



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년02월08일
(11) 등록번호 10-1108090
(24) 등록일자 2012년01월13일

(51) Int. Cl.
C09K 3/10 (2006.01) G02F 1/1339 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7004676
(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년08월31일
심사청구일자 2010년02월12일
(85) 번역문제출일자 2007년02월27일
(65) 공개번호 10-2007-0054195
(43) 공개일자 2007년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/015893
(87) 국제공개번호 WO 2006/027982
국제공개일자 2006년03월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00258062 2004년09월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
W02004108790 A1
JP2002317172 A
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤
일본국, 도쿄도 지요다쿠 후지미 1쵸메 11반 2고
(우: 102-8172)
(72) 발명자
오치 나오유키
일본 사이타마 3300835 사이타마시 오미야쿠 키타
부쿠로초2-336-410
아사노 토요후미
일본 사이타마 3380001 사이타마시 추오쿠 카미오
치아이6-7-17-203
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백덕열

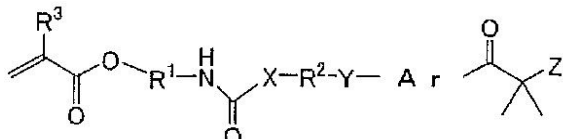
심사관 : 이정희

(54) 액정 실링제 및 이것을 사용한 액정 표시 셀

(57) 요약


[과제] 액정에 대해 극히 오염성이 낮은 광중합 개시제 및 이를 사용한 액정 실링제를 제공할 것.

[해결수단] (a) 화학식(1)로 표시되는 반응성 광중합개시제와 (b) 광경화성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 실링제:



X = O 또는 S

Y = O 또는 S

Z = OH 또는 

(1)

상기 식에서,

R1은 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의 저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, R2는 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의 저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, Ar은 아릴렌 기를 나타내고, R3은 수소원자 또는 메틸 기를 나타낸다. 또 X, Y는 O 또는 S 이고, Z는 히드록실 기 또는 모르폴리노 기 중의 어느 하나임.

(72) 발명자

이마이즈미 마사히로

일본 도쿄 1150052 키타쿠 아카바네키타
1-15-5-304

쿠도우 마사루

일본 사이타마 3370017 사이타마시 미누마쿠 후토
노 403-3

니시하라 에이치

일본 도쿄 1150042 키타쿠 시모 5-40-2

히라노 마사히로

일본 사이타마 3620001 아게오시 카미 473-1

요시이 쿄우타

일본 사이타마 3300835 사이타마시 오미야쿠 키타
부쿠로초 2-336, 카야홈 오미야 404

이티무라 스미오

일본 도쿄 1150042 키타쿠 시모 3-33-5

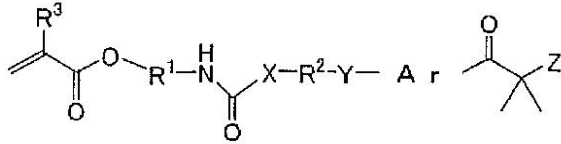
코고 마키코

일본 사이타마 3360042 사이타마시 미나미쿠 오아
자 오야구치981-18

특허청구의 범위


청구항 1

(a) 화학식(1)로 표시되는 반응성 광중합개시제와 (b) 광경화성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 실링제:



X = O 또는 S

Y = O 또는 S

Z = OH 또는 

(1)

상기 식에서,

R1은 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의 저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, R2는 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의 저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, Ar은 아릴렌 기를 나타내고, R3은 수소원자 또는 메틸 기를 나타낸다. 또 X, Y는 O 또는 S 이고, Z는 히드록실 기 또는 모르폴리노 기 중의 어느 하나임.

청구항 2

제 1항에 있어서, 화학식(1)에서 R1이 에틸렌 기인 액정 실링제.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화학식(1)에서 R2가 에틸렌 기이고, Ar이 페닐렌 기인 액정 실링제.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 액정 실링제 전체에 대하여 반응성 광중합 개시제의 함유율이 0.5 중량% 내지 20 중량%인 액정 실링제.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 광경화성 수지(b) 가 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지인 액정 실링제.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, (c) 무기 충전제를 더 함유하는 액정 실링제.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, (d) 에폭시 수지 및 (e) 열경화제를 더 함유하는 액정 실링제.

청구항 8

제 7항에 있어서, 열경화제(e)가 디히드라이드인 액정 실링제.

청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, (f) 실란 커플링제를 더 함유하는 액정 실링제.

청구항 10

제 9항에 있어서, 실란 커플링제(f)가 아미노 기를 갖는 실란 커플링제인 액정 실링제.

청구항 11

제 1항 또는 제 2항에 기재된 액정 실링제를 경화시켜 얻을 수 있는 경화물로 밀봉된 액정 표시 셀.

청구항 12

한쪽 기관에 형성된 제 1항 또는 제 2항에 기재된 액정 실링제의 벽의 내측에 액정을 적하한 후 다른 한쪽의 기관을 접착시키는 것을 특징으로 하는 액정 표시 셀의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 액정 실링제 및 이것을 사용한 액정 표시 셀에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 한쪽 기관에 형성된 광열경화 병용형의 액정 실링제 벽의 내측에 액정을 적하한 후 다른 한쪽 기관을 접착시키고, 상기 액정 실링제를 경화시키는 것에 의해 액정이 밀봉되는 액정 표시 셀의 제조에 사용되는 액정 실링제 및 이것을 사용하여 제조된 액정 표시 셀에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 근년의 액정표시 셀의 대형화에 따라서 액정 표시 셀의 제조법으로서 보다 양산성이 높은, 소위 액정 적하 공법이 제안되어 있었다(특허문헌 1, 특허문헌 2 참조). 구체적으로는, 한쪽 기관에 형성된 액정 실링제의 내측에 액정을 적하한 후 다른 쪽의 기관을 접착시키는 것에 의해 액정이 밀봉되는 액정 표시 셀의 제조방법이다.

