



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월12일
(11) 등록번호 10-1777900
(24) 등록일자 2017년09월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1339 (2006.01) G02F 1/1345 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7020017
(22) 출원일자(국제) 2012년04월04일
심사청구일자 2017년02월20일
(85) 번역문제출일자 2013년07월26일
(65) 공개번호 10-2014-0004155
(43) 공개일자 2014년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/059163
(87) 국제공개번호 WO 2012/137807
국제공개일자 2012년10월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-086380 2011년04월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010122612 A*
JP2009192560 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2쵸메 4-4
(72) 발명자
니시데 가츠노리
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 하쿠야마 2-1
세키스이가가쿠 고교가부시킴이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김민수

(54) 발명의 명칭 액정 적하 공법용 시일제, 상하 도통 재료, 및 액정 표시 소자

(57) 요약

본 발명은, 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 있어서, 소수성이 부여된 배향막 상에 도포된 경우라도 접착성을 저해하지 않고, 패널 표시부에 휘점 불균일이 발생하지 않는 액정 적하 공법용 시일제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 그 액정 적하 공법용 시일제를 사용하여 제조되는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 경화성 수지와, 무기 충전제와, 중합 개시제 및/또는 열경화제를 함유하는 액정 적하 공법용 시일제로서, 상기 무기 충전제는 소수성 표면 처리가 되어 있고, M 값이 20 이상이며, 평균 입자경이 0.3 ~ 1.5 μm 인 액정 적하 공법용 시일제이다.

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 수지와, 무기 충전제와, 중합 개시제 및/또는 열경화제를 함유하는 액정 적하 공법용 시일제로서,
상기 무기 충전제는 소수성 표면 처리가 되어 있고, M 값이 20 이상이며, 평균 입자경이 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 이고,
상기 경화성 수지 100 중량부에 대해 상기 무기 충전제를 5 ~ 40 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 적하 공법용 시일제.

청구항 2

제 1 항에 기재된 액정 적하 공법용 시일제와 도전성 미립자를 함유하는 것을 특징으로 하는 상하 도통 재료.

청구항 3

제 1 항에 기재된 액정 적하 공법용 시일제 또는 제 2 항에 기재된 상하 도통 재료를 사용하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 있어서, 소수성이 부여된 배향막 상에 도포된 경우라도 접착성을 저해하지 않고, 패널 표시부에 휘점 불균일이 발생하지 않는 액정 적하 공법용 시일제에 관한 것이다.
또, 본 발명은, 그 액정 적하 공법용 시일제를 사용하여 제조되는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 액정 표시 셀 등의 액정 표시 소자의 제조 방법은, 텍트 타임 단축, 사용 액정량의 최적화라는 관점에서, 종래의 진공 주입 방식으로부터, 예를 들어 특허문헌 1 에 개시되어 있는 바와 같은 광경화성 수지, 광중합 개시제, 열경화성 수지, 및 열경화제를 함유하는 광, 열 병용 경화형의 시일제를 사용한 적하 공법이라 불리는 액정 적하 방식으로 변하고 있다.
- [0003] 적하 공법에서는, 먼저, 2 매의 전극이 부착된 투명 기관의 일방에 익스펜스에 의해 장방향상의 시일 패턴을 형성한다. 이어서, 시일제가 미경화된 상태로 액정의 미소 방울을 투명 기관의 프레임 내 전체면에 적하하고, 곧바로 타방의 투명 기관을 중첩시켜, 시일부에 자외선 등의 광을 조사하여 가경화를 실시한다. 그 후, 액정 어닐시에 가열하여 본 경화를 실시하고, 액정 표시 소자를 제작한다. 기관의 첩합(貼合)을 감압하에서 실시하도록 하면, 매우 높은 효율로 액정 표시 소자를 제조할 수 있어, 현재 이 적하 공법이 액정 표시 소자의 제조 방법의 주류가 되고 있다.
- [0004] 그런데, 휴대 전화, 휴대 게임기 등, 각종 액정 패널이 부착된 모바일 기기가 보급되고 있는 현대에 있어서, 액정 단말의 소형화는 가장 요구되고 있는 과제이다. 액정 단말의 소형화 수법으로서 액정 패널의 협액자화에 의해 케이싱의 크기를 작게 하는 설계가 실시되고 있다. 예를 들어, 시일제의 도포 위치를 블랙 매트릭스하에 배치함으로써 액정 패널의 액자 폭을 작게 하는 설계(협액자 설계)가 실시되고 있다.
- [0005] 액정 패널의 화소 표시부에는 액정 분자를 배향 제어하기 위해서 배향막이 형성되어 있다. 상기 협액자 설계에 있어서는, 배향막이 형성된 화소 표시부와 시일 라인이 매우 근접하여, 시일 라인이 배향막 상에 위치하도록 되어 왔다. 통상적으로, 액정으로의 용출을 억제하고 액정 오염을 저감하는 관점에서, 시일제에는 친수성인 것이 사용되고 있으며, 한편, 배향막에는 소수성이 부여되어 있다. 그 때문에, 소수성이 부여된 배향막 상에 친수성의 시일제를 도포하여 시일 라인을 형성하면, 도포된 시일제가 배향막 상에서 튀어, 시일제와 액정의 계면이 확대되도록 시일 라인에 변형이 생기는 경우가 있다. 또, 배향막과 시일제의 계면 친화성이 낮기 때문에, 접착력이 불충분해지는 경우가 있다. 또한, 시일제가 배향막 상에 도포되면, 패널 표시부에 휘점 불균일이라 불리는 특수한 표시 불량 발생하는 경우가 있다. 여기서, 휘점 불균일이란, 패널 표시시

(백라이트를 점등하여 표시할 때), 패널 상에서 백라이트 광이 점상으로 누설되어 보이는 휘점이 다수 발생하여, 육안에 있어서 표시가 얼어져 불균일이 인식되는 현상을 말한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-133794호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 있어서, 소수성이 부여된 배향막 상에 도포된 경우라도 접착성을 저해하지 않고, 패널 표시부에 휘점 불균일이 발생하지 않는 액정 적하 공법용 시일제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은, 그 액정 적하 공법용 시일제를 사용하여 제조되는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 경화성 수지와, 무기 충전제와, 중합 개시제 및/또는 열경화제를 함유하는 액정 적하 공법용 시일제로서, 상기 무기 충전제는 소수성 표면 처리가 되어 있고, M 값이 20 이상이고, 평균 입자경이 0.3 ~ 1.5 μm 인 액정 적하 공법용 시일제이다. 이하에 본 발명을 상세히 서술한다.

[0009] 액정 표시 소자에 사용되는 시일제로는, 통상적으로, 특허문헌 1에 개시되어 있는 바와 같이, 점도 향상, 응력 분산 효과에 의한 접착성의 개선, 투습을 억제하여 고온 고습시의 신뢰성을 향상시키는 효과, 선팅창물의 개선 등을 목적으로 하여 무기 충전제가 배합된다.

[0010] 본 발명자는, 패널 표시부에 발생하는 휘점 불균일의 원인이 시일제로부터 액정 중에 확산된 무기 충전제에 의한 것임을 알아냈다. 즉, 배향막 상에 시일 라인이 형성되는 협액자 설계에서는, 시일제와 액정의 접촉 계면이 확대함으로써 무기 충전제가 액정 중에 확산되기 쉬워져, 액정 중에 퍼진 무기 충전제가 주위의 액정의 배향을 흐트려 광 누설을 일으킨다.

[0011] 그래서 본 발명자는, 평균 입자경이 특정 범위 내인 무기 충전제에 있어서, M 값이 20 이상이 되도록 그 무기 충전제에 소수성 표면 처리를 실시함으로써, 무기 충전제의 액정으로의 확산을 억제하여 휘점 불균일이 개선되는 것을 알아냈다. 또한, 무기 충전제의 M 값을 20 이상으로 하는 표면 처리에 의해, 배향막에 대한 시일제의 접착성을 향상시킬 수도 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0012] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는 무기 충전제를 함유한다.

[0013] 상기 무기 충전제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 탭크, 석면, 실리카, 규조토, 스멕타이트, 벤토나이트, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미늄, 몬토릴로나이트, 산화아연, 산화철, 산화마그네슘, 산화주석, 산화티탄, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 유리 비즈, 질화규소, 황산바륨, 석고, 규산칼슘, 견운모, 활성 백토, 질화알루미늄 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 실리카, 탭크가 바람직하다.

[0014] 상기 실리카 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 토소 실리카사 제조의 NIPSIL, 아드마텍스사 제조의 아드마파인, 닛폰 촉매사 제조의 시호스타, 신에츠 화학 공업사 제조의 X24 시리즈, 덴키 화학 공업사 제조의 구상 실리카, 시마 전자사 제조의 기능성 구상 실리카, 후소 화학 공업사 제조의 미분 구상 실리카, 토아 합성사 제조의 기능성 구상 실리카 등을 들 수 있다.

