(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월13일
(11) 등록번호 10-1929150
(24) 등록일자 2018년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/10 (2006.01) *G02F 1/1339* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 3/10 (2013.01)
G02F 1/1339 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7027755
(22) 출원일자(국제) 2016년10월18일
심사청구일자 2018년04월10일
(85) 번역문제출일자 2017년09월28일
(65) 공개번호 10-2018-0042149
(43) 공개일자 2018년04월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/080853
(87) 국제공개번호 WO 2017/082000
국제공개일자 2017년05월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-219535 2015년11월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP5584800 B2*
KR1020150032918 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2쵸메 4-4
(72) 발명자
하야시 히데유키
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **액정 표시 소자용 시일제, 상하 도통 재료, 및 액정 표시 소자**

(57) 요 약

본 발명은, 접착성 및 투습 방지성이 우수한 액정 표시 소자용 시일제를 제공한다. 또, 본 발명은, 그 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 이루어지는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 경화성 수지와 중합 개시제 및/또는 열 경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 시일제로서, 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 0.8 ~ 3.0 GPa 인 액정 표시 소자용 시일제이다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

경화성 수지와 중합 개시제 및/또는 열 경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 시일제로서,

경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 0.8 ~ 3.0 GPa 이고, 또한

경화물의 60 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 0.04 GPa 이상인 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 시일제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

경화성 수지는, 1 분자 중에 1 개 이상의 중합성 관능기와 1 개 이상의 락톤의 개환 구조 및/또는 1 개 이상의 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖는 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 시일제.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

경화성 수지는, 1 분자 중에 1 개의 중합성 관능기를 갖고, 또한 락톤의 개환 구조 및 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖지 않는 단관능 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 시일제.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

경화성 수지 전체 100 중량부 중에 있어서의 1 분자 중에 1 개의 중합성 관능기를 갖고, 또한 락톤의 개환 구조 및 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖지 않는 단관능 중합성 화합물의 함유량이 1 ~ 30 중량부인 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 시일제.

청구항 5

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

유연 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 시일제.

청구항 6

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

차광제를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자용 시일제.

청구항 7

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 기재된 액정 표시 소자용 시일제와 도전성 미립자를 함유하는 것을 특징으로 하는 상하 도통 재료.

청구항 8

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 기재된 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 9

제 7 항에 기재된 상하 도통 재료를 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 접착성 및 투습 방지성이 우수한 액정 표시 소자용 시일제에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 그 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 이루어지는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 액정 표시 소자의 제조 방법으로는, 택트 타임 단축, 사용 액정량의 최적화 등의 관점에서, 특허문헌 1, 특허문헌 2 에 개시되어 있는, 경화성 수지와 광중합 개시제와 열 경화제를 함유하는 광열 병용 경화형 시일제를 사용한 적하 공법으로 불리는 액정 적하 방식이 사용되고 있다.

[0003] 적하 공법에서는, 먼저, 2 장의 전극이 부착된 투명 기판의 일방에, 디스펜스에 의해 장방 형상의 시일 패턴을 형성한다. 이어서, 시일제가 미경화 상태에서 액정의 미소 방울을 투명 기판의 프레임내 전체면에 적하하고, 바로 타방의 투명 기판을 겹치고, 시일부에 자외선 등의 광을 조사하여 임시 경화를 실시한다. 그 후, 가열하여 본 경화를 실시하고, 액정 표시 소자를 제조한다. 기판의 첩합 (貼合) 을 감압하에서 실시함으로써 매우 높은 효율로 액정 표시 소자를 제조할 수 있고, 현재 이 적하 공법이 액정 표시 소자의 제조 방법의 주류가 되고 있다.

[0004] 태블릿 단말이나 휴대 단말의 보급에 수반하여, 액정 표시 소자에는 충격 시험, 낙하 시험 등에 대한 내구성이 점점 요구되고 있고, 기판과의 접착성이 점점 요구되고 있다. 또 패널의 프레임 협소화에 수반하여, 고온 고습 환경하에서의 구동 등에 있어서의 내습 신뢰성이 요구되고 있고, 시일제에는 외부로부터의 물의 침입을 방지하는 성능이 더욱 요구되고 있다. 액정 표시 소자의 내충격성, 내습 신뢰성을 향상시키기 위해서는, 시일제와 기판 등의 접착성을 향상시키고, 또한 시일제의 경화물의 투습성을 낮게 할 필요가 있다. 그러나, 접착성과 투습 방지성의 양방이 우수한 시일제를 제조하는 것은 곤란하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-133794호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평5-295087호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 접착성 및 투습 방지성이 우수한 액정 표시 소자용 시일제에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 그 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 이루어지는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 경화성 수지와 중합 개시제 및/또는 열 경화제를 함유하는 액정 표시 소자용 시일제로서, 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 0.8 ~ 3.0 GPa 인 액정 표시 소자용 시일제이다.

[0008] 이하에 본 발명을 상세하게 서술한다.

[0009] 본 발명자는, 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 특정 범위가 되도록 함으로써, 접착성과 투습 방지성의 양방이 우수한 액정 표시 소자용 시일제가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0010] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률의 하한이 0.8 GPa, 상한이 3.0 GPa 이다. 상기 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 이 범위인 것에 의해, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 접착성과 투습 방지성의 양방이 우수한 것이 된다. 상기 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률의 바람직한 하한은 1.0 GPa, 바람직한 상한은 2.8 GPa, 보다 바람직한 하한은 1.2 GPa, 보다 바람직한 상한은 2.6 GPa 이다.

[0011] 또한, 상기 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률, 및 후술하는 60 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 측정하는 경화물로는, 시일제에 메탈할라이드 램프를 사용하여 100 mW/㎠ 의 자외선 (파장 365 ㎚) 을 30 초 조사한 후, 120 ℃

에서 1 시간 가열하여 경화시킨 것이 사용된다.

[0012] 또, 상기 저장 탄성률은, 동적 점탄성 측정 장치 (예를 들어, IT 계측 제어사 제조, 「DVA-200」 등) 를 사용하여, 각 측정 온도에 있어서, 시험편 폭 5 ㎜, 두께 0.35 ㎜, 그립 폭 25 ㎜, 승온 속도 10 ℃/분, 주파수 10 Hz 의 조건에서 측정할 수 있다.

[0013] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 경화물의 60 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률의 바람직한 하한이 0.04 GPa 이다. 상기 경화물의 60 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률이 0.04 GPa 이상인 것에 의해, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 투습 방지성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 경화물의 60 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률의 보다 바람직한 하한은 0.1 GPa 이다.

[0014] 또, 접착성의 관점에서, 상기 경화물의 60 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률의 바람직한 상한은 2.5 GPa 이다.

[0015] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 경화성 수지와 중합 개시제 및/또는 열 경화제를 함유한다.

[0016] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제에 있어서, 상기 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 0.8 ~ 3.0 GPa 로 하는 방법으로는, 상기 경화성 수지로서, 1 분자 중에 1 개 이상의 중합성 관능기와 1 개 이상의 락톤의 개환 구조 및/또는 1 개 이상의 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖는 중합성 화합물 (이하, 「중합성 화합물 (a)」 라고도 한다) 을 함유하는 것을 사용하는 방법이 바람직하고, 상기 중합성 화합물 (a) 에 추가하여, 1 분자 중에 1 개의 중합성 관능기를 갖고, 또한 락톤의 개환 구조 및 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖지 않는 단관능 중합성 화합물 (이하, 「중합성 화합물 (b)」 라고도 한다) 을 함유하는 것을 사용하는 방법이 보다 바람직하다.

[0017] 상기 중합성 화합물 (a) 가 갖는 중합성 관능기로는, 예를 들어 (메트)아크릴로일기, 에폭시기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, (메트)아크릴로일기가 바람직하다.

[0018] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「(메트)아크릴로일」 은, 아크릴로일 또는 메타크릴로일을 의미한다.

