



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0067159
 (43) 공개일자 2009년06월24일

(51) Int. Cl.
G02F 1/1339 (2006.01) *C07D 301/08* (2006.01)
C07D 303/26 (2006.01) *C08F 20/32* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7007123
 (22) 출원일자 2009년04월07일
 심사청구일자 2009년04월07일
 번역문제출일자 2009년04월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/067437
 국제출원일자 2007년09월06일
 (87) 국제공개번호 WO 2008/029893
 국제공개일자 2008년03월13일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-243057 2006년09월07일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)

(71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
 (72) 발명자
미야와키 다카히사
 일본 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2 미쓰이
 가가쿠 가부시키키가이샤 내
다네이치 다이키
 일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
 가가쿠 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김창세

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 액정 실링제, 그것을 사용한 액정 표시 패널의 제조 방법 및 액정 표시 패널

(57) 요약

본 발명은 액정 표시 패널에 적용될 수 있는 액정 실링제에 관한 것이다. 본 발명의 액정 실링제는 (a) 분자 내에 (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖고, 수평균 분자량이 500~2000인 화합물, (b) 열잠재성 경화제, (c) 래디컬 중합 개시제, 및 (d) 필러를 포함한다. 상기 (a)성분은 고분자량체이면서 반응성이 높고, 또한 잠재 경화성을 가지므로, 액정에 대한 낮은 용해도, 높은 경화성 및 높은 점도 안정성을 함께 갖는다. 따라서, 이러한 액정 실링제를 사용하여 액정 표시 패널을 제조하면, 높은 생산성을 유지하면서, 기판과 액정 실링제의 경화물과의 접착 강도가 높고, 액정 오염성이 낮게 억제되어 있으므로, 표시성이 높고 양호한 고품질의 액정 표시 패널을 제조할 수 있다.

(72) 발명자

나루세 히로시

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

이치카와 신이치로

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

가와사키 노보루

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

다카기 마사토시

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2006-243059 2006년09월07일 일본(JP)

JP-P-2006-350198 2006년12월26일 일본(JP)

JP-P-2006-350317 2006년12월26일 일본(JP)

특허청구의 범위

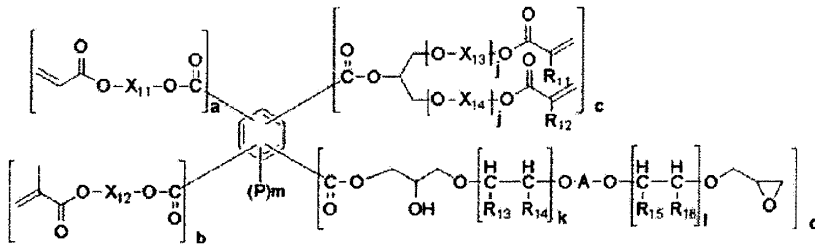
청구항 1

- (a) 분자 내에 (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖고, 수평균 분자량이 500~2000인 화합물,
 - (b) 열잠재성 경화제,
 - (c) 래디칼 중합 개시제, 및
 - (d) 필터
- 를 포함하는 액정 실링제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 (a)성분이 하기의 화학식 I로 표시되는 화합물인 액정 실링제.

[화학식 I]



[상기 화학식 I 중의,

R₁₁~R₁₆은 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 단 R₁₃과 R₁₄의 양쪽이 메틸기인 것은 아니고, 또한 R₁₅와 R₁₆의 양쪽이 메틸기가 되는 것은 아니고;

X₁₁ 및 X₁₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 하기 화학식 I-1로 표시되는 기를 나타내고;

X₁₃ 및 X₁₄는 어느 한쪽이 탄소수 1~10의 알킬렌기, 다른 한쪽이 하기 화학식 I-2로 표시되는 기를 나타내고;

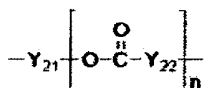
A는 하기 화학식 I-3a, I-3b 또는 I-3c로 표시되는 기를 나타내고;