[0015] 상기 탭크 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어 닛폰 탭크사 제조의 SG2000, NANO ACE 시리즈 등을 들 수 있다.

[0016] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제에 있어서, 상기 무기 충전제는 소수성 표면 처리가 되어 있고, M 값이 20 이상이다. 상기 무기 충전제의 M 값이 20 미만이면, 얻어지는 액정 표시 소자의 패널 표시부에 휘점 불균일이 발생하기 쉬워지거나, 시일제의 도포면에 배향막이 존재하는 경우에 배향막에 대해 충분한 접착성이 얻어지지 않게 되거나 한다. 상기 무기 충전제의 M 값의 바람직한 하한은 22, 보다 바람직한 하한은 23 이다.

- [0017] 상기 무기 충전제의 M 값의 상한은 특별히 한정되지 않고, 이론적으로는 99.9 이지만, 바람직한 상한은 70, 보다 바람직한 상한은 50, 더욱 바람직한 상한은 35 이다. 상기 무기 충전제의 M 값이 50 을 초과하면, 무기 충전제를 배합한 시일제의 점도나 텍소트로픽 인덱스가 높아져 도포가 곤란해지는 경우가 있고, 상기 무기 충전제의 M 값이 70 을 초과하면, 표면 처리시에 무기 충전제의 응집이 발생하는 경우가 있다.
- [0018] 또한, 상기 M 값은 입자 분체 표면의 소수성을 표현하는 값이며, 물과 메탄올의 혼합액의 혼합 비율을 변화시켰을 때 (메탄올 비율을 늘려 갔을 때) 에, 입자 분체가 혼합액에 젖기 시작할 때의 메탄올의 체적 백분율의 값이다. 구체적으로는, 용량 300 ml 의 비이커 중에 50 ml 의 물을 넣고, 추가로 무기 충전제 0.2 g 을 첨가하고, 23 ℃ 의 조건하에 있어서 마그네틱 스테어로 교반하면서 뷰렛으로부터 메탄올을 무기 충전제가 현탁할 때까지 적하하여, 무기 충전제가 용액 중에 현탁된 시점을 종점으로 하고, 종점에 있어서의 비이커 중의 액체 혼합물의 메탄올의 체적 백분율의 값으로서 구할 수 있다. 측정값은 무기 충전제의 양이나 온도에 따라 바뀌기 때문에, 본 발명에 있어서는 상기 측정 조건하에서의 값을 상기 M 값으로서 적용한다.
- [0019] 상기 무기 충전제를 화학적 또는 물리적으로 소수성 표면 처리를 실시함으로써, 그 무기 충전제가 표면에 소수성 기를 갖는 것이 된다.
- [0020] 상기 무기 충전제의 M 값이 20 이상이 되도록 하기 위해, 상기 소수성 표면 처리에 의해 무기 충전제의 표면에 처리하는 관능기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 라우릴기, 스테아릴기 등의 탄소수가 1 ~ 20 인 알킬기나, 글리시딜기, 3,4-에폭시시클로헥실기 등의 에폭시기나, 1 급, 2 급, 또는, 3 급의 아미노기나, 알콕실기, 비닐기, 아크릴로일기, 메타아크릴로일기, 술폰아이드기, 메르캅토기, 이소시아네이트기, 우레이드기, 피리딜기, 스티릴기, 에테르 결합, 에스테르 결합, 티올기 등을 포함하는 관능기 등을 들 수 있다.
- [0021] 상기 무기 충전제의 M 값을 20 이상으로 하는 방법으로는, 구체적으로는 예를 들어, 무기 충전제와, 유기 화합물 또는 소수성 무기물의 미분체를 물리적으로 접촉시킴으로써, 무기 충전제의 표면에 유기 화합물 또는 소수성 무기물을 물리적으로 흡착시키는 방법이나, 무기 충전제 표면 부근에 중합 반응을 일으켜 무기 충전제 표면에 고분자체가 퇴적된 피복층을 형성하는 방법이나, 무기 충전제의 표면에 유기 화합물을 화학 결합시키는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 무기 충전제의 표면에 유기 화합물을 화학 결합시키는 방법이 바람직하다.
- [0022] 무기 충전제의 표면에 유기 화합물을 화학 결합시키는 방법으로는, 예를 들어, 무기 충전제의 표면을 기점으로 하여 중합 반응을 일으켜 고분자 피복층을 형성하는 방법이나, 관능기를 갖는 화합물을 사용하여 무기 충전제의 표면에 존재하는 수산기 등의 관능기와 화학 결합시키는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 관능기를 갖는 화합물을 사용하여 무기 충전제의 표면에 존재하는 수산기 등의 관능기와 화학 결합시키는 방법이 바람직하다.
- [0023] 상기 무기 충전제의 표면에 존재하는 수산기 등의 관능기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물 (이하, 소수성 표면 처리제라고도 한다) 로는, 예를 들어, 실라잔 화합물, 실록산 화합물, 각종 실란 커플링제, 각종 티탄 커플링제, 각종 알루미늄계 커플링제, 산 무수물, 고급 지방산, 이소시아네이트 화합물, 산클로라이드 화합물, 인산에스테르계 화합물, 알데히드 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알콕시실란 화합물, 클로로실란 화합물 등의 실란 커플링제나 실라잔 화합물이 바람직하다.
- [0024] 상기 실란 커플링제나 상기 실라잔 화합물에 의한 처리로는, 미처리의 무기 충전제를 분산시킨 용매 중에, 일정량의 실란 커플링제나 실라잔 화합물을 물, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류나, 아세톤이나, 아세트산에틸이나, 톨루엔 등의 유기 용제에 용해시키고, 무기 충전제의 표면에 실란 커플링제나 실라잔 화합물을 반응시킨 후에 용매를 제거하는 방법이나, 실란 커플링제나 실라잔 화합물에 무기 충전제를 분산시켜 반응시키고 나서, 여분의 실란 커플링제나 실라잔 화합물을 제거 세정하는 방법이 바람직하다. 이들 방법은, 아민류, 암모니아, 아세트산, 염산 등의 촉매의 존재하에서 실시해도 된다.
- [0025] 또, 상기 실란 커플링제나 상기 실라잔 화합물에 의한 처리로는, 미처리의 무기 충전제를 믹서 내에서 교반 혼합하면서, 실란 커플링제나 실라잔 화합물을 분무하고, 일정 시간 그대로 유지하여, 미반응의 처리제를 질소 퍼지 등으로 제거하는 방법 (이하, 「건식법」 이라고도 한다) 도 바람직하다. 이 방법에 있어서, 실란 커플링제나 실라잔 화합물은 용매로 묽게 하여 사용해도 되고, 그대로 사용해도 된다. 이 방법은, 아민류, 암모니아, 아세트산, 염산 등의 촉매의 존재하에서 실시해도 된다.
- [0026] 상기 실란 커플링제나 상기 실라잔 화합물에 의한 처리에 있어서, 실란 커플링제나 실라잔 화합물을 용매에 희석시키는 경우의 희석 농도나, 실란 커플링제나 실라잔 화합물의 첨가량을 조정하는 것, 실란 커플링제나 실라

잔 화합물을 무기 충전제 표면과 반응시킬 때의 온도나 pH 를 조정하는 것 등에 의해, 무기 충전제의 M 값을 제어할 수 있다. 또, 실란 커플링제나 실라잔 화합물을 용매에 희석시키는 경우의 희석 농도는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 0.01 ~ 50 중량% 이며, 바람직한 하한은 0.1 중량%, 바람직한 상한은 35 중량%, 보다 바람직한 하한은 3 중량%, 보다 바람직한 상한은 15 중량% 이다.

[0027] 또, 상기 M 값은 표면 처리 전 (미처리) 의 무기 충전제의 표면의 관능기 양에 따라서도 조정할 수 있다. 이 경우, 동일 처리 조건이면 미처리의 무기 충전제의 표면의 관능기가 많은 것일수록 높은 M 값의 무기 충전제가 얻어진다.

[0028] 상기 실란 커플링제로는, 예를 들어, 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 메틸트리클로로실란, 부틸트리클로로실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란 등의 알킬기를 갖는 실란 커플링제나, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 페닐기를 갖는 실란 커플링제나, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 실란 커플링제나, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노기를 갖는 실란 커플링제나, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐트리클로로실란, 알릴트리클로로실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란 등의 비닐기를 갖는 실란 커플링제나, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 (메트)아크릴로일기를 갖는 실란 커플링제나, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술폰아이드, 3-옥타노일티오-1-프로필트리에톡시실란 등의 메르캅토 및 술폰-실란 커플링제나, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 등의 우레이도실란 커플링제나, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트실란 커플링제 등을 들 수 있다.

[0029] 상기 실라잔 화합물로는, 예를 들어, 헥사메틸디실라잔, 디메틸디실라잔 등을 들 수 있다.