[0003] 그러나, 액정적하공법은 액정 실링제가 먼저 미경화 상태에서 액정에 접촉하기 때문에 그 때에 액정 실링제의 성분이 액정에 용해되어 액정의 비저항을 저하시켜 밀봉 근방의 표시 불량 발생하는 문제점이 있다.

[0004] 액정적하 공법에서 기관을 접착시킨 후의 액정 실링제의 경화방법으로는 열경화법, 광경화법, 광열경화 병용법의 3개 방법이 고려되고 있다. 열경화법으로는 가열에 의한 액정의 팽창에 의해 저점도화된 경화 도중의 액정 실링제로부터 액정이 누출되어 버리는 문제와 저점도화된 액정 실링제의 성분이 액정에 용해되어 버리는 문제가 있고, 이들의 문제는 해결이 곤란해서 지금까지 실용화되지 않고 있다.

[0005] 한편 광경화법에 이용되는 액정 실링제로서는 광중합 개시제의 종류에 따라서 양이온 중합형과 라디칼 중합형의 2종류를 들 수 있다. 양이온 중합형의 액정 실링제(특허문헌 3 참조)에 관해서는 광경화시에 이온이 발생하기 때문에 이것을 액정 적하공법에 사용한 경우 접촉 상태의 액정 중에 이온 성분이 용출되고 액정의 비저항을 저하시키는 문제가 있다. 또한 라디칼 중합형의 액정 실링제(특허문헌 4 참조)에 관해서는 광경화시의 경화 수축이 크기 때문에 접촉 강도가 충분하지 않은 문제가 있다. 또한 양이온 중합형과 라디칼 중합형의 양쪽의 광경화법에 관련되는 문제점으로서의 액정 표시 셀의 어레이 기관의 메탈 배선 부분이나 칼러 필터 기관의 블랙 매트릭스 부분에 의해 액정 실링제에 광이 닿지 않는 차광부분이 생기기 때문에 차광부분이 미경화로 되는 문제가 생긴다.

[0006] 이와 같이 열경화법, 광경화법은 다양한 문제점을 갖고 있고, 현실적으로는 광열경화 병용법이 가장 실용적인 공법으로 고려되고 있다(특허문헌 5 참조). 광열경화 병용법은 기관에 협지된(interposed) 액정 실링제에 광을 조사하여 일차 경화시킨 후 가열하여 이차 경화시키는 것을 특징으로 한다. 광열경화 병용법에 사용되는 액정 실링제에 요구되는 특성으로서의 광조사 전후, 가열 경화 전후의 각 공정에서 액정 실링제가 액정을 오염시키지 않은 것이 중요하고, 특히 먼저 서술한 차광부분에 대한 대책, 즉 열경화시의 광경화되지 않은 부분으로부터의 실링제 성분의 액정 용출에 대한 대책이 필요하게된다. 그 해결 방법으로서(1) 실링제 성분이 용출되기 전에 저온 신속 경화시키거나, (2) 실링제를 액정 조성물에 용출되기 어려운 성분으로 구성하는 등을 생각할 수 있다. 당연히 저온 신속 경화로 하는 것은 동시 사용시의 포트 라이프(pot life)가 악화되는 것을 의미하기 때문에 실용상 큰 문제로 된다. 따라서 포트 라이프가 길고 액정 오염성이 낮은 액정 실링제를 실현하기 위해서는 액정 조성물에 용출되기 어려운 성분으로 구성되는 것이 필요로 하게 된다.

[0007] 그러나 시판되고 있는 아세토페논계 개시제, 벤조페논계 개시제 등의 광중합개시제는 액정과 접촉했을 때 액정 중에 용출되기 쉽고 또한 액정의 비저항치를 낮추는 문제를 갖고 있다.

[0008] 특허문헌 6에는 광중합개시제에 관한 기재가 있다. 이 개시제는 분자내에 광반응성 기(아크릴로일 기)와 광개시 부위를 겸비하고 있기 때문에 광중합후 경화물 중에 취입되어 가열 과정에서의 용출을 감소시킬 수 있는 것으로

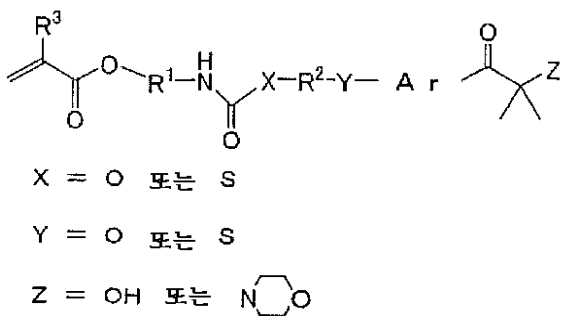
생각된다. 이 구조로부터는 IPDI(이소포론다이소시아네이트), 2-히드록시-4'-히드록시에톡시-2-메틸프로피오페논, HEA(2-히드록시아크릴레이트)의 3성분을 원료화합물로 하여 사용하며, 이들 순차 부가반응 또는 일괄 부가반응에 의해 합성되어 있는 것으로 추정된다. 그러나 이러한 특허에 기재되어 있는 구조식은 광 라디칼을 발생시키는 것으로 생각하기 어렵고, 또 이 개시제는 3성분계의 합성품이기 때문에 다량의 부생성물이나 잔류원료 성분으로 인하여 액정오염성에서 문제가 있으며, 또 목적 화합물 만들 단리 정제하는 것도 비용적으로, 공업적으로 곤란한 것으로 예상된다.