P는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타내고;

a, b 및 c는 각각 독립하여 0~3의 정수를 나타내고, d가 1~3의 정수를 나타내고, m이 0~4의 정수를 나타내고, 여기서 a+b+c+d+m=6이고, 또한 a, b 및 c의 전부가 0이 되는 것은 아니고;

j가 0 또는 1의 정수, k 및 l이 0~10의 정수를 각각 나타낸다]

[화학식 I-1]



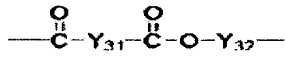
[상기 화학식 I-1 중의

Y₂₁ 및 Y₂₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

Y₂₁은 상기 화학식 I 중의 아크릴로일기의 O와 결합하고,

n은 1~10의 정수를 나타낸다]

[화학식 I-2]

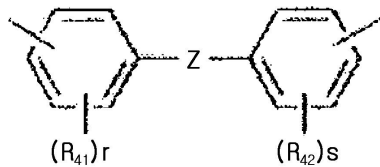


[상기 화학식 I-2 중의,

Y₃₁ 및 Y₃₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

Y₃₂는 상기 화학식 I 중의 아크릴로일기의 O와 결합한다]

[화학식 I-3a]



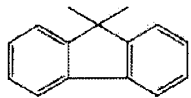
[상기 화학식 I-3a 중의,

R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립하여 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타내고,

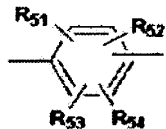
Z는 단일 결합, -O-기, -S-기, -SO₂-기, -C(R₄₃)(R₄₄)-기 또는 하기의 화학식 t1로 표시되는 기를 나타내고, 여기서 R₄₃ 및 R₄₄는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고,

r 및 s는 각각 독립하여 0~4의 정수를 나타낸다]

[화학식 t1]



[화학식 I-3b]



[상기 화학식 I-3b 중의,

R₅₁, R₅₂, R₅₃ 및 R₅₄는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타낸다]

[화학식 I-3c]



[상기 화학식 I-3c 중의,

R₆₁ 및 R₆₂는 각각 독립하여 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다]

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 I로 표시되는 화합물이, 분자 내에 1개 이상의 아크릴로일기, 메타크릴로일기 및 에폭시기를 함께 갖는 1종 이상의 화합물인 액정 실링제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

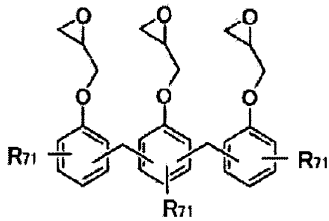
상기 (a)성분이, (i) 분자 내에 3 또는 4개의 글라이시딜기를 갖는 에폭시 화합물과 (ii) 카복실기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 반응시켜서 얻어지는 (메트)아크릴로일기, 및 글라이시딜기를 갖는 화합물인 액정 실링제.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

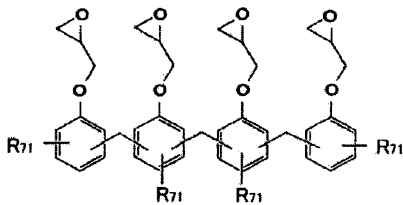
상기 (i)성분이, 하기 화학식 i-1, i-2, i-3 또는 i-4로 표시되는 화합물인 액정 실링제.

[화학식 i-1]



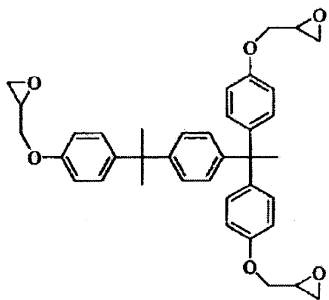
[상기 화학식 i-1 중의 R₇₁은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다]

[화학식 i-2]