[0030] 이들 실란 커플링제나 실라잔 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0031] 상기 소수성 표면 처리제로는 분자량 500 이하의 것이 바람직하다. 분자량이 500 이하인 소수성 표면 처리제의 화합물을 사용하여 표면 처리를 실시하면, 무기 충전제의 표면의 처리 상태를 균일하게 하기 쉽고, 또, 무기 충전제끼리의 응집을 비교적 억제할 수 있다. 상기 소수성 표면 처리제의 분자량은 100 ~ 300 인 것이 보다 바람직하다.

[0032] 상기 무기 충전제의 평균 입자경의 하한은 0.3 μm , 상한은 1.5 μm 이다. 상기 무기 충전제의 평균 입자경이 0.3 μm 미만이면, 얻어지는 시일제의 점도나 텍스트로픽 인덱스가 높아져 도포가 곤란해지기 때문에, 배합량이 제한되어, 소수성이 부여된 배향막과의 접착성에 충분한 효과를 발휘할 수 없기도 하고, 응력 분산 효과, 투습성의 향상이나 선팅창물의 개선 효과가 충분히 잘 얻어지지 않고, 패널의 신뢰성이 충분히 얻어지지 않거나 한다. 또, 평균 입자경이 0.3 μm 미만인 무기 충전제에 소수성 표면 처리를 실시한 경우에는, 무기 충전제의 확산이 일어나기 쉬워지기 때문에, 무기 충전제가 액정 중에 확산되어 발생하는 휘점 불균일을 충분히 억제할 수 없게 된다. 상기 무기 충전제의 평균 입자경이 1.5 μm 를 초과하면, 시일제의 도포면에 알루미늄 배선 등의 금속 배선이 존재하는 경우에, 무기 충전제가 배선을 손상시킴으로써 단선되어, 접속 불량 발생한다. 상기 무기 충전제의 평균 입자경의 바람직한 하한은 0.4 μm , 바람직한 상한은 1.4 μm , 보다 바람직한 하한은 0.6 μm , 보다 바람직한 상한은 1.0 μm 이다.

[0033] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 무기 충전제의 평균 입자경이란, 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제 중에 분산된 상태의 입자의 입도 분포에 있어서의 D50 값이며, 후술하는 입도 분포계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0034] 상기 무기 충전제의 입자경의 CV 값은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 상한은 40 % 이다. 상기 무기 충전제의 입자경의 CV 값이 40 % 를 초과하면, 얻어지는 액정 표시 소자에 갭 불량이 발생하는 경우가 있다.

[0035] 또한, 상기 무기 충전제의 평균 입자경 및 CV 값은, 무기 충전제가 분산되기 쉬운 용매 중에 무기 충전제를 분산시키고, 입도 분포계 (예를 들어, Particle Sizing Systems 사 제조) 를 사용하여 측정할 수 있다.

[0036] 상기 무기 충전제의 함유량은, 경화성 수지 100 중량부에 대해 바람직한 하한이 5 중량부, 바람직한 상한이 40 중량부이다. 상기 무기 충전제의 함유량이 5 중량부 미만이면, 충분한 응력 분산 효과나 선팅창물의 조정

효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 40 중량부를 초과하면, 얻어지는 시일제의 점도나 틱소트로픽 인덱스가 높아져 디스펜스가 곤란해지는 경우가 있다. 상기 무기 충전제의 배합량의 보다 바람직한 하한은 10 중량부, 보다 바람직한 상한은 30 중량부이다.

[0037] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 점도를 미세 조정하는 등의 목적을 위해서, 상기 소수성 표면 처리가 되어 있고, M 값이 20 이상인 무기 충전제 이외의 그 밖의 무기 충전제 및/또는 유기 충전제를 배합해도 된다.

[0038] 상기 유기 충전제로는, 예를 들어, 폴리에스테르 미립자, 폴리우레탄 미립자, 비닐 중합체 미립자, (메트)아크릴 중합체 미립자 등이나 코어 쉘 입자 등을 들 수 있다.

[0039] 상기 유기 충전제의 함유량은, 경화성 수지 100 중량부에 대해 바람직한 하한이 5 중량부, 바람직한 상한이 30 중량부이다. 상기 유기 충전제의 함유량이 5 중량부 미만이면, 충분한 응력 분산 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 상기 유기 충전제의 함유량이 30 중량부를 초과하면, 얻어지는 시일제의 점도가 높아져 도포가 곤란해지는 경우가 있다. 상기 유기 충전제의 함유량의 보다 바람직한 상한은 20 중량부이다.

[0040] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는 경화성 수지를 함유한다.

[0041] 상기 경화성 수지는, 불포화 이중 결합을 갖는 수지와, 에폭시기를 갖는 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 불포화 이중 결합을 갖는 수지로는, (메트)아크릴로일기를 갖는 수지, 알릴기를 갖는 수지, 비닐기를 갖는 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지가 바람직하게 사용된다.

[0042] 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, (메트)아크릴산에 수산기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 에스테르 화합물, (메트)아크릴산과 에폭시 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지, 이소시아네이트에 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0043] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 (메트)아크릴로일기란, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기를 의미하고, 상기 (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미하며, 상기 (메트)아크릴이란, 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다. 또, 본 명세서에 있어서 상기 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지란, 에폭시 수지 중의 모든 에폭시기를 (메트)아크릴산과 반응시킨 화합물을 나타낸다.

[0044] 상기 (메트)아크릴산에 수산기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 에스테르 화합물은 특별히 한정되지 않고, 단관능의 것으로는, 예를 들어, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 에틸카르비톨(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로헨틸(메트)아크릴레이트, 이미드(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, 이소노닐(메트)아크릴레이트, 이소미리스틸(메트)아크릴레이트, 2-부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 비스클로펜테닐(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸2-하이드록시프로필프탈레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸포스페이트 등을 들 수 있다.

[0045] 또, 상기 에스테르 화합물 중, 2 관능의 것으로는, 예를 들어, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가

비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 비스페놀 F 디(메트)아크릴레이트, 디메틸올디시클로펜타디에닐디(메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 이소시아누르산디(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필(메트)아크릴레이트, 카보네이트디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에테르디올디(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르디올디(메트)아크릴레이트, 폴리카프로락톤디올디(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔디올디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0046] 또, 상기 에스테르 화합물 중, 3 관능 이상의 것으로는, 예를 들어, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 부가 이소시아누르산트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 부가 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 트리스(메트)아크릴로일에틸포스페이트 등을 들 수 있다.

[0047] 상기 (메트)아크릴산과 에폭시 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지로는, 예를 들어, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 통상적인 방법에 따라 염기성 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어지는 것 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지를 합성하기 위한 원료가 되는 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 2,2'-디알릴비스페놀 A 형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀형 에폭시 수지, 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 술파이드형 에폭시 수지, 디페닐에테르형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔노볼락형 에폭시 수지, 비페닐노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌페놀노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 알킬폴리올형 에폭시 수지, 고무 변성형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르 화합물, 비스페놀 A 형 에피술파이드 수지 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 비스페놀 A 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피코트 828EL, 에피코트 1004 (모두 미즈비시 화학사 제조), 에피클론 850-S (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0050] 상기 비스페놀 F 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피코트 806, 에피코트 4004 (모두 미즈비시 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 비스페놀 S 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 EXA1514 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 2,2'-디알릴비스페놀 A 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, RE-810NM (닛폰 화약사 제조) 등을 들 수 있다.

[0053] 상기 수첨 비스페놀형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 EXA7015 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0054] 상기 프로필렌옥사이드 부가 비스페놀 A 형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EP-4000S (ADEKA 사 제조) 등을 들 수 있다.

[0055] 상기 레조르시놀형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EX-201 (나가세 켐텍스사 제조) 등을 들 수 있다.

[0056] 상기 비페닐형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피코트 YX-4000H (미즈비시 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0057] 상기 술파이드형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YSLV-50TE (신닛테츠 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0058] 상기 디페닐에테르형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YSLV-80DE (신닛테츠 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0059] 상기 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EP-4088S (ADEKA 사 제조) 등을

들 수 있다.