- [0009] 또한 특허문헌 7에도 광중합 개시제에 관하여 기재가 있다. 그러나 이 광중합 개시제도 동일한 개념이고, 3성분계의 합성품이다. 따라서 부생성물이나 잔류원료 성분에 의한 액정 오염성의 문제 및 단리 정제가 곤란한 문제는 개선되지 않고 있다.
- [0010] 이상 서술한 바와 같이 액정적하공법용의 광열경화 병용형 액정 실링제 용도의 광중합개시제인 액정오염성에서 만족한 것은 아직 없다.
- [0011] 특허문헌 1: 일본 특개소 63-179323호 공보
- [0012] 특허문헌 2: 일본 특개평 10-239694호 공보
- [0013] 특허문헌 3: 일본 특개 2001-89743호 공보
- [0014] 특허문헌 4: 일본 특개평 01-243029호 공보
- [0015] 특허문헌 5: 일본 특허 제2846842호 공보
- [0016] 특허문헌 6: 일본 특개 2001-133794호 공보
- [0017] 특허문헌 7: 일본 특개 2004-163763호 공보

발명의 상세한 설명

- [0018] **발명의 개시**
- [0019] **발명이 해결하고자 하는 과제**
- [0020] 본 발명은 한쪽 기관의 주변부에 형성된 액정 실링제의 벽의 내측에 액정을 적하한 후 다른 한쪽의 기관을 접착시키고, 액정 실링제를 광조사한 후 가열경화로 액정표시 셀이 제조되는 액정적하 공법에 이용되는 액정 실링제에 관한 것이고, 공정을 통하여 액정에 대하여 극히 오염성이 적고 기관으로의 도포 작업성, 접착성, 접착강도가 우수한 액정 실링제를 제안하고 있다.
- [0021] **과제를 해결하기 위한 수단**
- [0022] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 증첩한 결과 본 발명을 완성하였다. 즉, 본 발명은 다음에 관한 것이다:
- [0023] (1) (a) 화학식(1)로 표시되는 반응성 광중합개시제와 (b) 광경화성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 실링제,

화학식 1



- [0024]
- [0025] 상기 식에서,
- [0026] R1은 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의 저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, R2는 탄소

수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, Ar은 아릴렌 기를 나타내고, R3은 수소원자 또는 메틸 기를 나타낸다. 또 X, Y는 O 또는 S 이고, Z는 히드록실 기 또는 모르폴리노 기 중의 어느 하나임.

- [0027] (2) 화학식(1)에서 R1이 에틸렌 기인 (1)에 기재된 액정 실링제,
- [0028] (3) 화학식(1)에서 R2가 에틸렌 기이고, Ar이 페닐렌 기인 (1) 또는 (2)에 기재된 액정 실링제,
- [0029] (4) 액정 실링제 전체에 대하여 반응성 광중합 개시제의 함유율이 0.5 중량% 내지 20 중량%인 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제,
- [0030] (5) 광경화성 수지(b) 가 에폭시 (메타)아크릴레이트 수지인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제,
- [0031] (6) (c) 무기 충전제를 더 함유하는 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제,
- [0032] (7) (d) 에폭시 수지 및 (e) 열경화제를 더 함유하는 (1) 내지 (6)중 어느 하나에 기재된 액정 실링제,
- [0033] (8) 열경화제(e)가 디히드라지드인 (7)에 기재된 액정 실링제,
- [0034] (9) (f) 실란 커플링제를 더 함유하는 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제,
- [0035] (10) 실란 커플링제(f)가 아미노 기를 갖는 실란 커플링제인 (9)에 기재된 액정 실링제,
- [0036] (11) (1) 내지 (1) 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제를 경화시켜 얻을 수 있는 경화물로 밀봉된 액정 표시 셀,
- [0037] (12) 한쪽 기관에 형성된 (1) 내지 (10)중 어느 하나에 기재된 액정 실링제의 벽의 내측에 액정을 적하한 후 다른 한쪽의 기관을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 액정 표시 셀의 제조 방법.

[0038] **발명의 효과**

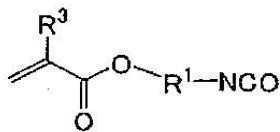
[0039] 본 발명에서 사용되는 반응성 광중합 개시제는 극히 액정 오염성이 낮은 개시제이고, 실링제의 신뢰성을 보다 높일 수 있다는 것이 확인되었다. 또한 저액정 오염성이 극히 우수한 본 발명의 액정 실링제를 액정적하공법에 사용함으로써 신뢰성이 우수한 액정 표시 셀을 제조할 수 있게 되었다.

[0040] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0041] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0042] 본 발명에서 사용되는 화학식(1)로 표시되는 반응성 광중합 개시제(a)는 화학식(2)로 표시되는 이소시아네이트 기를 갖는 (메타)아크릴레이트 모노머와 화학식(3)으로 표시되는 히드록시 기 또는 티올기를 갖는 아릴로일 화합물을 반응시켜 얻을 수 있다:

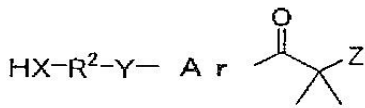
화학식 2



[0043] 상기 식에서,


[0045] R1은 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의 저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, R3은 수소원자 또는 메틸 기를 나타낸다.

화학식 3



X = O 또는 S

Y = O 또는 S

Z = OH 또는 

[0046]

[0047]

상기 식 중에서,

[0048]

R²는 탄소수 1 내지 10의 2가의 직쇄, 분지 또는 환상의 저급 알킬렌 기 또는 아릴렌 기를 나타내고, Ar은 아릴렌 기를 나타낸다. 또한 X, Y는 O 또는 S이고, Z는 히드록실 기 또는 모르폴리노 기 중의 어느 하나이다.

