점율이 2.5 미만인 것을 「○」, 2.5 이상 4.0 미만인 것을 「△」, 4.0 이상인 것을 「X」로 하여 보존 안정성을 평가했다.
- [0269] 덧붙여, 액정 표시 소자용 셀체의 점도는, E형 점도계(BROOK FIELD사 제, 「DV-III」)을 이용하고, 25℃에 있어서 회전 속도 1.0 rpm의 조건으로 측정했다.
- [0270] (접착성)
- [0271] 실시예 25~30, 비교예 14, 15에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체 100 질량부에 스페이서 미립자 1 질량부를 분산시켰다. 스페이서 미립자로서는, 마이크로 펠 SI-H050(세키스이 카가쿠 코교사 제)를 이용했다. 그 다음에, 스페이서 입자를 분산시킨 액정 표시 소자용 셀체를, 2매의 ITO 박막 부착 유리 기판(길이 4.5 mm, 폭 2.5 mm) 중 한쪽에 미소 적하했다. 이것에 다른 한쪽의 ITO 박막 부착 유리 기판을 십자상으로 접합하고, 메탈 할라이드 램프에서 3000 mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사한 후, 120℃로 60분 가열하는 것에 의해서 접착성 시험편을 얻었다. 제작한 접착성 시험편에 있어서의 기판의 단부를 반경 5 mm의 금속 원주를 사용하고 5 mm/min의 속도로 밀어넣었을 때에, 패널 박리가 일어날 때의 강도를 측정했다.
- [0272] 얻어진 측정치(kgf)를 접합부의 직경(cm)으로 나눈 값이, 2.0kgf/cm 이상이었을 경우를 「◎」, 1.5kgf/cm 이상 2.0kgf/cm 미만이었을 경우를 「○」, 1.5kgf/cm 미만이었을 경우를 「X」로 하여 접착성을 평가했다.
- [0273] (내열성)
- [0274] 실시예 25~30, 비교예 14, 15에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체에 대하여, 메탈 할라이드 램프에서 3000 mJ/cm<sup>2</sup>의 자외선을 조사한 후, 120℃로 60분 가열하는 것에 의해서 두께 500 μm의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물에 대해서, 시차열 열중량 동시 측정 장치(히타치 하이테크 사이언스사 제, 「STA7200」)를 이용하여 30℃~450℃, 10℃/min의 조건으로 승온했을 때의 10% 중량 감소 온도를 측정했다.
- [0275] 10% 중량 감소 온도가 350℃ 이상이었을 경우를 「○」, 340℃ 이상 350℃ 미만이었을 경우를 「△」, 340℃ 미

만이었을 경우를 「X」로 하여 내열성을 평가했다.

표 4

평가	경화성 수치	부분 아크릴 변성 비페닐에테르형 에폭시 화합물 (다이셀, 오르넥스사 제, 「KRM8030」) 비스페놀 A형 에폭시 아크릴레이트 (다이셀, 오르넥스사 제, 「EBECRYL3700」)	실시에							비교예			
			25	26	27	28	29	30	14	15			
조성 (질량부)	열경화제	본 발명의 다가 히드라지드 화합물	식(9)로 나타내는 화합물	0.7	7.1	12.9	17.8	-	-	-	-	-	
			식(10)로 나타내는 화합물	-	-	-	-	8.3	-	-	-		
			식(11)로 나타내는 화합물	-	-	-	-	-	4.5	-	-		
			세바신산 디히드라지드 (오오즈카 카가쿠사 제, 「SDH」)	-	-	-	-	-	-	4.9	-		
			아민 에릭트제 (ADEKASA 제, 「EH-5057 PK」)	-	-	-	-	-	-	-	7		
			목적 에스테르 화합물 (ADEKASA 제, 「아데카아크루즈 NCI-930」)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
			광 라디칼 중합 개시제	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
			보존 안정성										
			점착성										
			내열성										

[0276]

[0277] (실시에 31~33, 비교예 16, 17)

[0278] 표 5에 기재된 배합비에 따라, 각 재료를, 유성식 교반기(싱키사 제, 「아와토리렌타로」)를 이용하여 혼합한 후, 추가로 3분 롤을 이용하여 혼합하는 것에 의해 실시에 31~33, 비교예 16, 17의 각 액정 표시 소자용 셀제를 조제했다.