- [0060] 상기 나프탈렌형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 HP4032, 에피클론 EXA-4700 (모두 DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 페놀노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 N-770 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 오르토크레졸노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 N-670-EXP-S (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 디시클로펜타디엔노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피클론 HP7200 (DIC 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 비페닐노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, NC-3000P (닛폰 화약사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 나프탈렌 페놀노볼락형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, ESN-165S (신닛테츠 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0066] 상기 글리시딜아민형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피코트 630 (미즈비시 화학사 제조), 에피클론 430 (DIC 사 제조), TETRAD-X (미즈비시 가스 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 알킬폴리올형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, ZX-1542 (신닛테츠 화학사 제조), 에피클론 726 (DIC 사 제조), 에포라이트 80MFA (쿄에이샤 화학사 제조), 테나콜 EX-611 (나가세 캠텍스사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 고무 변성형 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YR-450, YR-207 (모두 신닛테츠 화학사 제조), 에폴리드 PB (다이셀사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 글리시딜에스테르 화합물 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 테나콜 EX-147 (나가세 캠텍스사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0070] 상기 비스페놀 A 형 에피솔파이드 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 에피코트 YL-7000 (미즈비시 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 에폭시 수지 중 그 외에 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, YDC-1312, YSLV-80XY, YSLV-90CR (모두 신닛테츠 화학사 제조), XAC4151 (아사히 화성사 제조), 에피코트 1031, 에피코트 1032 (모두 미즈비시 화학사 제조), EXA-7120 (DIC 사 제조), TEPIC (닛산 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 (메트)아크릴산과 에폭시 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지로는, 구체적으로는 예를 들어, 레조르시놀형 에폭시 수지 (나가세 캠텍스사 제조, 「EX-201」) 360 중량부, 중합 금지제로서 p-메톡시페놀 2 중량부, 반응 촉매로서 트리에틸아민 2 중량부, 및 아크릴산 210 중량부를, 공기를 보내면서 90 ℃ 에서 환류 교반하고, 5 시간 반응시킴으로써 완전 아크릴 변성 레조르시놀형 에폭시 수지를 얻을 수 있다.
- [0073] 상기 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, EBECRYL 860, EBECRYL 3200, EBECRYL 3201, EBECRYL 3412, EBECRYL 3600, EBECRYL 3700, EBECRYL 3701, EBECRYL 3702, EBECRYL 3703, EBECRYL 3800, EBECRYL 6040, EBECRYL RDX 63182 (모두 다이셀 · 사이텍사 제조), EA-1010, EA-1020, EA-5323, EA-5520, EA-CHD, EMA-1020 (모두 신나카무라 화학 공업사 제조), 에폭시에스테르 M-600A, 에폭시에스테르 40EM, 에폭시에스테르 70PA, 에폭시에스테르 200PA, 에폭시에스테르 80MFA, 에폭시에스테르 3002M, 에폭시에스테르 3002A, 에폭시에스테르 1600A, 에폭시에스테르 3000M, 에폭시에스테르 3000A, 에폭시에스테르 200EA, 에폭시에스테르 400EA (모두 쿄에이샤 화학사 제조), 테나콜 아크릴레이트 DA-141, 테나콜 아크릴레이트 DA-314, 테나콜 아크릴레이트 DA-911 (모두 나가세 캠텍스사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0074] 상기 이소시아네이트에 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트는, 예를 들어, 2 개의 이소시아네이트기를 갖는 화합물 1 당량에 대해 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체 2 당량을, 촉매량의 주석계 화합물 존재하에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0075] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이소포론디

이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트 (MDI), 수첨 MDI, 폴리메릭 MDI, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 노르보르난다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트 (XDI), 수첨 XDI, 리신다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트, 테트라메틸자일렌다이소시아네이트, 1,6,10-운데칸트리이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0076] 또, 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는 이소시아네이트는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 글리세린, 소르비톨, 트리메틸올프로판, (폴리)프로필렌글리콜, 카보네이트디올, 폴리에테르디올, 폴리에스테르디올, 폴리카프로락톤디올 등의 폴리올과 과잉된 이소시아네이트의 반응에 의해 얻어지는 사슬 연장된 이소시아네이트 화합물도 사용할 수 있다.

[0077] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트의 원료가 되는, 수산기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 시판품이나 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 등의 2 가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 3 가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 또는 디(메트)아크릴레이트, 완전 (메트)아크릴 변성 비스페놀 A 형 에폭시 수지 등의 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0078] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트는, 구체적으로는 예를 들어, 트리메틸올프로판 134 중량부, 중합 금지제로서 BHT 0.2 중량부, 반응 촉매로서 디부틸주석디라우릴레이트 0.01 중량부, 이소포론다이소시아네이트 666 중량부를 첨가하고, 60 °C 에서 환류 교반하면서 2 시간 반응시키고, 다음으로, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 51 중량부를 첨가하고, 공기를 보내면서 90 °C 에서 환류 교반하고, 2 시간 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0079] 상기 우레탄(메트)아크릴레이트 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, M-1100, M-1200, M-1210, M-1600 (모두 토아 합성사 제조), 에베크릴 230, 에베크릴 270, 에베크릴 4858, 에베크릴 8402, 에베크릴 8804, 에베크릴 8803, 에베크릴 8807, 에베크릴 9260, 에베크릴 1290, 에베크릴 5129, 에베크릴 4842, 에베크릴 210, 에베크릴 4827, 에베크릴 6700, 에베크릴 220, 에베크릴 2220 (모두 다이셀·사이텍사 제조), 아트 레진 UN-9000H, 아트 레진 UN-9000A, 아트 레진 UN-7100, 아트 레진 UN-1255, 아트 레진 UN-330, 아트 레진 UN-3320HB, 아트 레진 UN-1200 TPK, 아트 레진 SH-500B (모두 네가미 공업사 제조), U-122P, U-108A, U-340P, U-4HA, U-6HA, U-324A, U-15HA, UA-5201P, UA-W2A, U-1084A, U-6LPA, U-2HA, U-2PHA, UA-4100, UA-7100, UA-4200, UA-4400, UA-340P, U-3HA, UA-7200, U-2061BA, U-10H, U-122A, U-340A, U-108, U-6H, UA-4000 (모두 신나카무라 화학 공업사 제조), AH-600, AT-600, UA-306H, AI-600, UA-101T, UA-101I, UA-306T, UA-306I (모두 큐에이샤 화학사 제조) 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지의 50 중량% 이상은 1 분자 중에 적어도 1 개의 OH 기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지의 50 중량% 이상이 1 분자 중에 적어도 1 개의 OH 기를 갖는 화합물임으로써, 시일제의 액정으로의 용출을 억제할 수 있다.

[0081] 상기 1 분자 중에 적어도 1 개의 OH 기를 갖는 화합물로는, 합성의 용이함 등의 관점에서 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지가 특히 바람직하다.

[0082] 또, 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지는, 반응성의 높이 등의 관점에서 분자 중에 (메트)아크릴로일옥시기를 2 ~ 3 개 갖는 것이 바람직하다.

[0083] 상기 에폭시기를 갖는 수지로는, 상기 완전 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지를 합성하기 위한 원료가 되는 에폭시 수지와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0084] 또, 상기 에폭시기를 갖는 수지는, 예를 들어, 1 분자 중에 (메트)아크릴로일기와 에폭시기를 갖는 화합물이어도 된다. 이와 같은 화합물로는, 예를 들어, 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물의 일부분의 에폭시기를 (메트)아크릴산과 반응시킴으로써 얻어지는 부분 아크릴 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0085] 또한, 상기 경화성 수지는 상기 1 분자 중에 (메트)아크릴로일기와 에폭시기를 갖는 수지만을 함유하는 것이어도 된다.

[0086] 상기 부분 아크릴 변성 에폭시 수지는, 예를 들어, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 통상적인 방법에 따라 염기

성 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어진다. 구체적으로는 예를 들어, 페놀노볼락형 에폭시 수지 N-770 (DIC 사 제조) 190 g 을 톨루엔 500 ml 에 용해시키고, 이 용액에 트리페닐포스핀 0.1 g 을 첨가하여, 균일한 용액으로 하고, 이 용액에 아크릴산 35 g 을 환류 교반하에서 2 시간 적하한 후, 추가로 환류 교반을 6 시간 실시하고, 다음으로, 톨루엔을 제거함으로써 50 몰% 의 에폭시기가 아크릴산과 반응한 부분 아크릴 변성 페놀노볼락형 에폭시 수지를 얻을 수 있다 (이 경우, 50 % 부분 아크릴화되어 있다).