[0019] 상기 중합성 화합물 (a) 는, 상기 중합성 관능기를 1 분자 중에 2 개 이상 갖는 다관능 중합성 화합물인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 중합성 화합물 (a) 가 락톤의 개환 구조를 갖는 경우, 그 락톤으로는, 예를 들어, γ-운데카락톤, ε-카프로락톤, γ-데카락톤, σ-도데카락톤, γ-노나락톤, γ-노나노락톤, γ-발레로락톤, σ-발레로락톤, β-부티로락톤, γ-부티로락톤, β-프로피오락톤, σ-헥사노락톤, 7-부틸-2-옥세파논 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 개환했을 때에 주골격의 직사슬 부분의 탄소수가 5 ~ 7 이 되는 것이 바람직하고, ε-카프로락톤이 보다 바람직하다. 상기 중합성 화합물 (a) 는, 이들 중, 1 종의 락톤의 개환 구조를 가지고 있어도 되고, 2 종 이상의 락톤의 개환 구조를 가지고 있어도 된다.

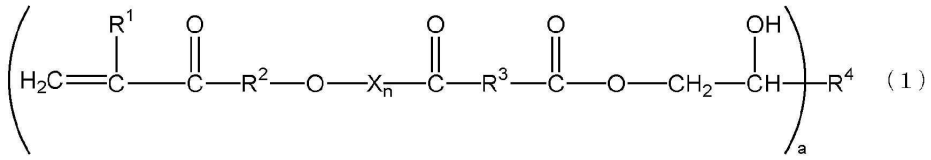
[0021] 상기 중합성 화합물 (a) 가 락톤의 개환 구조를 갖는 경우, 그 락톤의 개환 구조는, 1 분자 중에 1 개만이어도 되고, 반복 구조로 되어 있어도 된다. 락톤의 개환 구조가 반복 구조로 되어 있는 경우, 반복수의 바람직한 상한은 5 이다.

[0022] 상기 중합성 화합물 (a) 의 분자량의 바람직한 하한은 800, 바람직한 상한은 4000 이다. 상기 중합성 화합물 (a) 의 분자량이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제가 유연성과 투습 방지성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 중합성 화합물 (a) 의 분자량의 보다 바람직한 상한은 2000 이다.

[0023] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「분자량」 은, 분자 구조가 특정되는 화합물에 대해서는, 구조식으로부터 구해지는 분자량이지만, 중합도의 분포가 넓은 화합물 및 변성 부위가 불특정한 화합물에 대해서는, 중량 평균 분자량을 사용하여 나타내는 경우가 있다. 또, 상기 「중량 평균 분자량」 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정을 실시하고, 폴리스티렌 환산에 의해 구해지는 값이다. GPC 에 의해 폴리스티렌 환산에 의한 중량 평균 분자량을 측정할 때에 사용하는 칼럼으로는, 예를 들어, Shodex LF-804 (쇼와 전공사 제조) 등을 들 수 있다.

[0024] 상기 중합성 화합물 (a) 중, 락톤의 개환 구조를 갖는 것으로는, 후술하는 에폭시(메트)아크릴레이트의 골격 중에 락톤의 개환 구조를 도입한 것이 바람직하다. 상기 에폭시(메트)아크릴레이트의 골격 중에 락톤의 개환 구조를 도입한 것으로는, 예를 들어 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.

[0025] [화학식 1]

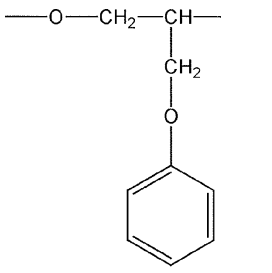


(1)

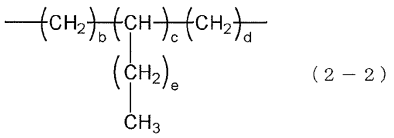
[0026]

[0027] 식 (1) 중, R^1 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^2 는 하기 식 (2-1) 또는 (2-2) 로 나타내는 기를 나타내고, R^3 은 산 무수물 유래의 구조를 나타내고, R^4 는 에폭시 화합물 유래의 구조를 나타내고, X 는 락톤의 개환 구조를 나타내고, n 은 1 ~ 5 의 정수를 나타내고, a 는 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.

[0028] [화학식 2]



(2-1)



(2-2)

[0029]

[0030] 식 (2-2) 중, b 는 0 ~ 8 의 정수를 나타내고, c 는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, d 는 0 ~ 8 의 정수를 나타내고, e 는 0 ~ 8 의 정수를 나타내고, b, c, d 중 어느 하나는 1 이상이다.

[0031] 상기 중합성 화합물 (a) 로는, 구체적으로는 예를 들어, 카프로락톤 변성 비스페놀 A 형 에폭시(메트)아크릴레이트, 말단 카르복실기 함유 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 (CTBN) 변성 에폭시(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 변성 A 형 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 상기 중합성 화합물 (a) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0032] 상기 경화성 수지 전체 100 중량부 중에 있어서의 상기 중합성 화합물 (a) 의 함유량의 바람직한 하한은 5 중량부, 바람직한 상한은 80 중량부이다. 상기 중합성 화합물 (a) 의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 상기 서술한 범위로 하는 것이 용이해진다. 상기 중합성 화합물 (a) 의 함유량의 보다 바람직한 하한은 10 중량부, 보다 바람직한 상한은 60 중량부이다.

[0033] 상기 중합성 화합물 (b) 가 갖는 중합성 관능기로는, 상기 중합성 화합물 (a) 와 동일한 것을 들 수 있고, (메트)아크릴로일기가 바람직하다.

[0034] 상기 중합성 화합물 (b) 는, 액정 오염을 억제하는 관점에서, 수소 결합성 관능기를 갖는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 수소 결합성 관능기로는, 예를 들어, -OH 기, $-NH_2$ 기, -NHR 기 (R 은, 방향족 또는 지방족 탄화수소, 및 이들의 유도체를 나타낸다), -COOH 기, $-CONH_2$ 기, -NHOH 기 등의 관능기나, 분자 내에 존재하는 -NHCO- 결합, -NH- 결합, -CONHCO- 결합, -NH-NH- 결합 등을 들 수 있다. 그 중에서도, -OH 기가 바람직하다.

[0036] 상기 중합성 화합물 (b) 의 분자량의 바람직한 하한은 100, 바람직한 상한은 2000 이다. 상기 중합성 화합물 (b) 의 분자량이 100 이상인 것에 의해, 액정 중에 용출되기 어려워진다. 상기 중합성 화합물 (b) 의 분자량이 2000 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제가 도포성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 중합성 화합물 (b) 의 분자량의 보다 바람직한 하한은 150, 보다 바람직한 상한은 1000 이다.

[0037] 상기 중합성 화합물 (b) 로는, 구체적으로는 예를 들어, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사

하이드로프탈산, 2-(((부틸아미노)카르보닐)옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 지방족 에폭시(메트)아크릴레이트 (예를 들어, EBECRYL112 (다이셀·올넥스사 제조)), 카프로락톤(메트)아크릴레이트 (예를 들어, SR495 (사토머사 제조)), 폴리프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어, SR604 (사토머사 제조)), 카프로락톤 변성 우레탄(메트)아크릴레이트 (예를 들어, KUA-C2I (케이에스엠사 제조)), 폴리카보네이트 변성 우레탄(메트)아크릴레이트 (예를 들어, KUA-PC2I (케이에스엠사 제조)), 폴리에테르 변성 우레탄(메트)아크릴레이트 (예를 들어, KUA-PEA2I, KUA-PEB2I, KUA-PEC2I (모두 케이에스엠사 제조)), β-카르복시에틸(메트)아크릴레이트 (예를 들어, β-CEA (다이셀·올넥스사 제조)), 카르복시(메트)아크릴레이트 (예를 들어, EBECRYL770 (다이셀·올넥스사 제조)), 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 이소미리스틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 비시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 단관능의 에폭시(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 2-하이드록시-3-페녹시프로필(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다. 상기 중합성 화합물 (b) 는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0038] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미하고, 상기 「에폭시(메트)아크릴레이트」 란, 에폭시 화합물 중의 모든 에폭시기를 (메트)아크릴산과 반응시킨 화합물을 의미한다.

[0039] 상기 단관능의 에폭시(메트)아크릴레이트는, 단관능의 에폭시 화합물과 (메트)아크릴산을 반응시키는 것 등에 의해 얻어지고, 그 단관능의 에폭시 화합물에서 유래되는 구조와 그 (메트)아크릴산에서 유래되는 구조를 갖는다.