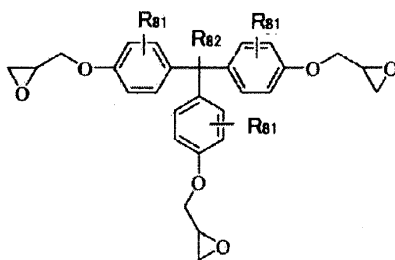


[상기 화학식 i-2 중의 R₇₁은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다]

[화학식 i-3]



[화학식 i-4]



[상기 화학식 i-4 중의,

R₈₁은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고,

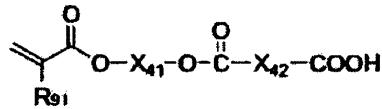
R₈₂는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다]

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 (ii)성분이, 아크릴산, 메타크릴산, 하기의 화학식 ii-1 또는 화학식 ii-2로 표시되는 화합물인 액정 실링제.

[화학식 ii-1]



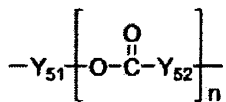
[상기 화학식 ii-1 중의,

R₉₁은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

X₄₁은 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 하기의 화학식 t2로 표시되는 기를 나타내고,

X₄₂는 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타낸다]

[화학식 t2]



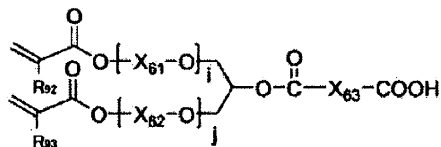
[상기 화학식 t2 중의,

Y₅₁ 및 Y₅₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

Y₅₁은 상기 화학식 ii-1 중의 아크릴로일기의 O와 결합하고 있고,

n은 1~10의 정수를 나타낸다]

[화학식 ii-2]



[상기 화학식 ii-2 중의,

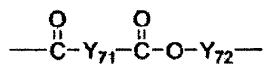
R₉₂ 및 R₉₃은 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

X₆₁은 하기의 화학식 t3으로 표시되는 기를 나타내고, X₆₂는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

X₆₃은 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내고,

i 및 j는 각각 독립하여 0 또는 1의 정수를 나타낸다]

[화학식 t3]



[상기 화학식 t3 중의,

Y_{71} 및 Y_{72} 는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

C0기는 상기 화학식 ii-2 중의 아크릴로일기의 0와 결합한다]

청구항 7

제 1 항에 있어서,

(e) 에폭시 수지 또는 (f) 아크릴 화합물 중 어느 한쪽을 더 포함하는 액정 실링제.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (c)성분이 광래디컬 중합 개시제인 액정 실링제.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 (c)성분이 열래디컬 중합 개시제인 액정 실링제.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 (a)성분의 함유량이 액정 실링제 100질량부에 대하여 5~90질량부인 액정 실링제.

청구항 11

대향하는 2장의 기관을, 액정 실링제를 통해서 접합시킴으로써 제조되는 액정 표시 패널의 제조 방법에 있어서,

제 1 항에 기재된 액정 실링제에 의해 화소 배열 영역이 포위되도록 형성된 테두리상의 표시 영역을 갖는 1장 이상의 기관을 준비하는 공정,

미경화 상태의 상기 표시 영역 내 또는 다른 한쪽의 기관 상에 액정을 적하하는 공정,

상기 액정이 적하된 기관과 다른 한쪽의 기관을 포개는 공정, 및

상기 2장의 기관 사이에 끼워진 액정 실링제에 대하여 광 및 열, 또는 광이나 열 중 어느 한쪽을 가하는 공정을 포함하는 액정 표시 패널의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 기재된 액정 표시 패널의 제조 방법에 의해 얻어지는 액정 표시 패널.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 액정 실링제, 그것을 사용한 액정 표시 패널의 제조 방법 및 액정 표시 패널에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근, 브로드밴드화의 진전, 디지털 카메라나 휴대 전화 등의 소형 전자기기의 발전에 따라, 박형·경량·저소비 전력이라는 면에서, FPD(Flat Panel Display)인 액정 표시 패널의 수요가 예외적인 신장을 이루고 있다. 액정 표시 패널은 액정 실링제에 의해 접합된 2장의 투명 기관 사이에 액정이 봉입된 구조를 갖고 있고, 상기 액정에 대하여 전압을 인가함으로써 액정의 배향을 제어하여, 기관에 투과시킨 광의 변조를 조절함으로써 화상을 표시하는 장치이다.