- [0087] 상기 부분 아크릴 변성 에폭시 수지 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, UVACURE 1561 (다이셀·사이텍사 제조) 를 들 수 있다.
- [0088] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는, 경화성 수지의 (메트)아크릴로일기와 에폭시기의 비가 물비로 50 : 50 ~ 95 : 5 가 되도록 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지와 상기 에폭시기를 갖는 수지를 배합하는 것이 바람직하다.
- [0089] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는 중합 개시제 및/또는 열경화제를 함유한다.
- [0090] 상기 중합 개시제로는, 예를 들어, 광 라디칼 중합 개시제, 열 라디칼 중합 개시제, 광 카티온 중합 개시제 등을 들 수 있다.
- [0091] 상기 경화성 수지가 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지를 함유하는 경우, 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는 광 라디칼 중합 개시제 또는 열 라디칼 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0092] 상기 광 라디칼 중합 개시제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 벤조페논계 화합물, 아세토펜계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 티타노센계 화합물, 옥심에스테르계 화합물, 벤조인에테르계 화합물, 티오크산톤 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0093] 또, 상기 광 라디칼 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, IRGACURE 184, IRGACURE 369, IRGACURE 379, IRGACURE 651, IRGACURE 819, IRGACURE 907, IRGACURE 2959, IRGACUREOXE 01, 루시린 TPO (모두 BASF Japan 사 제조), 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르 (이상, 모두 도쿄 화학공업사 제조) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 흡수 파장역이 넓은 점에서, IRGACURE 651, IRGACURE 907, 벤조인이소프로필에테르, 및 루시린 TPO 가 바람직하다. 이들 광 라디칼 중합 개시제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0094] 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지 100 중량부에 대해 바람직한 하한이 0.1 중량부, 바람직한 상한이 10 중량부이다. 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량이 0.1 중량부 미만이면, 얻어지는 액정 적하 공법용 시일제의 광중합이 충분히 진행되지 않는 경우가 있다. 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량이 10 중량부를 초과하면, 미반응의 광 라디칼 중합 개시제가 많이 남아, 얻어지는 액정 적하 공법용 시일제의 내후성이 나빠지는 경우가 있다. 상기 광 라디칼 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.
- [0095] 상기 열 라디칼 중합 개시제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 과산화물이나 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0096] 상기 열 라디칼 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, V-30, V-501, V-601, VPE-0201 (모두 와코순약 공업사 제조), 퍼부틸 0, 퍼헥실 0, 퍼부틸 PV (모두 니치유사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0097] 상기 열 라디칼 중합 개시제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 (메트)아크릴로일기를 갖는 수지 100 중량부에 대해 바람직한 하한은 0.01 중량부, 바람직한 상한은 10 중량부이다. 상기 열 라디칼 중합 개시제의 함유량이 0.01 중량부 미만이면, 중합이 충분히 진행되지 않거나, 반응이 지나치게 늦어지거나 하는 경우가 있다. 상기 열 라디칼 중합 개시제의 함유량이 10 중량부를 초과하면, 저장 안정성이 저하되는 경우가 있다. 상기 열 라디칼 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부, 보다 바람직한 상한은 5 중량부이다.
- [0098] 상기 아조 화합물로는, 고분자 아조 개시제를 사용해도 된다. 고분자 아조 개시제란, 아조기를 갖고, 열로 (메트)아크릴기를 경화시킬 수 있는 라디칼을 생성하는 분자량이 300 이상인 화합물을 의미한다. 또한, 상기 고분자 아조 개시제는 통상적으로 광 조사에 의해서도 분해되어 라디칼을 발생하는 점에서, 광 라디칼 중합 개시제로서도 기능할 수 있다.
- [0099] 상기 고분자 아조 개시제의 수평균 분자량의 바람직한 하한은 1000, 바람직한 상한은 30만이다. 상기 고분자 아조 개시제의 수평균 분자량이 1000 미만이면, 고분자 아조 개시제가 액정에 악영향을 주는 경우가 있고,

30만을 초과하면, (메트)아크릴기를 갖는 수지로의 혼합이 곤란해지는 경우가 있다. 상기 고분자 아조 개시제의 수평균 분자량의 보다 바람직한 하한은 5000, 보다 바람직한 상한은 10만이며, 더욱 바람직한 하한은 1만, 더욱 바람직한 상한은 9만이다. 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, 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, VPE-0201, VPE-0401, VPE-0601, VPS-0501, VPS-1001 (모두 와코 순약 공업사 제조) 등을 들 수 있다.

[0100] 상기 경화성 수지가 상기 예폭시기를 갖는 수지를 함유하는 경우, 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는 광 카티온 중합 개시제 또는 열경화제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0101] 상기 광 카티온 중합 개시제는 광 조사에 의해 프로톤산 또는 루이스산을 발생하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 이온성 광 산발생형이어도 되며, 비이온성 광 산발생형이어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 방향족 디아조늄염, 방향족 할로늄염, 방향족 술포늄염 등의 오늄염류나, 철-알렌 착물, 티타노센 착물, 아릴실란올-알루미늄 착물 등의 유기 금속 착물류 등을 들 수 있다. 이들 광 카티온 중합 개시제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0102] 상기 광 카티온 중합 개시제 중 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 아데카 옵토머 SP-150, 아데카 옵토머 SP-170 (모두 ADEKA 사 제조), UVE-1014 (제네럴·일렉트릭사 제조), CD-1012 (사토머스사 제조), RD-2074 (로디아사 제조) 등을 들 수 있다.

[0103] 상기 광 카티온 중합 개시제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 예폭시기를 갖는 수지 100 중량부에 대해 바람직한 하한은 0.1 중량부, 바람직한 상한은 10 중량부이다. 상기 광 카티온 중합 개시제의 함유량이 0.1 중량부 미만이면, 광 카티온 중합성 화합물의 카티온 중합이 충분히 진행되지 않거나, 얻어지는 시일제의 경화 반응이 지나치게 늦어지거나 하는 경우가 있다. 상기 광 카티온 중합 개시제의 함유량이 10 중량부를 초과하면, 얻어지는 시일제의 경화 반응이 지나치게 빨라져, 작업성이 저하되거나, 얻어지는 시일제가 불균일한 경화물이 되거나 하는 경우가 있다. 상기 광 카티온 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.5 중량부이다.

[0104] 상기 열경화제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 유기산 하이드라이드, 이미다졸 유도체, 아민 화합물, 다가페놀계 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 상온 고형의 유기산 하이드라이드가 바람직하게 사용된다.

[0105] 상기 고형의 유기산 하이드라이드는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1,3-비스(하이드라지노카르보에틸-5-이소프로필히단토인), 세마크산디하이드라이드, 이소프탈산디하이드라이드, 아디프산디하이드라이드, 말론산디하이드라이드 등을 들 수 있고, 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어, 아미큐어 VDH, 아미큐어 UDH (모두 아지노모토 파인 테크노사 제조), SDH, IDH (모두 오츠카 화학사 제조), ADH (니혼 파인켄사 제조) 등을 들 수 있다.

[0106] 상기 열경화제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 예폭시기를 갖는 수지 100 중량부에 대해 바람직한 하한은 0.1 중량부, 바람직한 상한은 50 중량부이다. 상기 열경화제의 함유량이 0.1 중량부 미만이면, 열경화가 충분히 진행되지 않거나, 반응이 지나치게 늦어지거나 하는 경우가 있다. 상기 열경화제의 함유량이 50 중량부를 초과하면, 얻어지는 시일제의 점도가 높아져 도공이 곤란해지는 경우가 있다. 상기 열경화제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 상한은 30 중량부이다.

[0107] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는 실란 커플링제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 실란 커플링제는 주로 접착 보조제로서의 역할을 갖는다.

[0108] 상기 실란 커플링제는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 등이 바람직하게 사용된다.

[0109] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는, 또한 필요에 따라, 점도 조절을 위한 반응성 희석제, 텍소성을 조정하는 요변제, 패널 갭 조절을 위한 폴리머 비즈 등의 스페이서, 3-P-클로로페닐-1,1-디메틸우레아 등의 경화 촉진제, 소포제, 레벨링제, 중합 금지제, 기타 첨가제 등을 함유해도 된다.

[0110] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제를 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 호모 디스퍼, 호모 믹서, 만능 믹서, 플라네타륨 믹서, 니더, 3 분 롤 등의 혼합기를 이용하여, 경화성 수지와, 무기 충전제와, 중합 개시제 및/또는 열경화제와, 필요에 따라 첨가하는 실란 커플링제 등을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 이 때, 함유하는 이온성 불순물을 제거하기 위해서, 이온 흡착성 고체와 접촉시켜도 된다.