[0040] 상기 단관능의 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 부틸글리시딜에테르 (예를 들어, DY-BP (욧카이치 합성사 제조)), 2-에틸헥실글리시딜에테르 (예를 들어, 에포고세 2EH (욧카이치 합성사 제조)), 알릴글리시딜에테르 (예를 들어, EX-101 (나가세켐텍스사 제조)), 2-에틸헥실글리시딜에테르 (예를 들어, EX-121 (나가세켐텍스사 제조)), EO 변성 페놀글리시딜에테르 (예를 들어, EX-145 (나가세켐텍스사 제조)), EO 변성 라우릴알코올글리시딜에테르 (예를 들어, EX-171 (나가세켐텍스사 제조)), 페닐글리시딜에테르 (예를 들어, EX-141 (나가세켐텍스사 제조)), p-tert-부틸페닐글리시딜에테르 (예를 들어, EX-146 (나가세켐텍스사 제조)), 디브로모페닐글리시딜에테르 (예를 들어, EX-147 (나가세켐텍스사 제조)) 등을 들 수 있다.

[0041] 또, 상기 단관능의 에폭시(메트)아크릴레이트 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어 에폭시에스테르 M-600A (쿄에이샤 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0042] 상기 경화성 수지 전체 100 중량부 중에 있어서의 상기 중합성 화합물 (b) 의 함유량의 바람직한 하한은 1 중량부, 바람직한 상한은 30 중량부이다. 상기 중합성 화합물 (b) 의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 경화물의 25 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 상기 서술한 범위로 하는 것이 용이해진다. 상기 중합성 화합물 (b) 의 함유량의 보다 바람직한 하한은 5 중량부, 보다 바람직한 상한은 25 중량부이다.

[0043] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 상기 경화성 수지로서, 상기 중합성 화합물 (a) 및 상기 중합성 화합물 (b) 에 추가하여, (메트)아크릴로일기와 에폭시기를 갖는 중합성 화합물 (이하, 「중합성 화합물 (c)」라고도 한다) 을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중합성 화합물 (c) 를 함유함으로써, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 보다 접착성이 우수한 것이 된다.

[0044] 상기 중합성 화합물 (c) 로는, 예를 들어, 2 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물의 일부분의 에폭시기를 (메트)아크릴산과 반응시킴으로써 얻어지는 부분 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0045] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「(메트)아크릴」은, 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다.

[0046] 상기 중합성 화합물 (c) 의 원료가 되는 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 화합물, 비스페

놀 F 형 에폭시 화합물, 비스페놀 S 형 에폭시 화합물, 2,2'-디알릴비스페놀 A 형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 화합물, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 형 에폭시 화합물, 레조르시놀형 에폭시 화합물, 비페닐형 에폭시 화합물, 술파이드형 에폭시 화합물, 디페닐에테르형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물, 나프탈렌형 에폭시 화합물, 페놀노볼락형 에폭시 화합물, 오르토크레졸노볼락형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔노볼락형 에폭시 화합물, 비페닐노볼락형 에폭시 화합물, 나프탈렌페놀노볼락형 에폭시 화합물, 글리시딜아민형 에폭시 화합물, 알킬폴리올형 에폭시 화합물, 고무 변성형 에폭시 화합물, 글리시딜에스테르 화합물 등을 들 수 있다.

[0047] 상기 중합성 화합물 (c) 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, KRM8287 (다이셀·올넥스사 제조) 을 들 수 있다.

[0048] 상기 중합성 화합물 (c) 의 함유량은, 경화성 수지 전체 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 5 중량부, 바람직한 상한이 50 중량부이다. 상기 중합성 화합물 (c) 의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 액정 오염의 발생을 억제하면서, 접착성을 향상시키는 효과를 보다 발휘할 수 있다. 상기 중합성 화합물 (c) 의 함유량의 보다 바람직한 하한은 10 중량부, 보다 바람직한 상한은 40 중량부이다.

[0049] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에 있어서, 중합성 화합물로서 추가로 그 밖의 중합성 화합물을 함유해도 된다.

[0050] 상기 그 밖의 중합성 화합물은, 상기 중합성 화합물 (a), 상기 중합성 화합물 (b), 및 상기 중합성 화합물 (c) 에 포함되는 이외의 중합성 화합물이고, 예를 들어, 다관능 (메트)아크릴 화합물이나 다관능 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 그 밖의 중합성 화합물인 다관능 (메트)아크릴 화합물로는, 예를 들어, (메트)아크릴산에 수산기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 다관능 (메트)아크릴산에스테르 화합물, (메트)아크릴산과 에폭시 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 다관능 에폭시(메트)아크릴레이트, 이소시아네이트 화합물에 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써 얻어지는 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 다관능 (메트)아크릴산에스테르 화합물 중 2 관능의 것으로는, 락톤의 개환 구조 및 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖지 않는 것을 들 수 있고, 예를 들어, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 비스페놀 F 디(메트)아크릴레이트, 디메틸올디시클로펜타디에닐디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 이소시아누르산디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 카보네이트디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에테르디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르디올디(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔디올디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0053] 또, 상기 다관능 (메트)아크릴산에스테르 화합물 중, 3 관능 이상의 것으로는, 락톤의 개환 구조 및 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖지 않는 것을 들 수 있고, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 이소시아누르산트리(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리스(메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0054] 상기 다관능 에폭시(메트)아크릴레이트로는, 2 관능 이상이고, 또한 락톤의 개환 구조나 아크릴로니트릴-부타디엔 구조를 갖지 않는 것을 들 수 있고, 예를 들어, 에폭시 화합물과 (메트)아크릴산을, 통상적인 방법에 따라 염기성 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어지는 것 등을 들 수 있다.

[0055] 상기 다관능 에폭시(메트)아크릴레이트를 합성하기 위한 원료가 되는 에폭시 화합물로는, 상기 중합성 화합물 (c) 의 원료가 되는 에폭시 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.

[0056] 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트로는, 예를 들어, 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 이소시아네이트 화합물 1 당량에 대해 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 2 당량을, 촉매량의 주석계 화합물 존재하에서 반응시키는 것 등에 의해 얻을 수 있다.

[0057] 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트 화합물로는, 예를 들어, 이소포론디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 수소 첨가 MDI, 폴리메릭 MDI, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트, 톨리딘디이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트 (XDI), 수소 첨가 XDI, 리신디이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트, 테트라메틸자일릴렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0058] 또, 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트 화합물로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 소르비톨, 트리메틸올프로판, 카보네이트디올, 폴리에테르디올, 폴리에스테르디올 등의 폴리올과 과잉의 이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 얻어지는 사슬 연장된 이소시아네이트 화합물도 사용할 수 있다.

[0059] 상기 다관능 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는, 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체로는, 예를 들어, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트 등이나, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 등의 2 가의 알코올의 모노(메트)아크릴레이트나, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 3 가의 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 또는 디(메트)아크릴레이트나, 비스페놀 A 형 에폭시(메트)아크릴레이트 등의 에폭시(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0060] 상기 그 밖의 중합성 화합물인 다관능 에폭시 화합물로는, 상기 중합성 화합물 (c) 의 원료가 되는 에폭시 화합물과 동일한 것을 들 수 있다.

[0061] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 중합 개시제 및/또는 열 경화제를 함유한다.

[0062] 상기 중합 개시제로는, 예를 들어, 라디칼 중합 개시제, 카티온 중합 개시제 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 라디칼 중합 개시제로는, 가열에 의해 라디칼을 발생하는 열 라디칼 중합 개시제, 광 조사에 의해 라디칼을 발생하는 광 라디칼 중합 개시제 등을 들 수 있다.

[0064] 상기 광 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조페논계 화합물, 아세토페논계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 티타노센계 화합물, 옥심에스테르계 화합물, 벤조인에테르계 화합물, 티오크산톤 등을 들 수 있다.

[0065] 상기 광 라디칼 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, IRGACURE184, IRGACURE369, IRGACURE379, IRGACURE651, IRGACURE819, IRGACURE907, IRGACURE2959, IRGACURE OXE01, 루시린 TPO (모두 BASF 사 제조), 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 (모두 도쿄 화성 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0066] 상기 열 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들어, 아조 화합물, 유기 과산화물 등으로 이루어지는 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 고분자 아조 화합물로 이루어지는 고분자 아조 개시제가 바람직하다.

[0067] 또한, 본 명세서에 있어서 고분자 아조 개시제란, 아조기를 가지며, 열에 의해 (메트)아크릴로일옥시기를 경화시킬 수 있는 라디칼을 생성하는, 수평균 분자량이 300 이상인 화합물을 의미한다.