<3> 종래, 액정 표시 패널은, 2장의 기관 사이에 배치된 주입구를 갖는 액정셀 내에 액정을 주입한 후 주입구를 밀봉함으로써 액정 표시 패널을 제조하는 액정 주입 방식에 의해 주로 제조되어 왔다(예컨대, 특허문헌 1 참조).

단, 액정 표시 패널의 수요 증대에 따라, 현재, 액정 표시 패널의 제조 분야에서는 생산성의 향상이 강하게 요구되고 있는데 대하여, 액정 주입 방식으로는 액정의 주입에 시간이 걸리는 것, 또한 액정 실링제를 경화시킬 때에 120~150℃의 온도로 수 시간의 가열 처리가 필요한 것 등의 이유 때문에 낮은 생산성이 큰 문제가 되고 있다.

- <4> 그래서, 최근에는, 액정 주입 방식을 대신하는 액정 표시 패널의 제조 방법으로서 액정 적하 방식이 주목받고 있다. 액정 적하 방식이란, 우선, 2장의 기관 중 어느 한쪽에, 디스펜서 또는 스크린 인쇄를 사용하여 액정 실링제에 의해 테두리상의 실링 패턴을 형성하고; 이러한 테두리 내 또는 다른 한쪽의 기관 상에 미량의 액정을 적하하고; 고진공 중에서, 액정 실링제가 미경화인 상태에서 2장의 기관을 포개고; 2장의 기관 사이에 있는 액정 실링제에 대하여 자외선을 조사하여 가경화시킨 후에, 가열에 의해 액정 실링제를 애프터 큐어(after cure) 함으로써 액정 표시 패널을 제조하는 방법이다.
- <5> 이 액정 적하 방식에 의하면, 액정셀 내로 액정을 봉입하는 시간이 짧고, 또한 광과 가열 압제(壓縮)를 병용시켜 액정 실링제를 경화시키기 때문에 액정 실링제의 경화 시간도 단축되므로, 액정 주입 방식보다도 생산성이 향상된다. 이러한 액정 적하 방식에 사용되는 액정 실링제로는, 광 및 열경화성 액정 실링제가 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 2, 3 참조).
- <6> 단, 액정 적하 방식에서는, 미경화 상태의 액정 실링제에 액정이 직접적으로 접촉하기 때문에, 액정 실링제의 성분이 액정에 용출되어 액정이 오염되기 쉽다. 이와 같이 액정이 오염되면, 액정 표시 패널의 표시성이 현저히 저하되므로 큰 문제가 된다. 또한, 액정의 오염은 액정 실링제의 경화물 중에 미경화 부분이 남아 있는 경우에도 야기된다. 미경화 부분으로부터, 미경화 상태의 액정 실링제 성분이 액정에 용출되기 때문이다. 액정 실링제의 경화물 중에 미경화 부분이 남으면, 액정이 오염될 뿐만 아니라 액정 표시 패널을 구성하는 기관과 액정 실링제의 경화물과의 접촉 강도가 낮아져, 액정 표시 패널의 품질 저하를 초래할 가능성이 높다. 따라서, 액정의 오염 방지 및 상기 접촉 강도를 높이는 관점에서, 단시간 중에 구석구석까지 경화가 진행되어, 경화물 중의 미경화 부분이 매우 적게 억제되도록 경화성이 높아 양호하고, 또한 액정에 대한 용해도가 낮은 액정 실링제의 제안이 요구되고 있다.
- <7> 지금까지, 접촉 강도를 향상시킨 액정 실링제로서, 비스페놀 A형 에폭시 수지와 아크릴산 또는 메타크릴산을 반응시켜서 얻어지는 부분 아크릴화 또는 메타크릴화된 에폭시 수지를 성분으로 하는 액정 실링제가 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 4 참조). 또한, 액정의 오염을 방지할 수 있는 액정 실링제로서, (메트)아크릴기 및 하이드록실기를 갖는 아크릴화 에폭시 수지를 포함하고, 상기 (메트)아크릴기의 수가 상기 하이드록실기의 수보다 많은 액정 실링제가 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 5 참조).
- <8> 특허문헌 1: 국제공개 제2004/039885호 팜플렛
- <9> 특허문헌 2: 일본 특허공개 제2001-133794호 공보
- <10> 특허문헌 3: 일본 특허공개 제2002-214626호 공보
- <11> 특허문헌 4: 일본 특허 제3162179호
- <12> 특허문헌 5: 일본 특허공개 제2005-195978 호 공보