- [0111] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는, E 형 점도계를 사용하여 25 ℃ 에 있어서 1.0 rpm 의 조건으로 측정 한 점도의 바람직한 하한이 100 Pa · s, 바람직한 상한이 400 Pa · s 이다. 상기 점도가 100 Pa · s 미만이면, 액 정을 유지할 수 없게 되는 경우가 있다. 상기 점도가 400 Pa · s 를 초과하면, 도포성이 나빠지는 경우가 있 다. 상기 점도의 보다 바람직한 하한은 200 Pa · s, 보다 바람직한 상한은 350 Pa · s 이다.
- [0112] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는, 텍스트로픽 인덱스의 바람직한 상한이 1.5 이다. 본 발명의 액정 적 하 공법용 시일제의 텍스트로픽 인덱스가 1.5 를 초과하면, 도포성 등이 나빠지는 경우가 있다. 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제의 텍스트로픽 인덱스의 보다 바람직한 상한은 1.3 이다. 본 발명의 액정 적하 공 법용 시일제의 텍스트로픽 인덱스의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 실질적으로는 1.0 을 하회하는 경우는 없 다.
- [0113] 또한, 본 명세서에 있어서 상기 「텍스트로픽 인덱스」란, E 형 점도계를 사용하여 25 ℃ 에 있어서 0.5 rpm 의 조건으로 측정 한 점도를, E 형 점도계를 사용하여 25 ℃ 에 있어서 5.0 rpm 의 조건으로 측정 한 점도로 나눈 값 을 의미한다.
- [0114] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제에 도전성 미립자를 배합함으로써 상하 도통 재료를 제조할 수 있다. 이 와 같은 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제와 도전성 미립자를 함유하는 상하 도통 재료도 또한, 본 발명의 하 나이다.
- [0115] 상기 도전성 미립자는 특별히 한정되지 않고, 금속 볼, 수지 미립자의 표면에 도전 금속층을 형성한 것 등을 사 용할 수 있다. 그 중에서도, 수지 미립자의 표면에 도전 금속층을 형성한 것은, 수지 미립자의 우수한 탄성 에 의해, 기관 상의 배선 접속부 등을 손상시키지 않고 도전 접속이 가능한 점에서 바람직하다.
- [0116] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제는, 또한, 필요에 따라, 차광성 착색제, 점도 조정을 위한 반응성 희석제, 텍소성을 조정하는 요변제, 패널 갭 조정을 위한 폴리머 비즈 등의 스페이서, 경화 촉진제, 소포제, 레벨링제, 중합 금지제, 기타 첨가제 등을 함유해도 된다.
- [0117] 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제 및/또는 본 발명의 상하 도통 재료를 사용하여 이루어지는 액정 표시 소자 도 또한, 본 발명의 하나이다.
- [0118] 본 발명의 액정 표시 소자를 제조하는 방법으로는, 예를 들어, ITO 박막 등의 2 매의 전극이 부착된 투명 기관 의 일방에, 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제 등을 스크린 인쇄, 디스펜서 도포 등에 의해 장방향상의 시일 패턴을 형성하는 공정, 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제 등이 미경화 상태로 액정의 미소 방울을 투명 기관 의 프레임 내 전체면에 적하 도포하고, 곧바로 타방의 투명 기관을 중첩시키는 공정, 및 본 발명의 액정 적하 공법용 시일제 등의 시일 패턴 부분에 자외선 등의 광을 조사하여 시일제를 가경화시키는 공정, 및 가경화시킨 시일제를 가열하여 본 경화시키는 공정을 갖는 방법 등을 들 수 있다.

발명의 효과

- [0119] 본 발명에 의하면, 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 있어서, 소수성이 부여된 배향막 상에 도포된 경 우라도 접촉성을 저해하지 않고, 패널 표시부에 휘점 불균일이 발생하지 않는 액정 적하 공법용 시일제를 제공 할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 액정 적하 공법용 시일제를 사용하여 제조되는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0120] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되지 않는다.
- [0121] (실시예 1)
- [0122] (무기 충전제의 표면 처리)
- [0123] 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-30」, 평균 입자경 0.3 μm , M 값 0) 10 중량부를, 메틸 트리에톡시실란 5 중량부를 용해한 에탄올 100 중량부에 분산시켜 에탄올의 환류하에서 1 시간 반응시켜 메틸 처리 실리카 (M 값 34) 를 얻었다.
- [0124] (시일제의 조제)
- [0125] 부분 아크릴 변성 에폭시 수지 (다이셀 · 사이텍사 제조, 「EBECRYL 1561」) 20 중량부, 완전 아크릴 변성 비스

페놀 A 형 에폭시 수지 (다이셀 · 사이텍사 제조, 「EBECRYL 3700」) 40 중량부, 광 라디칼 중합 개시제 (BASF Japan 사 제조, 「IRGACURE 651」) 1 중량부를 배합하고, 80 °C 로 가열 용해시킨 후, 유성식 교반 장치를 사용하여 교반하여 혼합물을 얻었다.

[0126] 다음으로, 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 실리카 6 중량부, 열경화제로서 아디프산디하이드라지드 (니혼 과인켄사 제조, 「ADH」) 5 중량부, 및 실란 커플링제로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 1 중량부를 배합하고, 유성식 교반 장치로 교반한 후, 세라믹 3 개 롤로 분산시켜, 시일제를 얻었다.

[0127] (실시예 2)

[0128] 「(무기 충전제의 표면 처리)」에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-50」, 평균 입자경 0.5 μm , M 값 0) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 메틸 처리 실리카 (M 값 31) 를 얻었다.

[0129] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 실리카 7 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0130] (실시예 3)

[0131] 「(무기 충전제의 표면 처리)」에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-100」, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 메틸 처리 실리카 (M 값 30) 를 얻었다.

[0132] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0133] (실시예 4)

[0134] 실시예 3 에 있어서, 열경화제와 함께, 열 라디칼 중합 개시제로서 고분자 아조 화합물 (와코 순약 공업사 제조, 「VPE0201」) 5 중량부를 배합한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0135] (실시예 5)

[0136] 「(무기 충전제의 표면 처리)」에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-150」, 평균 입자경 1.5 μm , M 값 0) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 메틸 처리 실리카 (M 값 26) 를 얻었다.

[0137] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0138] (실시예 6)

[0139] 「(무기 충전제의 표면 처리)」에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-100」, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 를 사용하고, 메틸트리메톡시실란 대신에 3-아미노프로필트리메톡시실란을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 아미노 처리 실리카 (M 값 23) 를 얻었다.

[0140] 무기 충전제로서, 얻어진 아미노 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0141] (실시예 7)

[0142] 「(무기 충전제의 표면 처리)」에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-100」, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 를 사용하고, 메틸트리메톡시실란 5 중량부 대신에, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 3.5 중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 20) 를 얻었다.

[0143] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0144] (실시예 8)

[0145] 「(무기 충전제의 표면 처리)」에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-100」, 평

균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 를 사용하고, 메틸트리에톡시실란 대신에 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 25) 를 얻었다.

- [0146] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0147] (실시예 9)
- [0148] 에폭시 처리 실리카의 배합량을 2 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 8 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0149] (실시예 10)
- [0150] 에폭시 처리 실리카의 배합량을 30 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 8 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0151] (실시예 11)
- [0152] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 탭크 입자 (닛폰 탭크사 제조, 「SG-2000」, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 를 사용하고, 메틸트리에톡시실란 대신에 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 탭크 (M 값 24) 를 얻었다.
- [0153] 에폭시 처리 실리카의 배합량을 10 중량부로 바꾸고, 무기 충전제로서, 또한, 제작한 에폭시 처리 탭크를 5 중량부 배합한 것 이외에는, 실시예 8 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0154] (실시예 12)
- [0155] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 「아드마핀 S0-E3」 (아드마텍스사 제조, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 을 사용하고, 메틸트리에톡시실란 5 중량부 대신에 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 10 중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 25) 를 얻었다.
- [0156] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0157] (실시예 13)
- [0158] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량을 10 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 34) 를 얻었다.
- [0159] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0160] (실시예 14)
- [0161] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량을 30 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 57) 를 얻었다.
- [0162] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0163] (실시예 15)
- [0164] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 탭크 입자 (닛폰 탭크사 제조, 「D-600」, 평균 입자경 0.6 μm , M 값 0) 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 메틸 처리 탭크 (M 값 29) 를 얻었다.
- [0165] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 탭크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0166] (실시예 16)
- [0167] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 탭크 입자 (닛폰 탭크사 제조, 「SG-2000」, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 메틸 처리 탭크 (M 값 25) 를 얻었다.

- [0168] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 탱크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제 및 액정 표시 소자를 얻었다.
- [0169] (실시예 17)
- [0170] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 탱크 입자 (닛폰 탱크사 제조, 「SG-2000」, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 를 사용하고, 헨셀 믹서에 그 탱크 입자 100 중량부를 넣고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하면서, 물 5 중량부와 헥사메틸디실라잔 10 중량부의 혼합물을 분무하면서 교반하여 메틸 처리를 실시하여, 메틸 처리 탱크 (M 값 40) 를 얻었다.
- [0171] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 탱크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0172] (실시예 18)
- [0173] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량 5 중량부를, 4 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 탱크 (M 값 20) 를 얻었다.
- [0174] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 탱크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0175] (실시예 19)
- [0176] 무기 충전제로서 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여 얻어진 에폭시 처리 탱크 (M 값 24) 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0177] (실시예 20)
- [0178] 에폭시 처리 탱크의 배합량을 2 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 19 와 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0179] (실시예 21)
- [0180] 에폭시 처리 탱크의 배합량을 30 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 19 와 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0181] (실시예 22)
- [0182] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량을 10 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 탱크 (M 값 30) 를 얻었다.
- [0183] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 탱크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0184] (실시예 23)
- [0185] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량을 30 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 탱크 (M 값 75) 를 얻었다.
- [0186] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 탱크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0187] (실시예 24)
- [0188] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 대신에 3-아미노프로필트리메톡시실란을 사용한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 아미노 처리 탱크 (M 값 23) 를 얻었다.
- [0189] 무기 충전제로서, 얻어진 아미노 처리 탱크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0190] (비교예 1)
- [0191] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 (닛폰 촉매사 제조, 「KEP-250」, 평균 입자경 2.5 μm , M 값 0) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 메틸 처리 실리카 (M 값 24) 를 얻었다.
- [0192] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일

제를 얻었다.