[0068] 상기 고분자 아조 개시제의 수평균 분자량의 바람직한 하한은 1000, 바람직한 상한은 30 만이다. 상기 고분자 아조 개시제의 수평균 분자량이 이 범위인 것에 의해, 액정에 대한 악영향을 방지하면서, 경화성 수지에 용이하게 혼합할 수 있다. 상기 고분자 아조 개시제의 수평균 분자량의 보다 바람직한 하한은 5000, 보다 바람직한 상한은 10 만이고, 더욱 바람직한 하한은 1 만, 더욱 바람직한 상한은 9 만이다.

[0069] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 수평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 측정을 실시하고, 폴리스티렌 환산에 의해 구해지는 값이다. GPC 에 의해 폴리스티렌 환산에 의한 수평균 분자량을 측정할 때의 칼럼으로는, 예를 들어, Shodex LF-804 (쇼와 전공사 제조) 등을 들 수 있다.

[0070] 상기 고분자 아조 개시제로는, 예를 들어, 아조기를 개재하여 폴리알킬렌옥사이드나 폴리디메틸실록산 등의 유닛이 복수 결합된 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0071] 상기 아조기를 개재하여 폴리알킬렌옥사이드 등의 유닛이 복수 결합된 구조를 갖는 고분자 아조 개시제로는, 폴

리에틸렌옥사이드 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 고분자 아조 개시제로는, 예를 들어, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) 과 폴리알킬렌글리콜의 중축합물이나, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) 과 말단 아미노기를 갖는 폴리디메틸실록산의 중축합물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 예를 들어, VPE-0201, VPE-0401, VPE-0601, VPS-0501, VPS-1001 (모두 와코 순약 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0072] 또, 고분자가 아닌 아조 화합물의 예로는, V-65, V-501 (모두 와코 순약 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 유기 과산화물로는, 예를 들어, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 디알킬퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 디아실퍼옥사이드, 퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다.

[0074] 상기 카티온 중합 개시제로는, 광 카티온 중합 개시제를 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 광 카티온 중합 개시제는, 광 조사에 의해 프로톤산 또는 루이스산을 발생하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 이온성 광산 발생 타입의 것이어도 되고, 비이온성 광산 발생 타입이어도 된다.

[0075] 상기 광 카티온 중합 개시제로는, 예를 들어, 방향족 디아조늄염, 방향족 할로늄염, 방향족 술포늄염 등의 오늄염류, 철-아렌 착물, 티타노센 착물, 아릴실란올-알루미늄 착물 등의 유기 금속 착물류 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 광 카티온 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 아데카옵토마 SP-150, 아데카옵토마 SP-170 (모두 ADEKA 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0077] 상기 중합 개시제의 함유량은, 경화성 수지 전체 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.1 중량부, 바람직한 상한이 30 중량부이다. 상기 중합 개시제의 함유량이 0.1 중량부 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제가 경화성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 중합 개시제의 함유량이 30 중량부 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제가 보존 안정성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 상한은 10 중량부이고, 더욱 바람직한 상한은 5 중량부이다.

[0078] 상기 열 경화제로는, 예를 들어, 유기산 하이드라지드, 이미다졸 유도체, 아민 화합물, 다가 페놀계 화합물, 산무수물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 고형의 유기산 하이드라지드가 바람직하게 사용된다.

[0079] 상기 고형의 유기산 하이드라지드로는, 예를 들어, 1,3-비스(하이드라지노카르보에틸)-5-이소프로필히단토인, 세바크산디하이드라지드, 이소프탈산디하이드라지드, 아디프산디하이드라지드, 말론산디하이드라지드 등을 들 수 있고, 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, SDH, MDH, ADH (오오츠카 화학사 제조), 아미큐아 VDH, 아미큐아 VDH-J, 아미큐아 UDH (모두 아지노모토 파인 테크노사 제조) 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 열 경화제의 함유량은, 경화성 수지 전체 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 1 중량부, 바람직한 상한이 50 중량부이다. 상기 열 경화제의 함유량이 1 중량부 이상인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제가 열경화성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 열 경화제의 함유량이 50 중량부 이하인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제가 도포성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 열 경화제의 함유량의 보다 바람직한 상한은 30 중량부이다.

[0081] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 유연 입자를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 유연 입자는, 액정 표시 소자를 제조할 때에, 다른 시일제 성분과 액정 사이의 장벽이 되어, 액정이 시일제에 끼워 넣어지는 것, 및 시일제가 액정에 용출되는 것을 방지하는 역할을 갖는다.

[0082] 상기 유연 입자는, 최대 입자경이, 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 이상이고, 또한 5 ~ 20 ㎛ 인 것이 바람직하다. 상기 유연 입자는, 최대 입자경이 셀 갭의 100 % 이상인 것을 사용함으로써, 스프링 백을 일으킬 수 있지만, 상기 유연 입자의 최대 입자경을 20 ㎛ 이하로 함으로써, 스프링 백에 의한 갭 불량을 일으키지 않고 액정 표시 소자를 제조할 수 있다.

[0083] 또한, 액정 표시 소자의 셀 갭은, 표시 소자에 따라 상이하므로 한정되지 않지만, 일반적인 액정 표시 소자의 셀 갭은 2 ~ 10 ㎛ 이다.

[0084] 상기 유연 입자의 최대 입자경의 바람직한 하한은, 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 %, 또한 5 ㎛ 이다. 즉, 액정 표시 소자의 셀 갭이 5 ㎛ 이하인 경우, 상기 유연 입자의 최대 입자경의 바람직한 하한은 5 ㎛ 이고, 액정 표시 소자의 셀 갭이 5 ㎛ 를 초과하는 경우, 상기 유연 입자의 최대 입자경의 바람직한 하한은 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 가 된다. 상기 유연 입자의 최대 입자경이, 5 ㎛ 및 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 중 상기 서술한 바람직한 하한이 되는 쪽의 값 이상인 것에 의해, 시일 브레이크나 액정 오염을 억제하는 효과가 보다 우수한 것이 된다.

[0085] 또, 스프링 백에 의한 접착성의 저하나 액정 표시 소자의 갭 불량을 억제하는 관점에서, 상기 유연 입자의 최대 입자경의 바람직한 상한은 20 ㎛ 이다. 상기 유연 입자의 최대 입자경의 보다 바람직한 상한은 15 ㎛ 이다.
또한, 스프링 백에 의한 접착성의 저하나 액정 표시 소자의 갭 불량을 억제하는 관점에서, 상기 유연 입자의 최대 입자경은, 셀 갭의 2.6 배 이하인 것이 바람직하다. 상기 유연 입자의 최대 입자경의 보다 바람직한 상한은 셀 갭의 2.2 배, 더욱 바람직한 상한은 셀 갭의 1.7 배이다.

[0086] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 유연 입자의 최대 입자경 및 후술하는 평균 입자경은, 시일제에 배합하기 전의 입자에 대해, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 사용하여 측정함으로써 얻어지는 값을 의미한다. 상기 레이저 회절식 분포 측정 장치로는, 마스터사이저 2000 (마르반사 제조) 등을 사용할 수 있다.

[0087] 상기 유연 입자는, 상기 레이저 회절식 분포 측정 장치에 의해 측정된 유연 입자의 입도 분포 중, 5 ㎛ 이상의 입자경의 입자의 함유 비율이, 체적 빈도로 60 % 이상인 것이 바람직하다. 5 ㎛ 이상의 입자경의 입자의 함유 비율이, 체적 빈도로 60 % 이상인 것에 의해, 시일 브레이크나 액정 오염을 억제하는 효과가 보다 우수한 것이 된다. 5 ㎛ 이상의 입자경의 입자의 함유 비율은, 80 % 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0088] 상기 유연 입자는, 시일 브레이크나 액정 오염의 발생을 억제하는 효과를 보다 발휘하는 관점에서, 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 이상의 입자를, 유연 입자 전체 중에 있어서의 입도 분포의 70 % 이상 함유하는 것이 바람직하고, 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 이상의 입자만으로 구성되는 것이 보다 바람직하다.

[0089] 상기 유연 입자의 평균 입자경의 바람직한 하한은 2 ㎛ 이다. 상기 유연 입자의 평균 입자경이 2 ㎛ 이상인 것에 의해, 시일 브레이크나 액정 오염을 억제하는 효과가 보다 우수한 것이 된다. 상기 유연 입자의 평균 입자경의 보다 바람직한 하한은 4 ㎛ 이다.