[0279] <평가>

[0280] 실시에 31~33, 비교예 16, 17에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀제에 대하여 이하의 평가를 수행했다. 결과를 표 5에 나타냈다.

[0281] (저-액정오염성)

[0282] 실시예 31~33, 비교예 16, 17에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 셀체 100 질량부에 평균 입자 지름 7 $\mu$ m의 스페이서 미립자(세키스이 카가쿠 코교사 제, 「미크로 펄 SI-H050」) 1 질량부를 분산시키고, 시린지에 충전하고, 원심 탈포기(무사시 엔지니어링사 제, 「아와트론 AW-1」)로 탈포했다. 탈포 처리 후의 액정 표시 소자용 셀체를, 디스펜서를 이용하여, 노즐 지름 0.4mm $\phi$ , 노즐 갭 42 $\mu$ m, 시린지의 토출압 100~400 kPa, 도포 속도 60 mm/sec의 조건으로 2매의 배향막 및 ITO 박막 부착 유리 기관의 한쪽에 테두리상으로 도포했다. 배향막은, 닛산 카가쿠사 제의 RB-005를 사용하여, 파장 254 nm의 편향광을 300 mJ/cm<sup>2</sup> 조사하여 배향 처리를 수행했다. 이 때, 액정 표시 소자용 셀체의 선폭이 약 1.0 mm가 되도록 토출압을 조정했다. 이어서 액정(도쿄 카세이 코교사 제, 「4-헨틸-4-비페닐카르보니트릴」)의 미소적을, 액정 표시 소자용 셀체를 도포한 기관의 상기 액정 표시 소자용 셀체의 테두리 내 전면에 적하 도포하여, 2시간 방치한 후 진공 하에서 다른 한쪽의 기관을 첩합했다. 첩합한 기관에 대해서, 첩합하고 나서 15분간 정치한 후, 액정 표시 소자용 셀체 부분에 메탈 할라이드 램프를 이용하여 100 mW/cm<sup>2</sup>의 자외선을 30초 조사하여 액정 표시 소자용 셀체를 가경화시켰다. 그 다음에, 120℃로 1시간 가열하여 본경화를 수행하여, 액정 표시 소자를 제작했다.

[0283] 얻어진 액정 표시 소자에 대해서, 편광 현미경(키엔스사 제, 「VHX-5000」)을 이용하여, 배향 흐트러짐(표시 얼룩)을 확인했다. 배향 흐트러짐은 표시부의 색얼룩으로부터 판단하고, 액정 표시 소자에 표시 얼룩을 전혀 볼 수 없었던 경우를 「○」, 표시 얼룩이 확인되었을 경우를 「X」로 하여 저-액정오염성을 평가했다.

표 5

			실시예			비교예		
			31	32	33	16	17	
구성 (질량부)	경화성 수지	부분 아크릴 변성 비페닐에테르형 에폭시 화합물 (다이셀·오르넥스사 제, 「KRM8030」)		25	25	25	25	25
		비스페놀 A형 에폭시 아크릴레이트 (다이셀·오르넥스사 제, 「EBECRYL3700」)		33	33	33	33	33
		레조르시놀형 에폭시 아크릴레이트 (다이셀·오르넥스사 제, 「KRM8076」)		42	42	42	42	42
	열경화제	본 발명의 다가 히드라지드 화합물	식(9)로 나타내는 화합물	5.4	-	-	-	-
			식(10)로 나타내는 화합물	-	6.3	-	-	-
			식(11)로 나타내는 화합물	-	-	3.4	-	-
		그 외	세바신산 디히드라지드 (오오즈카 카가쿠사 제, 「SDH」)	-	-	-	3.8	-
	말론산 디히드라지드 (오오즈카 카가쿠사 제, 「MDH」)		-	-	-	-	2.2	
	광 라디칼 중합 개시제	옥심 에스테르 화합물 (ADEKA사 제, 「아데카아크루즈 NCI-930」)		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	무기 충전제	실리카 (아드마텍스사 제, 「아드마파인 SO-C1」)		32	32	32	32	32
유기 충전제	아크릴 중합체 미립자 (아이카 코교사 제, 「제피악크 F351」)		12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	
실란 커플링제	3-글리시독시프로필트리메톡시 실란 (지쓰사 제, 「사이라에이스 S-510」)		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
평가	저액정 오염성		○	○	○	×	×	