- [0193] (비교예 2)
- [0194] 무기 충전제로서 메틸 처리 실리카 (신에츠 화학 공업사 제조, 「X24-9163A」, 평균 입자경 0.08 μm , M 값 38) 5 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0195] (비교예 3)
- [0196] 메틸 처리 실리카의 배합량을 10 중량부로 바꾼 것 이외에는, 비교예 2 와 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0197] (비교예 4)
- [0198] 무기 충전제로서 미처리의 「KEP-50」 7 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0199] (비교예 5)
- [0200] 무기 충전제로서 미처리의 「KEP-100」 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0201] (비교예 6)
- [0202] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 「HPS1000 (토아 합성사 제조, 평균 입자경 1.0 μm , M 값 0) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 메틸 처리 실리카 (M 값 15) 를 얻었다.
- [0203] 무기 충전제로서, 얻어진 메틸 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0204] (비교예 7)
- [0205] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량을 1 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 7 과 동일하게 하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 13) 를 얻었다.
- [0206] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0207] (비교예 8)
- [0208] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량을 5 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 12 와 동일하게 하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 17) 를 얻었다.
- [0209] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 15 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0210] (비교예 9)
- [0211] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 「아드마핀 S0-C1」 (아드마텍스사 제조, 평균 입자경 0.25 μm , M 값 0) 을 사용하고, 메틸트리에톡시실란 5 중량부 대신에 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.2 중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 3) 를 얻었다.
- [0212] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 5 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.
- [0213] (비교예 10)
- [0214] 「(무기 충전제의 표면 처리)」 에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 「아드마핀 S0-25H」 (아드마텍스사 제조, 평균 입자경 0.5 μm , M 값 0) 를 사용하고, 메틸트리에톡시실란 5 중량부 대신에 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 10 중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 15) 를 얻었다.
- [0215] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 7 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일

제를 얻었다.

[0216] (비교예 11)

[0217] 「(무기 충전제의 표면 처리)」에 있어서, 무기 충전제로서 실리카 입자 「아드마핀 SO-C2」(아드마텍스사 제조, 평균 입자경 0.5 μm , M 값 0)를 사용하고, 메틸트리에톡시실란 5 중량부 대신에 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.2 중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 실리카 (M 값 5)를 얻었다.

[0218] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 실리카 7 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0219] (비교예 12)

[0220] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 배합량을 1 중량부로 바꾼 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 에폭시 처리 탭크 (M 값 14)를 얻었다.

[0221] 무기 충전제로서, 얻어진 에폭시 처리 탭크 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0222] (비교예 13)

[0223] 무기 충전제로서 미처리의 「SG-2000」 10 중량부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 시일제를 얻었다.

[0224] 또한, 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 무기 충전제의 M 값은 이하와 같이 하여 도출했다.

[0225] 23 $^{\circ}\text{C}$ 의 분위기하에서 용량 300 ml 의 비이커에 무기 충전제 0.2 g 과 50 ml 의 이온 교환수를 넣었다. 비이커 내의 용액을 마그네틱 스테리로 교반하면서, 뷰렛으로부터 메탄올을 무기 충전제가 현탁될 때까지 적하하였다. 이 때, 육안으로 무기 충전제가 용액 중에 현탁된 상태가 된 시점을 종점으로 하고, 종점에 있어서의 비이커 중의 액체 혼합물의 메탄올 체적 백분율의 값을 M 값으로 했다.

[0226] <평가>

[0227] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 시일제에 대해 이하의 평가를 실시했다. 결과를 표 1 ~ 표 3 에 나타냈다.

[0228] (1) 점도 및 텍소트로픽 인덱스

[0229] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 시일제에 대해, E 형 점도계 (브룩필드 사 제조, 「DV-III」)를 사용하여 25 $^{\circ}\text{C}$, 1.0 rpm 의 조건에 있어서의 점도를 측정했다.

[0230] 또, 동일하게 하여 25 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 rpm 의 조건에 있어서의 점도와 25 $^{\circ}\text{C}$, 5.0 rpm 의 조건에 있어서의 점도를 측정하고, 25 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 rpm 의 조건으로 측정한 점도를 25 $^{\circ}\text{C}$, 5.0 rpm 의 조건으로 측정한 점도로 나누어 텍소트로픽 인덱스를 도출했다.

[0231] (2) 도포성

[0232] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 시일제 100 중량부에 스페이서 미립자 (세키스이 화학 공업사 제조, 「미크로 펄 SI-H050」, 5.0 μm) 1 중량부를 분산시키고, 시린지에 충전하여 탈포를 실시하고, 2 매 유리 기판의 일방에, 접합 후의 시일제의 선포이 1 mm 가 되도록 디스펜서로 도포했다.

[0233] 도포 후의 시일제를 광학 현미경으로 확인하고, 도포 속도 100 mm/sec 에서 시일 끊어짐이나 시일 가늘어짐이 없는 경우를 「◎」, 도포 속도 60 mm/sec 에서 시일 끊어짐이나 시일 가늘어짐이 없고, 100 mm/sec 에서는 시일 끊어짐의 발생은 없는 것의 일부에 시일 가늘어짐이 확인된 경우를 「○」, 도포 속도 60 mm/sec 에서 일부에 시일 가늘어짐이 확인되지만 시일 끊어짐의 발생은 없는 경우를 「△」, 도포 속도 60 mm/sec 에서 시일 끊어짐의 발생이 있는 경우를 「×」로 하여, 시일제의 도포성을 평가했다.

[0234] (3) 접착성

[0235] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 시일제 100 중량부에 스페이서 미립자 (세키스이 화학 공업사 제조, 「미크로 펄 SP205」, 5.0 μm) 3 중량부를 분산시켰다. 스페이서 미립자를 분산시킨 시일제의 극미량을 표면에 투

명 전극 (ITO) 을 형성한 코닝 글래스 1737 (20 mm ×50 mm ×1.1 mm) 의 중앙부에 취했다. 시일제의 양은 동형의 유리를 그 위에 중첩하여 눌러 펼쳐 약 3 mmΦ 가 되는 양으로 했다. 첩합한 유리 기판에, 350 nm 이하의 광을 컷하는 필터가 부착된 고압 수은 램프를 사용하여 100 mW/cm² 의 자외선을 30 초 조사하여, 시일제를 경화시켰다. 그 후, 120 °C 에서 1 시간 가열을 실시하여, 접착 시험편을 얻었다. 얻어진 접착 시험편에 대해 텐션 게이지를 이용하여 평면 인장 시험법에 의해 접착 강도를 측정했다.

[0236] 또, 상기의 코닝 글래스 1737 에 이미드 수지 (닛산 화학사 제조, 「#7492」) 를 스핀 코트로 도포하고, 80 °C 에서 프리 베이크 후, 230 °C 소성하여 배향막을 형성한 기판을 사용하여 상기와 동일하게 하여 접착 시험편을 제작하고, 동일하게 하여 접착 강도를 측정했다.

[0237] (4) 배선 손상성

[0238] 0.7 mm 두께의 무알칼리 유리 상에 폭 50 μm 의 알루미늄 배선이 100 개 배치된 패턴을 갖는 유리 기판과, 배선을 배치하고 있지 않은 0.7 mm 두께의 무알칼리 유리로 이루어지는 유리 기판을 준비했다.

[0239] 알루미늄 배선을 배치한 유리 기판의 배선 상에, 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 시일제를, 알루미늄 배선의 방향과 직각 방향이 되고, 압착 후의 시일 폭이 1 mm 가 되도록 도포하고, 배선을 배치하고 있지 않은 유리 기판을 첩합하고, 0.5 MPa 의 압력으로 압착했다. 그 후, 시일제 부분에 350 nm 이하의 광을 컷하는 필터가 부착된 고압 수은 램프를 사용하여 100 mW/cm² 의 자외선을 30 초 조사하고 나서, 120 °C 에서 1 시간 가열을 실시하여, 시일제를 경화시켰다.

[0240] 시일제를 경화시킨 후의, 각 알루미늄 배선의 도통성을 측정하고 단선율 (100 개 중의 단선된 배선의 비율) 을 평가했다.

[0241] (5) 휘점 불균일

[0242] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 시일제 100 중량부에 스페이서 미립자 (세키스이 화학 공업사 제조, 「미크로 펄 SP205」, 5.0 μm) 3 중량부를 분산시켰다. 스페이서 미립자를 분산시킨 시일제를, 러빙 처리한 배향막 및 ITO 전극을 형성한 2 매의 무알칼리 유리 기판의 일방에, 장방형의 프레임을 그리는 것처럼 디스펜서로 도포했다. 다음으로, 액정 (머크사 제조, 「ZLI-4792」) 을 적하하고, 다른 일방의 기판을 첩합하고, 350 nm 이하의 광을 컷하는 필터를 부착한 고압 수은 램프를 100 mW/cm² 로 30 초간 조사하여 시일제를 경화시키고, 추가로 120 °C 에서 1 시간 가열하여, 액정 표시 소자를 제작했다.