[0049]

일반식(2)로 표시되는 이소시아네이트 기를 가진 라디칼 반응성(메타)아크릴레이트 모노머는 히드록시 기 또는 티올 기와 반응하는 이소시아네이트기와 라디칼 중합성 기를 1 분자 중에 겸비한 구조를 가지고 있는 것이라면 특별히 한정없지만, R¹으로서 저급 알킬렌 기는 C1 내지 C10의 직쇄, 분지, 환상, 치환 또는 무치환, 포화 불포화 탄화수소를 나타내며, 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 기 등의 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지 알킬렌 기이고, 특히 바람직하게는 에틸렌 기인 2-이소시아네이트 에틸 메타크릴레이트이다.

[0050]

화학식(3)으로 표시되는 히드록시 기 또는 티올기를 갖는 아릴로일 화합물(반응성 기를 갖지 않는 광중합 개시제)는 1 분자 중에 이소시아네이트 기와 반응하는 히드록시 기 또는 티올기를 갖고 있는 아릴로일 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, R²로서의 저급 알킬렌 기이라는 것은 C1 내지 C10의 직쇄, 분지, 환상, 치환 또는 비치환, 포화 또는 비포화 탄화수소를 나타내고, 바람직하게는 에틸렌 기, 프로필렌 기, 부틸렌 기 등의 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지 알킬렌 기이고, 아릴렌 기로서는 페닐렌 기, 나프틸렌, 비페닐렌 기, 피롤릴렌 기, 티에닐렌 기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 R²가 에틸렌 기이고, Ar이 페닐렌 기인 히드록시-4-히드록시에톡시-2-메틸프로피오페논 또는 1-[4-[(2-히드록시에틸)-티오]페닐]-2-메틸-2-(4-모르폴리노)-1-프로판올 또는 1-[4-[(2-메르캅토에틸)-티오]페닐]-2-메틸-2-(4-모르폴리노)-1-프로판올이다.

[0051]

이들 2종의 화합물을 70℃ 내지 100℃의 열에 의해 축합반응시켜 목적으로 하는 반응성 광중합개시제(a)를 얻을 수 있다. 반응에서 양자의 화합물의 사용량은 화학식(2)로 표시되는 화합물을 1.0 몰에 대하여 화학식(3)으로 표시되는 화합물을 0.9 내지 1.1 몰 정도로 설정하여 반응하면 좋다. 이때 필요에 따라서 용매를 사용하는 것도 가능하다.

[0052]

이 방법에 의해 합성된 반응성 광중합 개시제는 라디칼 중합 반응성 기와 라디칼 발생 기를 겸비하고 있기 때문에, 개시제도 반응성 기의 존재에 의해 가교반응하여 경화반응에 기여한다. 따라서, 미반응 불순물에 대하여 매우 예민한 액정에 대하여도 용출되기 어렵고, 액정의 배향 불량을 유발하지 않고 페닐의 신뢰성을 유지할 수 있다. 또한 이 반응성 광중합 개시제는 화학식(2)로 표시되는 이소시아네이트 기를 가진 라디칼 반응성(메타)아크릴레이트 모노머와 화학식(3)으로 표시되는 히드록시 기 또는 티올기를 가진 아릴로일 화합물의 1대 1 반응 생성물이기 때문에 불순물, 이성체의 생성도 없고, 액정 오염성의 문제를 고려하면 보다 신뢰성이 높은 재료로 된다.

[0053]

또한 본 발명의 액정 실링제 중 반응성 광중합 개시제인 (a) 성분의 함유율은 0.5 중량% 내지 20 중량%가 바람직하고, 특히 바람직하게는 2 중량% 내지 10 중량%이다. 이 반응성 광중합 개시제의 양이 2 중량%보다 작으면 광경화 반응이 충분하지 않은 경우가 있고, 20 중량% 보다 크게되면 개시제의 양이 너무 많아서 액정에 대하여 개시제에 의한 액정이나 경화시 조성물의 저하가 문제될 경우가 있다.

[0054]

본 발명에서 사용되는 광경화성 수지 (b)는 액정으로의 용출성이 저하되면 특히 한정되는 것이 아니지만, 액정 오염성 측면에서 에폭시(메타)아크릴레이트 수지가 특히 바람직하다. 에폭시 아크릴레이트 수지 또는 에폭시 메타크릴레이트 수지(b) 성분은 분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시 기를 갖는 에폭시 수지에 아크릴산 또는 메타크릴산을 에스테르화 반응시켜 얻을 수 있다. 얻을 수 있다. 이 합성 반응은 일반적으로 알려져 있는 방법에 의해 실시된다. 예컨대 에폭시 수지에 소정의 당량비의 아크릴산 또는 메타크릴산을 촉매(예컨대 벤질디메틸아민, 트리에틸아민, 벤질트리메틸암모늄 클로라이드, 트리페닐포스핀, 트리페닐스티븐 등)과 중합방지제(예컨대

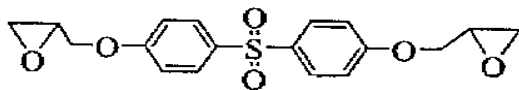
메토퀴논, 하이드로퀴논, 메틸히드로퀴논, 페노티아진 및 디부틸히드록시톨루엔)를 첨가하여 예컨대 80 내지 110°C에서 에스테르화 반응을 실시한다. 또한 분자중에 적어도 2개 이상의 에폭시 기를 갖는 에폭시 수지로서는 예컨대 비스페놀 A형 에폭시 수지, 알킬치환된 비스페놀 A형 에폭시 수지, 알킬렌 옥사이드-부가된 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 알킬 치환된 비스페놀 F형 에폭시 수지, 알킬렌 옥사이드-부가된 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 알킬 치환된 비스페놀 S형 에폭시 수지, 알킬렌 옥사이드-부가된 비스페놀 S형 에폭시 수지, 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비페닐 에폭시 수지, 나프탈렌 에폭시 수지, 글리시딜아민 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 에폭시 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지 및 고무 변성 에폭시 수지를 들 수 있다. 비스페놀 A형 에폭시 수지, 알킬치환된 비스페놀 A형 에폭시 수지, 알킬렌 옥사이드-부가된 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 알킬 치환된 비스페놀 F형 에폭시 수지, 알킬렌 옥사이드-부가된 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 알킬 치환된 비스페놀 S형 에폭시 수지, 알킬렌 옥사이드-부가된 비스페놀 S형 에폭시 수지가 바람직하다.