[0090] 또, 스프링 백에 의한 접착성의 저하나 액정 표시 소자의 갭 불량을 억제하는 관점에서, 상기 유연 입자의 평균 입자경의 바람직한 상한은 15 ㎛ 이다. 상기 유연 입자의 평균 입자경의 보다 바람직한 상한은 12 ㎛ 이다.

[0091] 상기 유연 입자로는, 최대 입자경이 상이한 2 종 이상의 유연 입자를 혼합하여 사용해도 된다. 즉, 최대 입자경이 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 미만인 유연 입자와, 최대 입자경이 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 이상인 유연 입자를 혼합하여 사용해도 된다.

[0092] 상기 유연 입자의 입자경의 변동 계수 (이하, CV 값이라고도 한다) 는, 셀 갭 불량을 억제하는 관점에서, 30 % 이하인 것이 바람직하다. 상기 유연 입자의 입자경의 CV 값은, 28 % 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0093] 또한, 본 명세서에 있어서 입자경의 CV 값이란, 하기 식에 의해 구해지는 수치를 말한다.

[0094] 입자경의 CV 값 (%) = (입자경의 표준 편차/평균 입자경) × 100

[0095] 상기 유연 입자는, 최대 입자경이나 평균 입자경이나 CV 값을 상기 서술한 범위 외의 것이어도, 분급함으로써, 최대 입자경이나 평균 입자경이나 CV 값을 상기 서술한 범위 내로 할 수 있다. 또, 입자경이 액정 표시 소자의 셀 갭의 100 % 미만인 유연 입자는, 시일 브레이크나 액정 오염의 발생의 억제에 기여하지 않고, 시일제에 배합하면 틱소값을 상승시키는 경우가 있기 때문에, 분급에 의해 제거해 두는 것이 바람직하다.

[0096] 상기 유연 입자를 분급하는 방법으로는, 예를 들어, 습식 분급, 건식 분급 등의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 습식 분급이 바람직하고, 습식 체 분급이 보다 바람직하다.

[0097] 상기 유연 입자로는, 예를 들어, 실리콘계 입자, 비닐계 입자, 우레탄계 입자, 불소계 입자, 니트릴계 입자 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 실리콘계 입자, 비닐계 입자가 바람직하다.

[0098] 상기 실리콘계 입자는, 수지에 대한 분산성의 관점에서 실리콘 고무 입자가 바람직하다.

[0099] 상기 실리콘계 입자 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, KMP-594, KMP-597, KMP-598, KMP-600, KMP-601, KMP-602 (신에츠 화학 공업사 제조), 트레필 E-506S, EP-9215 (도레 · 다우코닝사 제조) 등을 들 수 있고, 이들을 분급하여 사용할 수 있다. 상기 실리콘계 입자는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0100] 상기 비닐계 입자로는, (메트)아크릴 입자가 바람직하게 사용된다.

[0101] 상기 (메트)아크릴 입자는, 원료가 되는 단량체를 공지된 방법에 의해 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 구체적으로는 예를 들어, 라디칼 중합 개시제의 존재하에서 단량체를 현탁 중합하는 방법, 라디칼 중합 개시제의 존재하에서 비가교의 종 입자에 단량체를 흡수시킴으로써 종 입자를 팽윤시켜 시드 중합하는 방법 등을 들 수 있

다.

[0102] 상기(메트)아크릴 입자를 형성하기 위한 원료가 되는 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 세틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트류나, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 폴리옥시에틸렌(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 산소 원자 함유 (메트)아크릴레이트류나, (메트)아크릴로니트릴 등의 니트릴 함유 단량체나, 트리플루오로메틸(메트)아크릴레이트, 펜타플루오로에틸(메트)아크릴레이트 등의 불소 함유 (메트)아크릴레이트류 등의 단관능 단량체를 들 수 있다. 그 중에서도, 단독 중합체의 Tg 가 낮고, 1 g 하중을 가했을 때의 변형량을 크게 할 수 있는 점에서, 알킬(메트)아크릴레이트류가 바람직하다.

[0103] 또, 가교 구조를 갖게 하기 위해, 테트라메틸올메탄테트라(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 글리세롤트리(메트)아크릴레이트, 글리세롤디(메트)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)테트라메틸렌디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산 골격 트리(메트)아크릴레이트 등의 다관능 단량체를 사용해도 된다. 그 중에서도, 가교점간 분자량이 크고, 1 g 하중을 가했을 때의 변형량을 크게 할 수 있는 점에서, (폴리)에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)테트라메틸렌디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0104] 상기 가교성 단량체의 사용량은, 상기 (메트)아크릴 입자를 형성하기 위한 원료가 되는 단량체 전체에 있어서, 바람직한 하한은 1 중량%, 바람직한 상한은 90 중량% 이다. 상기 가교성 단량체의 사용량이 1 중량% 이상인 것에 의해, 내용제성이 높아지고, 다양한 시일제 원료와 혼련했을 때에 팽윤 등의 문제를 일으키지 않고, 균일하게 분산되기 쉽다. 상기 가교성 단량체의 사용량이 90 중량% 이하인 것에 의해, 회복률을 낮게 할 수 있고, 스프링 백 등의 문제가 일어나기 어려워진다. 상기 가교성 단량체의 사용량의 보다 바람직한 하한은 3 중량%, 보다 바람직한 상한은 80 중량% 이다.

[0105] 또한, 이들 아크릴계의 단량체에 추가하여, 스티렌, α-메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체나, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르 등의 비닐에테르류나, 아세트산비닐, 부티르산비닐, 라우르산비닐, 스테아르산비닐 등의 산비닐에스테르류나, 에틸렌, 프로필렌, 이소프렌, 부타디엔 등의 불포화 탄화수소나, 염화비닐, 불화비닐, 클로르스티렌 등의 할로겐 함유 단량체나, 트리알릴(이소)시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트, 디알릴아크릴아미드, 디알릴에테르, γ-(메트)아크릴록시프로필트리메톡시실란, 트리메톡시실릴스티렌, 비닐트리메톡시실란 등의 단량체를 사용해도 된다.

[0106] 또, 상기 비닐계 입자로는, 예를 들어, 폴리디비닐벤젠 입자, 폴리클로로프렌 입자, 부타디엔 고무 입자 등을 사용해도 된다.

[0107] 상기 우레탄계 입자 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 아트펄 (네가미 공업사 제조), 다이믹비즈 (다이니치 정화 공업사 제조) 등을 들 수 있고, 이들을 분급하여 사용할 수 있다.

[0108] 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제의 접착성의 저하나 얻어지는 액정 표시 소자의 갭 불량을 억제하는 관점에서, 상기 유연 입자의 경도의 바람직한 하한은 10, 바람직한 상한은 50 이다. 상기 유연 입자의 경도의 보다 바람직한 하한은 20, 보다 바람직한 상한은 40 이다.

[0109] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 유연 입자의 경도는, JIS K 6253 에 준거한 방법에 의해 측정되는 듀로미터 A 경도를 의미한다.

[0110] 상기 유연 입자의 함유량은, 액정 표시 소자용 시일제 전체에 대해, 바람직한 하한이 15 중량% 이다. 상기 유연 입자의 함유량이 15 중량% 이상인 것에 의해, 시일 브레이크나 액정 오염의 발생을 억제하는 효과가 보다 우수한 것이 된다. 상기 유연 입자의 함유량의 보다 바람직한 하한은 20 중량% 이다. 또, 스프링 백에 의한 접착성의 저하나 액정 표시 소자의 갭 불량을 억제하는 관점에서, 상기 유연 입자의 함유량은, 액정 표시 소자용 시일제 전체에 대해, 바람직한 상한이 50 중량% 이다. 상기 유연 입자의 함유량의 보다 바람직한 상한은 40 중량% 이다.

[0111] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 점도의 향상, 응력 분산 효과에 의한 추가적인 접착성의 향상, 선팽창률

의 개선, 경화물의 내습성의 향상 등을 목적으로 하여 충전제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0112] 상기 충전제로는, 예를 들어, 실리카, 탤크, 유리 비즈, 석면, 석고, 규조토, 스멕타이트, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 세리사이트, 활성 백토, 알루미나, 산화아연, 산화철, 산화마그네슘, 산화주석, 산화티탄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 질화알루미늄, 질화규소, 황산바륨, 규산칼슘 등의 무기 충전제나, 폴리에스테르 미립자, 폴리우레탄 미립자, 비닐 중합체 미립자, 아크릴 중합체 미립자 등의 유기 충전제를 들 수 있다.