[0243] 얻어진 액정 표시 소자를 모듈화하여, 흑표시시킨 다음 백라이트에 의해 이면으로부터 광을 쬔고, 육안으로, 액정 표시 소자의 패널의 전면 (前面) 에 걸쳐 휘점 불균일이 확인되지 않은 경우를 「◎」, 패널 주변의 시일제 근방에 약간 휘점 불균일이 확인되었지만 실용상은 문제없는 레벨인 것을 「○」, 패널의 표시부에 넓게 휘점 불균일이 확인되어 실용에 적합하지 않은 레벨인 것을 「×」 로 하여, 휘점 불균일을 평가했다.

[0244] (6) 겹 불균일

[0245] 「(5) 휘점 불균일」 과 동일하게 하여 얻어진 액정 표시 소자에 대해, 육안으로 겹 불량에서 기인하는 불균일의 평가를 실시했다. 또, 패널 겹을 측정하고, 패널 중앙과 시일제 부근의 겹 차이를 평가했다. 패널 전면에 걸쳐 목적하는 대로의 겹이 얻어졌고, 겹 불균일이 확인되지 않은 것을 「○」, 패널 주변부가 중앙부의 겹보다 높고, 거기에서 기인하는 겹 불균일을 육안으로 확인할 수 있는 것을 「×」 로 하여, 겹 불균일을 평가했다.

[0246] (7) 색 불균일

[0247] 「(5) 휘점 불균일」 과 동일하게 하여 얻어진 액정 표시 소자를, 60 °C, 95 %RH 의 환경하에서, 300 시간, 500 시간, 및 1000 시간 방치하고, 시일부 주변의 액정에 생기는 색 불균일을 육안으로 관찰하고, 1000 시간 방치 후에도 액정 패널의 전체면에 걸쳐 색 불균일이 전혀 없는 경우를 「◎」, 500 시간 방치 후에는 액정 패널의 전체면에 걸쳐 색 불균일이 없지만, 1000 시간 후에는 약간 불균일이 확인된 경우를 「○」, 300 시간 방치 후에는 액정 패널의 전체면에 걸쳐 색 불균일이 없지만, 500 시간 후에는 약간 불균일이 확인된 경우를 「△」, 300 시간 후에 색 불균일이 확인된 경우를 「×」 로 하여, 불균일을 평가했다.

표 1

		실시예						비교예					
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	6
조색 (중량부)	경화성 수지	20	20	20	20	20		20	20	20	20	20	20
	부분 아크릴 변성 에폭시 수지												
	완전 아크릴 변성 비스페놀 A형 에폭시 수지	40	40	40	40	40		40	40	40	40	40	40
	광 라디칼 중합 개시제	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1
	IRGACURE651 (BASF Japan사 제조)												
	열 라디칼 중합 개시제	-	-	-	5	-		-	-	-	-	-	-
	VPE0201 (외국 순약 공업사 제조)												
	열경화제	5	5	5	5	5		5	5	5	5	5	5
	아디프산다이하이드리드												
	메틸 처리 실리카 (평균 입자경0.3 μ m, M ϕ 34)	6	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	메틸 처리 실리카 (평균 입자경0.5 μ m, M ϕ 31)	-	7	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	메틸 처리 실리카 (평균 입자경1.0 μ m, M ϕ 30)	-	-	15	15	-		-	-	-	-	-	-
	메틸 처리 실리카 (평균 입자경1.5 μ m, M ϕ 26)	-	-	-	-	15		-	-	-	-	-	-
	메틸 처리 실리카 (평균 입자경2.5 μ m, M ϕ 24)	-	-	-	-	-		15	-	-	-	-	-
	무기 충전제												
	메틸 처리 실리카 (평균 입자경0.08 μ m, M ϕ 38)	-	-	-	-	-		-	5	10	-	-	-
	미처리 실리카 (평균 입자경0.5 μ m, M ϕ 40)	-	-	-	-	-		-	-	-	7	-	-
	미처리 실리카 (평균 입자경1.0 μ m, M ϕ 40)	-	-	-	-	-		-	-	-	-	15	-
	메틸 처리 실리카 (평균 입자경1.0 μ m, M ϕ 15)	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	15
	실란 커플링제	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1
	3-클로로시독시프로필 트리메톡시실란												
평가	점도 (Pa·s)	385	373	294	302	254		250	315	401	297	247	291
	탄소트로픽 인덱스	1.49	1.33	1.15	1.17	1.08		1.13	1.35	1.66	1.14	1.03	1.20
	도포성	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc	Δ	x	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
	ITO에 대한 접촉 강도 (N/cm ²)	252	281	274	280	220		267	242	250	224	246	234
	배향막에 대한 접촉 강도 (N/cm ²)	220	224	230	225	201		218	138	146	128	107	140
	배선 손상성 (단선율)	0%	0%	0%	0%	1%		5%	0%	0%	0%	0%	0%
	회전 불균일	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc	x	x	x	x	x
	광 불균일	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		x	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
	색 불균일	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc	x	Δ	Δ	\bigcirc	\bigcirc

[0248]

표 2

			실시예										비교예					
			6	7	8	9	10	11	12	13	14	7	8	9	10	11		
조성 (중량부)	경화성 수지	부분 아크릴 변성 에폭시 수지	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
		완전 아크릴 변성 비스페놀 A형 에폭시 수지	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		
	광 라디칼 중합 개시제	IRGACURE651, (BASF, Japan사 제조)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	열 라디칼 중합 개시제	VPE0201 (와코 순약 공업사 제조)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	열경화제	아디프산디하이드라지드	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
		아미노 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M223)	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M220)	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M225)	—	—	15	2	30	10	—	—	—	—	—	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M225)	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M234)	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M257)	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M213)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M217)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.25μm, M23)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.5μm, M215)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	—		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.5μm, M25)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7		
		에폭시 처리 실리카 (평균 입자경: 0.1μm, M224)	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—		
	실란 커릴링제	3-클린시독시프로필 트리메톡시실란	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
평가		경도 (Pa·s)	265	248	280	235	430	280	255	323	375	253	245	380	348	302		
		탄소트론트 인덱스	1.20	1.15	1.27	1.18	1.61	1.18	1.10	1.24	1.35	1.12	1.08	1.40	1.28	1.28		
		도포성	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎		
	점착성	ITO에 대한 점착 강도 (N/cm ²)	290	258	266	214	262	292	295	255	232	240	210	202	205	212		
		배향면에 대한 점착 강도 (N/cm ³)	251	195	228	153	232	230	245	225	206	115	105	104	112	110		
		배선 손상성 (단선율)	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	1%		
		취침 불균일	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
		광 불균일	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
		색 불균일	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△		

표 3

		실시에										비교예		
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	12	20	13
조성 (중량부)	경화성 수지	부분 아크릴 변성 에폭시 수지												
	광 라디칼 중합 개시제	왕진 아크릴 변성 비스페놀 A 황 에폭시 수지												
	광 라디칼 중합 개시제	IRGACURE661 (BASF, Japan사 제조)												
	중합 개시제	VPE0201 (외국 순약 공업사 제조)												
	발경화제	아디프산디하이드라지드												
	무기 충전제	매틸 처리 헬크 (평균 입자경: 0.6 μ m, M ϕ 29)												
		매틸 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 25)												
		매틸 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 40)												
		에폭시 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 20)												
		에폭시 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 24)												
		에폭시 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 30)												
		에폭시 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 75)												
		이미노 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 23)												
		에폭시 처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 14)												
		미처리 헬크 (평균 입자경: 1.0 μ m, M ϕ 0)												
	실린 커플링제	3-클로로시독시프로필 트리메톡시실란												
평가	점도 (Pa·s)		375	310	395	277	305	272	382	335	380	320	270	289
	탁스트로픽 인덱스		1.32	1.29	1.42	1.16	1.19	1.08	1.58	1.28	1.52	1.33	1.18	1.16
	도포성		○	◎	○	◎	◎	◎	△	◎	○	◎	◎	◎
	ITO에 대한 점착 강도 (N/cm ²)		286	291	294	288	310	302	305	303	234	305	210	276
	배향막에 대한 점착 강도 (N/cm ³)		242	234	235	193	255	168	231	250	195	245	146	143
	배선 손상성 (단선율)		0%	0%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	2%	0%	0%	0%
	회전 불균일		○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	x	x
	관 불균일		○	○	○	○	○	○	△	○	△	○	○	○
	색 불균일		◎	◎	○	◎	◎	△	○	◎	○	◎	◎	◎

[0250]

[0251]

산업상 이용가능성

[0252]

본 발명에 의하면, 적하 공법에 의한 액정 표시 소자의 제조에 있어서, 소수성이 부여된 배향막 상에 도포된 경우라도 점착성을 저해하지 않고, 패널 표시부에 휘점 불균일이 발생하지 않는 액정 적하 공법용 시일체를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 그 액정 적하 공법용 시일체를 사용하여 제조되는 상하 도통 재료 및 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.