[0055] 본 발명에서 광경화성 수지(b)의 액정 실링제에서 점하는 함유량은 20 중량% 내지 80 중량% 정도이면 바람직하다.

[0056] 본 발명에서 사용할 수 있는 무기 충전제(c)로서는 용융 실리카, 결정 실리카, 실리콘 카바이드, 질화규소, 질화붕소, 탄산칼슘, 탄산 마그네슘, 황산 바륨, 황산 칼슘, 운모, 활석, 점토, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화 지르코늄, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 규산 칼슘, 규산 알루미늄, 규산 리튬 알루미늄, 규산 지르코늄, 티탄산 바륨, 유리 섬유, 탄소 섬유, 이황화 몰리브덴, 아스베스토 등을 들 수 있고, 바람직하게는 용융 실리카, 결정 실리카, 질화 규소, 질화 붕소, 탄산 칼슘, 황산 바륨, 황산 칼슘, 운모, 활석, 점토, 알루미늄, 수산화 알루미늄, 규산 칼슘, 규산 알루미늄이고, 보다 바람직하게는 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미늄, 활석이다. 이들 무기 충전제는 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다.

[0057] 본 발명에서 사용할 수 있는 무기 충전제의 액정 실링제 중의 함유량은 통상 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%이다. 무기 충전제의 함유량이 5 중량% 보다 낮은 경우, 유리 기판에 대한 접착 강도가 저하되고, 또 내습신뢰성도 열화되기 때문에, 흡습후의 접착강도의 저하도 크게 될 경우가 있다. 또 무기 충전제의 함유량이 40 중량% 보다 큰 경우, 충전제 함유량이 너무 많기 때문에 부서지기 쉬워 액정 셀의 겹 형성을 할 수 없게 되는 경우가 있다.

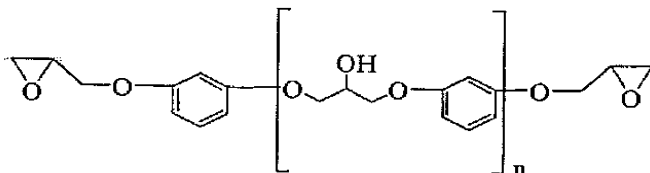
[0058] 본 발명에서 사용할 수 있는 에폭시 수지(d)로서는 특히 한정되지 않지만 액정 오염성의 관점에서 액정에 대하여 용출되기 어려운 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 이와 같은 에폭시 수지로서는 예컨대 비스페놀 S형 에폭시 수지(4),



(4)

[0059]

[0060] 레조르신디글리시딜에테르 다량체(5)

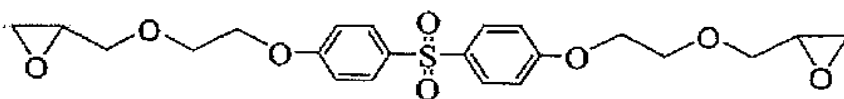


(5)

[0061]

[0062] (식중, n은 1 내지 10의 정수를 나타냄)

[0063] 에틸렌 옥사이드 부가 비스페놀 S의 디글리시딜에테르 (6)

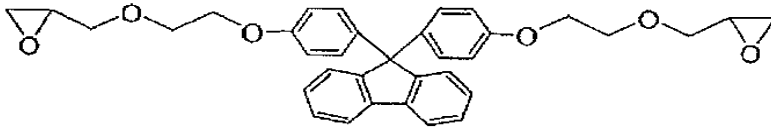


(6),

[0064]

[0065] 에틸렌 옥사이드 부가 비스페놀 플루오렌의 디글리시딜 에테르(7)

[0065]



(7)

[0066]

등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0067]

또한 본 발명에 사용하는 에폭시 수지의 가수분해성 염소량은 600 ppm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 300 ppm 이하이다. 가수분해성 염소량이 600 ppm 보다 많아지면 액정에 대한 액정 실링제의 오염성이 문제로 되는 경우가 있다. 가수분해성 염소량은 예컨대 약 0.5 g의 에폭시 수지를 20 ml의 디옥산에 용해시키고 1N의 KOH/에탄올 용액 5 ml에서 30분 환류시킨 후 0.01N 질산은 용액으로 적정하는 것에 의해 정량할 수 있다.

[0068]

[0069]

이러한 에폭시 수지(d)가 액정 실링제에서 점하는 함유량은 5 중량% 내지 50 중량% 정도인 것이 바람직하다.

[0070]

본 발명의 액정 실링제는 열경화제(e)를 함유하는 것이 바람직하다. 열경화제에 관해서는 에폭시 수지와 반응하여 경화물을 형성하는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 가열했을 때에 액정 실링제가 액정을 오염함없이 균일하게 신속하게 반응을 개시할 것, 사용시에는 실온하에서 경시적인 점도 변화가 적은 것이 중요하다. 열경화 조건으로서의 액정 적하 방식의 경우, 밀봉되는 액정의 특성 저하를 최소한으로 그치게 하기 위해 일반적으로 120 °C, 1시간 정도에서의 저온 경화능이 요구되고 있다. 이상의 점을 감안하여 본 발명의 액정 실링제에서 열경화 성분으로서 특히 다관능 히드라지드류, 다가 아민류를 사용하는 것이 바람직하다.