[0113] 상기 충전제의 함유량은, 경화성 수지 전체 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 10 중량부, 바람직한 상한이 70 중량부이다. 상기 충전제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 도포성 등의 악화를 억제하면서, 접착성의 향상 등의 효과를 보다 발휘할 수 있다. 상기 충전제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 20 중량부, 보다 바람직한 상한은 60 중량부이다.

[0114] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 접착성을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여, 실란 커플링제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 실란 커플링제는, 주로 시일제와 기판 등을 양호하게 접착하기 위한 접착 보조제로서의 역할을 갖는다.

[0115] 상기 실란 커플링제로는, 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 등이 바람직하게 사용된다.

[0116] 상기 실란 커플링제의 함유량은, 경화성 수지 전체 100 중량부에 대해, 바람직한 하한이 0.1 중량부, 바람직한 상한이 20 중량부이다. 상기 실란 커플링제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 액정 오염의 발생을 억제하면서, 접착성을 향상시키는 효과를 보다 발휘할 수 있다. 상기 실란 커플링제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부, 보다 바람직한 상한은 10 중량부이다.

[0117] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 차광제를 함유해도 된다. 상기 차광제를 함유함으로써, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 차광 시일제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0118] 상기 차광제로는, 예를 들어, 산화철, 티탄 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 풀러렌, 카본 블랙, 수지 피복형 카본 블랙 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 티탄 블랙이 바람직하다.

[0119] 상기 티탄 블랙은, 파장 300 ~ 800 ㎚ 의 광에 대한 평균 투과율과 비교하여, 자외선 영역 부근, 특히 파장 370 ~ 450 ㎚ 의 광에 대한 투과율이 높아지는 물질이다. 즉, 상기 티탄 블랙은, 가시광 영역의 파장의 광을 충분히 차폐함으로써 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제에 차광성을 부여하는 한편, 자외선 영역 부근의 파장의 광은 투과시키는 성질을 갖는 차광제이다. 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제에 함유되는 차광제로는, 절연성이 높은 물질이 바람직하고, 절연성이 높은 차광제로도 티탄 블랙이 바람직하다.

[0120] 상기 티탄 블랙은, 표면 처리되어 있지 않은 것이라도 충분한 효과를 발휘하지만, 표면이 커플링제 등의 유기 성분으로 처리되어 있는 것이나, 산화규소, 산화티탄, 산화게르마늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 등의 무기 성분으로 피복되어 있는 것 등, 표면 처리된 티탄 블랙을 사용할 수도 있다. 그 중에서도, 유기 성분으로 처리되어 있는 것은, 보다 절연성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.

[0121] 또, 차광제로서 상기 티탄 블랙을 함유하는 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 제조한 액정 표시 소자는, 충분한 차광성을 가지므로, 광의 누출이 없어 높은 콘트라스트를 가지며, 우수한 화상 표시 품질을 갖는 액정 표시 소자를 실현할 수 있다.

[0122] 상기 티탄 블랙 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 12S, 13M, 13M-C, 13R-N, 14M-C (모두 미츠비시 마테리알사 제조), 티락 D (아코 화성사 제조) 등을 들 수 있다.

[0123] 상기 티탄 블랙의 비표면적의 바람직한 하한은 13 ㎡/g, 바람직한 상한은 30 ㎡/g 이고, 보다 바람직한 하한은 15 ㎡/g, 보다 바람직한 상한은 25 ㎡/g 이다.

[0124] 또, 상기 티탄 블랙의 체적 저항의 바람직한 하한은 0.5 Ω·㎝, 바람직한 상한은 3 Ω·㎝ 이고, 보다 바람직한 하한은 1 Ω·㎝, 보다 바람직한 상한은 2.5 Ω·㎝ 이다.

[0125] 상기 차광제의 1 차 입자경은, 액정 표시 소자의 기판간의 거리 이하이면 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 1 ㎚, 바람직한 상한은 5 ㎛ 이다. 상기 차광제의 1 차 입자경이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제의 점도나 틱소트로피가 크게 증대되지 않고, 도포성이 보다 우수한 것이 된다. 상기 차광제의 1 차 입자경의 보다 바람직한 하한은 5 ㎚, 보다 바람직한 상한은 200 ㎚, 더욱 바람직한 하한은 10 ㎚,

더욱 바람직한 상한은 100 ㎚ 이다.

[0126] 또한, 상기 차광제의 1 차 입자경은, 입도 분포계 (예를 들어, PARTICLE SIZING SYSTEMS 사 제조, 「NICOMP 380ZLS」) 를 사용하여 측정할 수 있다.

[0127] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제 100 중량부 중에 있어서의 상기 차광제의 함유량의 바람직한 하한은 5 중량부, 바람직한 상한은 80 중량부이다. 상기 차광제의 함유량이 이 범위인 것에 의해, 얻어지는 액정 표시 소자용 시일제의 접착성, 경화 후의 강도, 및 묘화성이 저하되지 않고, 차광성을 향상시키는 효과를 보다 발휘할 수 있다. 상기 차광제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 10 중량부, 보다 바람직한 상한은 70 중량부이고, 더욱 바람직한 하한은 30 중량부, 더욱 바람직한 상한은 60 중량부이다.

[0128] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 추가로 필요에 따라, 응력 완화제, 반응성 희석제, 요변제 (搖變劑), 스페이서, 경화 촉진제, 소포제, 레벨링제, 중합 금지제 등의 첨가제를 함유해도 된다.

[0129] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제를 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 호모 디스퍼, 호모 믹서, 만능 믹서, 플래너터리 믹서, 니더, 3본롤 등의 혼합기를 사용하여, 경화성 수지와, 중합 개시제 및/또는 열 경화제와, 필요에 따라 첨가하는 실란 커플링제 등의 첨가제를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0130] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 경화물의 유리 전이 온도의 바람직한 상한이 100 ℃ 이다. 상기 유리 전이 온도가 100 ℃ 이하인 것에 의해, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 보다 접착성이 우수한 것이 된다. 상기 유리 전이 온도의 보다 바람직한 상한은 80 ℃, 더욱 바람직한 상한은 60 ℃ 이다.

[0131] 또, 투습 방지성 등의 관점에서, 상기 경화물의 유리 전이 온도의 바람직한 하한은 40 ℃, 보다 바람직한 하한은 46 ℃ 이다.

[0132] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「유리 전이 온도」는, 동적 점탄성 측정에 의해 얻어지는 손실 정접 (tanδ) 의 극대 중, 마이크로 브라운 운동에서 기인되는 극대가 나타나는 온도를 의미한다. 상기 유리 전이 온도는, 점탄성 측정 장치 등을 사용한 종래 공지된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0133] 또, 상기 유리 전이 온도를 측정하는 경화물로는, 상기 저장 탄성률을 측정하는 경화물과 동일하게 하여 시일제를 경화시킨 것이 사용된다.

[0134] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제에, 도전성 미립자를 배합함으로써, 상하 도통 재료를 제조할 수 있다. 이와 같은 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제와 도전성 미립자를 함유하는 상하 도통 재료도 또한, 본 발명의 하나이다.

[0135] 상기 도전성 미립자로는, 금속 볼, 수지 미립자의 표면에 도전 금속층을 형성한 것 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 수지 미립자의 표면에 도전 금속층을 형성한 것은, 수지 미립자의 우수한 탄성에 의해, 투명 기판 등을 손상시키지 않고 도전 접속이 가능하므로 바람직하다.

[0136] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제 또는 본 발명의 상하 도통 재료를 사용하여 이루어지는 액정 표시 소자도 또한, 본 발명의 하나이다.

[0137] 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 액정 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0138] 액정 적하 공법에 의해 본 발명의 액정 표시 소자를 제조하는 방법으로는, 구체적으로는 예를 들어, 기판에 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제 등을 스크린 인쇄, 디스펜서 도포 등에 의해 장방 형상의 시일 패턴을 형성하는 공정, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제 등이 미경화 상태로 액정의 미소 방울을 투명 기판의 프레임내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른 기판을 겹치는 공정, 및 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제 등의 시일 패턴 부분에 자외선 등의 광을 조사하여 시일제를 임시 경화시키는 공정, 및 임시 경화시킨 시일제를 가열하여 본 경화시키는 공정을 갖는 방법 등을 들 수 있다.