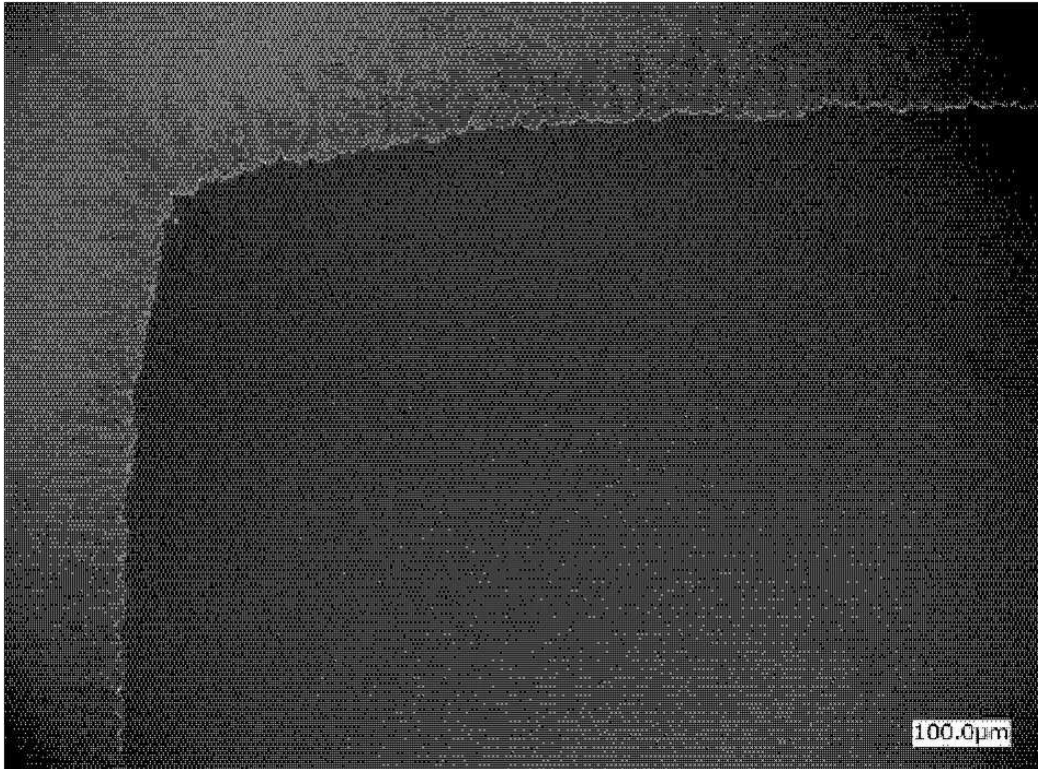
[0284]

산업상 이용가능성

[0285] 본 발명에 의하면, 보존 안정성, 접착성, 및, 저-액정오염성이 뛰어난 액정 표시 소자용 셀체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 상기 액정 표시 소자용 셀체를 이용하여 이루어지는 액정 표시 소자, 및, 상기 액정 표시 소자용 셀체로 이용할 수 있는 다가 히드라지드 화합물을 제공할 수 있다.

도면

도면1



도면2