[0071]

다관능 디히드라지드류라는 것은 이 경우 분자 중에 2개 이상의 히드라지드 기를 갖는 것을 나타내고, 그 구체 예로서는 예컨대 카르보히드라지드, 옥살산 디히드라지드, 말론산 디히드라지드, 숙신산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드, 펠산 디히드라지드, 수베르산 디히드라지드, 아젤라산 디히드라지드, 세바스산 디히드라지드, 도데칸디오익 디히드라지드, 헥사데칸디오익 디히드라지드, 말레산 디히드라지드, 푸마르산 디히드라지드, 디글리콜산 디히드라지드, 타르타르산 디히드라지드, 말산 디히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드, 테레프탈산 디히드라지드, 2,6-나프토산 디히드라지드, 4,4-비스벤젠 디히드라지드, 1,4-나프토산 디히드라지드, 2,6-피리딘 디히드라지드, 1,2,4-벤젠 트리히드라지드, 피로멜리트산 테트라히드라지드, 1,4,5,8-나프토산 테트라히드라지드 및 발린히단토인 골격을 갖는 히드라지드, 예컨대 1,3-비스(히드라지노카르보노에틸)-5-이소프로필 히단토인을 들 수 있고, 이들에 한정되지 않는다. 다관능 디히드라지드를 경화제로서 사용하는 경우에는 잠재성 경화제로 하기 위하여 입경을 작게 하여 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다. 다관능 디히드라지드 중 바람직한 것은 디히드라지드이고, 액정 오염성의 관점에서 특히 바람직한 것은 아디핀산 디히드라지드, 이소프탈산 디히드라지드, 발린히단토인 골격을 갖는 디히드라지드류이다. 그의 평균 입경은 너무 크면 좁은 갭의 액정 셀 제조시에 상하 유리 기관의 접촉시의 갭 형성이 잘 되지 않는 등의 불량 원인으로 되기 때문에 3 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 μm 이하이다. 또한 동일하게 최대 입경은 8 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 μm 이하이다. 경화제의 입경은 레이저 회절, 산란식 입도 분포측정기(건식)(주식회사 세이신 키코 제조; LMS-30)에 의해 측정하였다. 평균 입경은 극단적으로 작아(예컨대 0.1 μm 이하)지지 않도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0072]

한편 다가 아민류로는 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 디아미노디페닐에테르 등을 들 수 있다.

[0073]

본 발명의 액정 실링제 중, 성분(e) 성분의 배합비는 (d) 성분의 에폭시 기의 당량에 대하여 0.8 내지 1.5 당량이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.9 내지 1.2 중량부이다. (d) 성분의 양이 0.8 당량보다 작으면 열경화반응이 불충분하게 되고, 접착력, 유리 전이점이 낮아질 수 있다. 한편, 당량이 1.5 보다 크면, 경화제가 잔류하여 접착력이 저하되고 또 포트 라이프도 악화될 경우가 있다.

[0074]

본 발명의 액정 실링제는 접착강도를 향상시키기 위하여 실란 커플링제(f)를 함유하는 것이 바람직하다. 실란 커플링제로서는 예컨대 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N-페닐-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, N-(2-비닐벤질아미노)에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란 히드로클로라이드, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필메틸디메톡시실란 및 3-클로로프로필트리메톡시실란을 포함한다. 이 실란 커플링제는 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다. 이들 중, 보다 바람직한 접착 강도를 얻기 위하여 실란 커플링제가 아미노기를 갖는 실란 커플링제인 것이 바람직하다.

실란 커플링제를 사용하는 것에 의해 접착강도가 향상되고 내습신뢰성이 우수한 액정 실링제를 얻을 수 있다.

[0075] 이러한 실란 커플링제(f)가 액정 실링제에서 접하는 함유량은 0.01 중량% 내지 1 중량% 정도인 것이 바람직하다.

[0076] 본 발명에 의한 액정 실링제에는 또한 필요에 따라서 유기 용매, 유기 충전제, 무기 충전제 및 안료, 레벨링제, 소포제 등의 첨가제를 배합할 수 있다.

[0077] 본 발명의 액정 실링제를 얻기 위한 방법의 하나로서 먼저 (a) 성분, (b) 성분에 필요에 따라서 (d) 성분, (f) 성분을 용융 혼합한다. 이어서 이 혼합물에 무기 충전제(c) 성분, 이어 (d) 성분을 사용한 경우는 열경화제로서 (e) 성분, 및 필요에 따라서 유기 충전제, 소포제 및 레벨링제 등의 소정량을 첨가하고 공지의 혼합 장치, 예컨대 3축 롤, 샌드밀, 볼밀 등에 의해 균일하게 혼합하는 것에 의해 본 발명의 액정 실링제를 제조하는 것이 예시된다.