[0139] 상기 기판으로는, 플렉시블 기판이 바람직하다.

[0140] 상기 플렉시블 기판으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰 등을 사용한 플라스틱제 기판을 들 수 있다. 또, 본 발명의 액정 표시 소자용 시일제는, 통상적인 유리 기판을 접착할 때에 사용되어도 된다.

[0141] 상기 기판에는, 통상, 산화인듐 등으로 이루어지는 투명 전극, 폴리이미드 등으로 이루어지는 배향막, 무기질

이온 차폐막 등이 형성된다.

발명의 효과

[0142] 본 발명에 의하면, 접착성 및 투습 방지성이 우수한 액정 표시 소자용 시일제를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 이루어지는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0143] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.

[0144] (실시예 1)

[0145] 중합성 화합물 (a) 로서 카프로락톤 변성 비스페놀 A 형 에폭시아크릴레이트 (다이셀·올넥스사 제조, 「EBECRYL3708」) 75 중량부, 중합성 화합물 (b) 로서 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 (쿄에이샤 화학사 제조, 「에폭시에스테르 M-600A」) 10 중량부, 중합성 화합물 (c) 로서 부분 아크릴 변성 비스페놀 E 형 에폭시 수지 (다이셀·올넥스사 제조, 「KRM8287」) 15 중량부, 광 라디칼 중합 개시제로서 1-(4-(페닐티오)페닐)-1,2-옥탄디온-2-(O-벤조일옥심) (BASF 사 제조, 「IRGACURE OXE01」) 1 중량부, 열 경화제로서 말론산디하이드라지드 (오오츠카 화학사 제조, 「MDH」) 1 중량부, 충전제로서 실리카 (아드마텍스사 제조, 「아드마파인 SO-C2」) 50 중량부, 실란 커플링제로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (신에츠 화학 공업사 제조, 「KBM-403」) 1 중량부, 및 응력 완화제로서 코어 쉘 아크릴레이트 공중합체 미립자 (제온 화성사 제조, 「F351」) 10 중량부를, 유성식 교반기 (싱키사 제조, 「아와토리 렌타로」) 를 사용하여 혼합한 후, 추가로 3본롤을 사용하여 혼합함으로써, 액정 표시 소자용 시일제를 조제하였다.

[0146] 얻어진 액정 표시 소자용 시일제에 대해, 메탈할라이드 램프를 사용하여 100 mW/㎠ 의 자외선 (파장 365 ㎚) 을 30 초 조사한 후, 120 ℃ 에서 1 시간 가열하여 경화시킨 경화물에 대해, 동적 점탄성 측정 장치 (IT 계측 제어사 제조, 「DVA-200」) 를 사용하여, 25 ℃ 에 있어서, 시험편 폭 5 ㎜, 두께 0.35 ㎜, 그립 폭 25 ㎜, 승온 속도 10 ℃/분 주파수 10 HZ 의 조건에서 측정된 저장 탄성률은 1.0 GPa 이고, 동일한 조건에서 60 ℃ 에 있어서 측정된 저장 탄성률은 0.04 GPa 였다.

[0147] (실시예 2 ~ 10, 및 비교예 1, 2)

[0148] 표 1 에 기재된 배합비의 각 재료를, 실시예 1 과 동일하게 하여 교반 혼합함으로써, 실시예 2 ~ 10, 및 비교예 1, 2 의 액정 표시 소자용 시일제를 조제하였다.

[0149] 얻어진 각 액정 표시 소자용 시일제에 대해 실시예 1 과 동일하게 하여 경화물을 제조하고, 얻어진 각 경화물에 대해, 실시예 1 과 동일하게 하여 측정한 25 ℃ 및 60 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률을 표 1 에 나타냈다.

[0150] <평가>

[0151] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 시일제에 대해 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타냈다.

[0152] (유리 전이 온도)

[0153] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 시일제에 메탈할라이드 램프를 사용하여 100 mW/㎠ 의 자외선 (파장 365 ㎚) 을 30 초 조사한 후, 120 ℃ 에서 1 시간 가열하여 두께 300 ㎛ 의 필름을 제조하고, 시험편으로 하였다. 얻어진 시험편에 대해, 동적 점탄성 측정 장치 (IT 계측 제어사 제조, 「DVA-200」) 를 사용하여, -80 ℃ ~ 200 ℃, 10 Hz 에 있어서 동적 점탄성을 측정하고, 손실 정접 (tanδ) 의 극대값의 온도를 유리 전이 온도로서 구하였다.

[0154] (접착성)

[0155] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 시일제를 극미량, 20 ㎜ × 50 ㎜ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름 (린텍사 제조, 「PET5011」) 의 중앙부에 취하고, 그 위에 동일한 크기의 PET5011 을 겹쳐 액정 표시 소자용 시일제를 펴서 넓혔다. 그 상태에서 메탈할라이드 램프를 사용하여 100 mW/㎠ 의 자외선 (파장 365 ㎚) 을 30 초 조사한 후, 120 ℃ 에서 1 시간 가열하여 접착 시험편을 제조하였다. 얻어진 접착 시험편의 접착 강도를, EZgraph (시마즈 제작소사 제조) 를 사용하여 측정하였다. 또, PET5011 대신에 유리

기판을 사용하고, 동일하게 하여 접착 시험편을 제조하고, 접착 강도를 측정하였다.

[0156] 접착 강도가 1 N/㎝ 이상이었던 것을 「○」, 접착 강도가 0.5 N/㎝ 이상 1 N/㎝ 미만이었던 것을 「△」, 접착 강도가 0.5 N/㎝ 미만이었던 것을 「×」로 하여 PET 필름에 대한 접착성을 평가하였다.

[0157] (투습 방지성)

[0158] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 시일제를, 평활한 이형 필름상으로 코터로 두께 200 ~ 300 ㎛ 로 도공하고, 메탈할라이드 램프를 사용하여 100 ㎽/㎠ 의 자외선 (파장 365 ㎚) 을 30 초 조사한 후, 120 ℃ 에서 1 시간 가열함으로써 투습도 측정용 경화 필름을 얻었다. JIS Z 0208 의 방습 포장 재료의 투습도 시험 방법 (컵법) 에 준한 방법으로 투습도 시험용 컵을 제조하고, 얻어진 투습도 측정용 경화 필름을 장착하고, 온도 60 ℃ 습도 90 % RH 의 항온 항습 오븐에 투입하여 투습도를 측정하였다. 얻어진 투습도의 값이 70 g/㎡·24 hr 미만이었던 경우를 「○」, 70 g/㎡·24 hr 이상 100 g/㎡·24 hr 미만이었던 경우를 「△」, 100 g/㎡·24 hr 이상이었던 경우를 「×」로 하여 투습 방지성을 평가하였다.

[0159] (저액정 오염성)

[0160] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 시일제 100 중량부에 스페이서 미립자 (세키스이 화학 공업사 제조, 「마이크로펄 SI-H050」) 1 중량부를 분산시키고, 2 장의 러빙이 끝난 배향막 및 투명 전극이 부착된 기판 (길이 75 ㎜, 폭 75 ㎜, 두께 0.7 ㎜) 의 일방에, 표시부가 45 ㎜ × 55 ㎜ 가 되도록 시일제의 선폭 1 ㎜ 로 디스펜서 도포하였다.

[0161] 계속해서 액정 (칫소사 제조, 「JC-5004LA」) 의 미소 방울을 투명 전극이 부착된 기판의 시일제의 프레임내 전체면에 적하 도포하고, 바로 다른 일방의 투명 전극이 부착된 컬러 필터 기판을 첩합하고, 시일제 부분에 메탈할라이드 램프를 사용하여 100 ㎽/㎠ 의 자외선 (파장 365 ㎚) 을 30 초 조사한 후, 120 ℃ 에서 1 시간 가열하여 액정 표시 소자를 얻었다.

[0162] 얻어진 액정 표시 소자에 대해, 100 시간 동작 시험을 실시한 후, 80 ℃ 에서 1000 시간 전압 인가 상태로 한 후의 시일제 부근의 액정 배향 혼란을 육안으로 확인하였다.