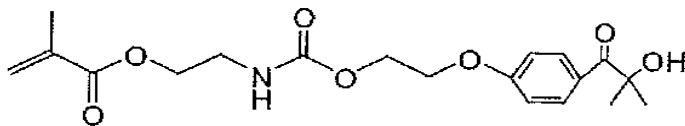
[0078] 본 발명의 액정 표시 셀은 기판에 소정의 전극을 형성시킨 한 쌍의 기판을 소정의 간격으로 대향 배치하고, 주위를 본 발명의 액정 실링제로 밀봉하여 그 간극에 액정이 밀봉된 것이다. 밀봉된 액정의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 여기서 기판이라는 것은 유리, 석영, 플라스틱, 실리콘 등의 적어도 한쪽에 광투과성이 있는 조합의 기판으로 구성된다. 그 제법으로서의 예컨대 본 발명의 액정 실링제에 유리 섬유 등의 스페이서(간극제어제)를 첨가한 후 상기 한 쌍의 기판의 한쪽 주변부에 디스펜서 등에 의해 상기 액정 실링제를 도포한 후 상기 액정 실링제의 벽의 내측에 액정을 적하하고 진공 중에서 다른 한 쪽의 유리 기판을 중첩하여 갭 생성을 실시한다. 갭 형성 후, 자외선 조사선에 의해 액정 실링부에 자외선을 조사시켜 광경화시킨다. 자외선 조사량은 바람직하게는 500 mJ/cm²~ 6000 mJ/cm², 보다 바람직하게는 1000 mJ/cm² 내지 ~4000 mJ/cm²의 조사량이 바람직하다. 그후 90 내지 130 °C에서 1 내지 2시간 경화시키는 것에 의해 본 발명의 액정 표시 셀을 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻은 본 발명의 액정 표시 셀은 액정 오염에 의해 표시 불량 없이, 접착성, 내습신뢰성이 우수한 것이다. 스페이서로서는 예컨대 유리 섬유, 실리카 비즈, 폴리머 비즈 등을 들 수 있다. 그의 직경은 목적에 따라서 상이하지만 통상 2 내지 8 μm, 바람직하게는 4 내지 7 μm 이다. 그 사용량은 본 발명의 액정 실링제 100 중량부에 대하여 통상 0.1 내지 4 중량부가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량부, 가장 바람직하게는 0.9 내지 1.5 중량부 정도이다.

실시예

[0079] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0080] 합성예 1 (a) 반응성 광중합개시제의 합성 1

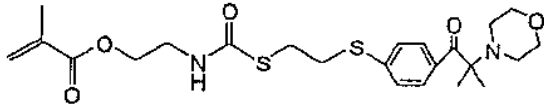
[0081] 이소시아네이트 기를 갖는 라디칼 반응성 (메타)아크릴레이트 모노머로서 2-이소시아네이트 에틸메타크릴레이트 (쇼와 덴코우 가부시끼가이샤 제조, 카렌즈 MOI) 155g, 히드록시 기를 갖는 아크릴로일 화합물로서 2-히드록시-4'-히드록시톨루엔-2-메틸프로피오페논 (시바 스페셜티 케미컬스 코포레이션 제조, IRG-2959) 224g을 반응 용기에 넣고, 여기에 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.76 g 첨가하였다. 이것을 80°C 까지 승온시키고, 그대로 약 26 시간 교반하였다. 수득한 반응액을 메틸이소부틸케톤과 톨루엔의 혼합 용매에 용해시키고, 물로 세척하였다. 그후 메틸이소부틸케톤과 톨루엔을 제거하고 아세트산 에틸과 n-헥산을 사용한 재결정을 실시하는 것에 의해 목적으로 하는 하기 화학식으로 표시되는 반응성 광중합 개시제를 얻었다.



(8)

[0083] 합성예 2 (a) 반응성 광중합 개시제의 합성 2

[0084] 이소시아네이트 기를 갖는 라디칼 반응성(메타)아크릴레이트 모노머로서 2-이소시아네이트 에틸 메타크릴레이트 (쇼와 덴코우 가부시끼가이샤 제조, 카렌즈 MOI) 155g, 티올 기를 갖는 아릴로일 화합물로서 1-[4-[(2-머캅토에틸)-티올]페닐]-2-메틸-2-(4-모르폴리노)-1-프로판은 (시바 스페셜티 케미컬스 코포레이션 제조, CGI967) 325 g 을 반응 용기에 넣고, 320 g의 톨루엔에 용해시키고, 여기에 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.96 g 첨가하였다. 이것을 80°C까지 승온시키고, 그대로 약 32 시간 교반하였다. 수득한 반응액을 메틸이소부틸케톤과 톨루엔의 혼합 용매에 용해시키고, 물로 세척하였다. 그 후 메틸이소부틸케톤과 톨루엔을 증류제거하는 것에 의해 목적으로 하는 하기 화학식으로 표시되는 반응성 광중합개시제를 얻었다.



(9)

[0085]

[0086]

비교합성에 1 특허문헌 6의 반응성 광중합개시제의 합성

[0087]

라디칼 반응성 아크릴레이트 모노머로서 2-히드록시에틸아크릴레이트 (Osaka Organic Chemical Industry Ltd. 제조, HEA) 58g, 디소시아네이트로서 이소보론다이소시아네이트 (일본 폴리우레탄 고교 가부시끼가이샤 제조, IPDI) 84 g을 반응용기에 넣고 여기에 중합금지제로서 메틸하이드로퀴논 0.51 g을 첨가하였다. 이것을 80℃ 까지 승온시키고 그대로 약 12시간 교반하였다. 수득한 반응액에 히드록시 기를 갖는 아릴로일 화합물로서 2-히드록시-4'-히드록시에톡시-2-메틸프로피오펜론 (시바 스페셜티 케미컬스 컴퍼니 리미티드 제조, IRG-2959) 112 g을 가하고, 80℃ 까지 승온시키고, 그대로 26시간 교반하였다. 수득한 반응액을 메틸이소부틸케톤과 톨루엔의 혼합용매에 용해시키고, 물로 세척하였다. 그후 메틸이소부틸케톤과 톨루엔을 증류제거하는 것에 의해 특허문헌 6에 기재된 반응성 광중합개시제(KR-02)를 얻었다.