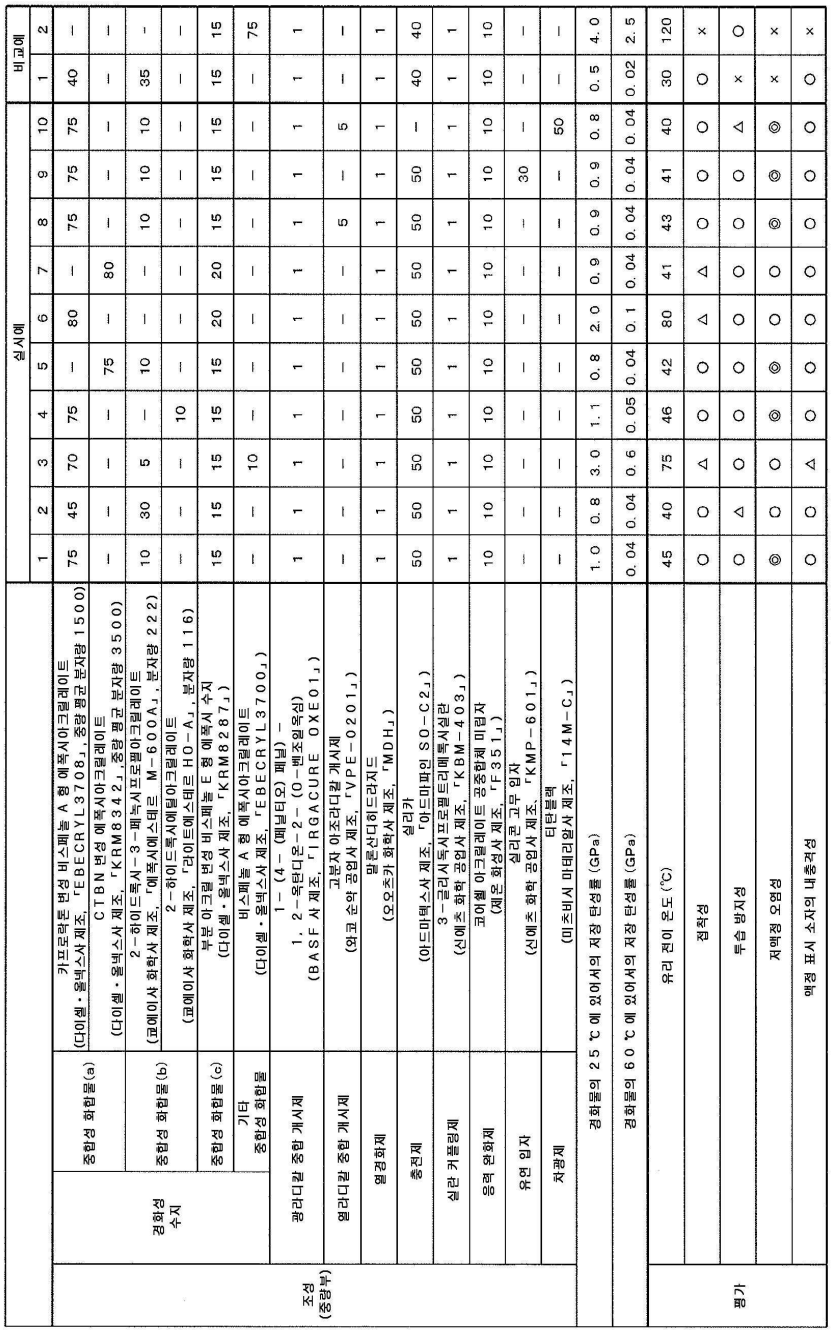
[0163] 배향 혼란은 표시부의 색 불균일에 의해 판단하고 있고, 색 불균일의 정도에 따라, 색 불균일이 전혀 없었던 경우를 「◎」, 색 불균일이 미약하게 있었던 경우를 「○」, 색 불균일이 조금 있었던 경우를 「△」, 색 불균일이 상당히 있었던 경우를 「×」로 하여 저액정 오염성을 평가하였다.

[0164] 또한, 평가가 「◎」, 「○」인 액정 표시 소자는, 실용에 전혀 문제가 없는 레벨이고, 「△」는 액정 표시 소자의 표시 설계에 의해 문제가 될 가능성이 있는 레벨이며, 「×」는 실용에 견디지 못하는 레벨이다.

[0165] (액정 표시 소자의 내충격성)

[0166] 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 액정 표시 소자용 시일제에 대해, 상기 「(저액정 오염성)」과 동일하게 하여 액정 표시 소자를 각각 10 장 (10 셀) 씩 제조하고, 각 액정 표시 소자를 2 m 의 높이로부터 낙하시키는 낙하 시험을 실시하였다. 낙하 시험 후, 모든 셀에 박리나 균열에 의한 액정 누설이 없었던 경우를 「○」, 1 셀 이상 5 셀 미만의 액정 표시 소자에 액정 누설이 있었던 경우를 「△」, 5 셀 이상의 액정 표시 소자에 액정 누설이 있었던 경우를 「×」로 하여 액정 표시 소자의 내충격성을 평가하였다.

표 1



				실시예										비교예	
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
조성(중량부)	경화성 수지	중합성 화합물(a)	카프로락톤 변성 비스페놀 A 형 에폭시아크릴레이트 (다이셀·올넥스사 제조, 「EBECRYL3708」, 중량평균분자량 1500)	75	45	70	75	—	80	—	75	75	75	40	—
			CTBN 변성 에폭시아크릴레이트 (다이셀·올넥스사 제조, 「KRM8342」, 중량 평균 분자량 3500)	—	—	—	—	75	—	80	—	—	—	—	—
		중합성 화합물(b)	2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 (쿄에이사 화학사 제조, 「에폭시에스테르 M-600A」, 분자량 222)	10	30	5	—	10	—	—	10	10	10	35	—
			2-하이드록시에틸아크릴레이트 (쿄에이사 화학사 제조, 「라이트에스테르 HO-A」, 분자량 116)	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
		중합성 화합물(c)	부분 아크릴 변성 비스페놀 E 형 에폭시 수지 (다이셀·올넥스사 제조, 「KRM8287」)	15	15	15	15	15	20	20	15	15	15	15	15
		기타 중합성 화합물	비스페놀 A 형 에폭시아크릴레이트 (다이셀·올넥스사 제조, 「EBECRYL3700」)	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	75
	광라디칼 중합 개시제		1-(4-(메닐티오) 페닐)-2-옥타디온-2-(O-벤조일옥심) (BASF 사 제조, 「IRGACURE OXE01」)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	열라디칼 중합 개시제		고분자 아조라디칼 개시제 (와코 순약 공업사 제조, 「VPE-0201」)	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5	—	—
	열경화제		말론산디하드라지드 (오오츠카 화학사 제조, 「MDH」)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	충전제		실리카 (아드마텍스사 제조, 「아드마파인 SO-C2」)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	—	40	40
	실란 커플링제		3-글리시독시프로필트리메톡시실란 (신에츠 화학 공업사 제조, 「KBM-403」)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	응력 완화제		코어쉘 아크릴레이트 공중합체 미립자 (쿄운 화성사 제조, 「F351」)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	유연 입자		실리콘 고무 입자 (신에츠 화학 공업사 제조 「KMP-601」)	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
	차광제		더블블랙 (미츠비시 머티리얼사 제조, 「14M-C」)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
경화물의 25℃에 있어서의 저장 탄성률 (GPa)				1.0	0.8	3.0	1.1	0.8	2.0	0.9	0.9	0.9	0.8	0.5	4.0
경화물의 60℃에 있어서의 저장 탄성률 (GPa)				0.04	0.04	0.6	0.05	0.04	0.1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	2.5
평가	유리 전이 온도 (℃)			45	40	75	46	42	80	41	43	41	40	30	120
	접착성			○	○	△	○	○	△	△	○	○	○	○	×
	투습 방지성			○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○
	저백점 오염성			◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×	×
	액정 표시 소자의 내충격성			○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0167]

[0168] 산업상 이용가능성

[0169] 본 발명에 의하면, 접착성 및 투습 방지성이 우수한 액정 표시 소자용 시일제를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 액정 표시 소자용 시일제를 사용하여 이루어지는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.