[0088]

실시에 1

[0089]

합성에 1에서 합성한 반응성 광중합 개시제를 7.2 중량부, 비스페놀 F 에폭시 수지(토도 가세이 가부시끼 가이샤 제조, YDF-8170C; 에폭시 당량 160 g/eq)의 에폭시 아크릴레이트를 120 중량부, 에폭시 수지로서 RE-203 (니뽕 가야꾸 가부시끼 가이샤 제조; 에폭시 당량 233 g/eq, 에틸렌 옥사이드 부가 비스페놀 S형 에폭시 수지) 30 중량부, 아미노실란 커플링제 (N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란, 신에츠 실리콘 제조, KBM-603) 0.2 중량부를 90℃ 에서 가열 용해시켜 수지액을 얻었다. 실온으로 냉각후, 아디핀산 디히드라지드 (상품명 ADH; 오오즈카 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조 젯트밀 분쇄 그레이드를 다시 젯트밀로 미분쇄한 것) 10.1 중량부, 알루미늄 (SPC-A1, 평균 입경 1.0 μm) 25 중량부, 고무 (오오사카 가세이 제조, 파탈로이드 EXL-2655, 평균 입경 μm) 5.8 중량부를 첨가하여 3개 로울에 의해 혼련시켜 본 발명의 액정 실링제를 얻었다. 액정 실링제의 점도(25℃)는 240 Pa.s 이었다(R형 점도계 (토키 산교 가부시끼 가이샤 제조)).

[0090]

실시에 2

[0091]

합성에 1에서 합성한 반응성 광중합 개시제 대신 합성에 2에서 합성한 반응성 광중합 개시제를 사용한 이외는 실시예 1과 동일하게 실시하여 액정 실링제를 얻었다. 액정 실링제의 점도(25℃)는 260 Pa.s 이었다 (R형 점도계(토키 산교 가부시끼 가이샤 제조)).

[0092]

비교예 1

[0093]

합성에 1에서 합성한 반응성 광중합 개시제 대신 비교합성에 1에서 합성한 반응성 광중합 개시제를 사용한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 액정 실링제를 얻었다. 액정 실링제의 점도(25℃)는 320 Pa.s 이었다(R형 점도계 (토키 산교 가부시끼 가이샤 제조)).

[0094]

소재 액정 오염성 시험

[0095]

샘플 병에 광중합 개시제 4종(합성에 1, 합성에 2, 비교합성에 1에서 합성한 2종의 광중합 개시제, 및 일반적으로 사용되는 알칼리 카르바졸계 개시제 3,6-비스(2-메틸-2-모르폴리노프로피오닐)-9-n-옥틸카르바졸)을 용점 부근의 온도에서 용융시킨 후 0.1 g 넣고 80℃ 하에서 2000 mJ/cm²의 자외선을 조사하고 경화시킨 후 액정(머크제, MLC-6866-100) 1ml를 첨가하고, 120℃ 오븐에 1시간 투입하고, 그후 0.5 시간 실온에 방치한다. 처리가 끝난 샘플병으로부터 액정만을 꺼내고, 액체전극 LE21 (안도우 텐키 제조)에 넣고 어드밴테스트가 제조한 엘렉트로메터 R-8340에 의해 측정전압 10V에서 4분후의 액정 비저항을 측정하여 실시하였다. 또한 가스 크로마토그래피에 의해 용출물의 정량도 실시하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0096]

실링제 접착강도 시험

[0097]

액정 실링제 100g에 스페이서로서 5 μm의 유리 섬유 1 g을 첨가하여 혼합교반을 실시한다. 이 액정 실링제를 50 mm x 50 mm의 유리 기판 상에 도포하고 4m 액정 실링제 상에 1.5 mm x 1.5 mm의 유리편을 접합시켜 UV 조사기에 의해 2000 mJ/cm²의 자외선을 조사한 후 120℃ 오븐에 1시간 투입하여 경화시켰다. 그 유리편의 전단접착강도를 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0098]

실링제 유리 전이점

[0099] 수득한 액정 실링제를 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름에 헤파시키고 두께 100 μm 의 박막으로한 것에 UV 조사기에 의해 2000 mJ/cm^2 의 자외선을 조사한 후 120℃ 오븐에 1시간 투입하여 경화시키고 경화후 PET 필름을 박리하여 샘플로 하였다. TMA 시험기(신코우리코우 가부시키 가이샤 제조) 인장 모드에 의해 유리 전이점을 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0100] 표 1에 나타낸 바와 같이 합성에 1 및 합성에 2의 개시제는 비저항치, 용출물 모두 양호한 결과가 확인되었고, 한편 비교합성에 1의 반응성 광중합 개시제는 광반응성 기를 가지고 있지 않는 부생성물의 용출이 상당량이었다. 또한 표 2에 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시예 1은 비교예 1에 비하여 점도가 낮기 때문에 디스펜스성 등의 취급성이 우수하고 또 접착강도, 유리전이 온도 등 액정 실링제로서 특성도 우수하였다.

[0101] 이상과 같이 본 발명의 개시제는 극히 액정 오염성이 낮은 개시제이고, 실링제의 신뢰성을 보다 높일 수 있는 것이 확인되었다. 또한 실링제의 접착강도, 유리 전이점이라는 기계물성도 지금까지의 것과 비교하여 손생이 없고, 액정 적하 방식 실링제용의 광개시제로서 아주 유용하다고 말할 수 있다.

표 1

	합성에 1의 개시제	합성에 2의 개시제	비교합성에 1의 개시제	카르바줄계 개시제
오염비저항치	3.09E + 12	2.22E + 12	4.21E + 11	6.30E + 9
액정으로의 용출	0.03%	0.02%	0.15%	12%

표 2

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
점도(25℃)	240 Pa?s	260 Pa?s	320Pa?s
접착강도	87 MPa	83 MPa	82 MPa
유리 전이 온도	110℃	115℃	101℃