발명의 상세한 설명

<13> **발명의 개시**

<14> **발명이 해결하고자 하는 과제**

<15> 그러나, 특허문헌 4에 기재되어 있는 부분 아크릴화 에폭시 수지는 경화성이 낮고 또한 저분자량체이기 때문에, 액정에 대한 용해도가 높아 액정을 오염시키기 쉽다. 또한, 액정 실링제에서는 실온 부근에서의 높은 점도 안정성이 중요시되어 있고, 그 점도 안정성은 높은 것이 바람직하다. 그 이유로서, 실온 부근에서 액정 실링제의 점도가 변동되지 않고 안정되어 있으면, 소망하는 선폭(線幅)의 실링 패턴을 기관 상에 형성하기 쉽고, 또한 액정 표시 패널 제조시의 수율을 높일 수 있다. 이에 비하여, 상기 부분 메타크릴화 에폭시 수지는, 실온 부근에서의 점도 안정성이 낮으므로 액정 실링제의 원료로서 바람직하지 않다.

<16> 또한, 특허문헌 5에 기재되어 있는 것과 같은 아크릴화 에폭시 수지는 점도 안정성이 높아 양호하지만, 한편으로는 경화성이 낮으므로 액정 실링제의 경화물 중에 미경화 부분이 남기 쉽다. 그 때문에, 액정의 오염이나,

액정 실링제의 경화물과 액정 표시 패널을 구성하는 기관과의 낮은 접착 강도가 문제시된다.

<17> 따라서, 본 발명은, 경화성이 높고, 또한 액정에 대한 용해도가 낮게 억제됨과 함께, 높은 점도 안정성이 유지된 액정 실링제를 제공하는 것을 제 1 목적으로 한다. 또한, 본 발명의 액정 실링제를 사용함으로써, 액정의 오염이 방지되고, 또한 이러한 액정 실링제의 경화물과 액정 표시 패널을 구성하는 기관과의 접착 강도가 높은 액정 표시 패널을, 높은 생산성을 유지하면서 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 제 2 목적으로 한다.

<18> **과제를 해결하기 위한 수단**

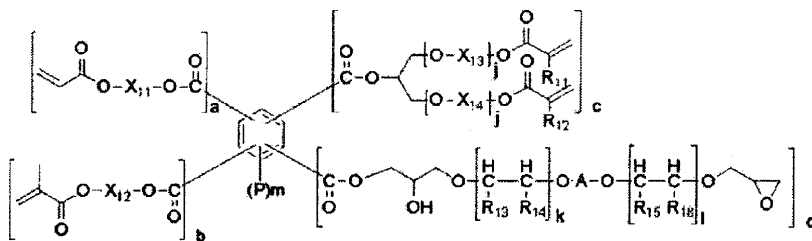
<19> 본 발명자들은, 예의검토를 거듭한 결과, 액정 실링제의 원료로서 사용되는 화합물의 분자량에 착안하여, 소정의 범위로 고분자량화된 화합물을 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

<20> 즉, 상기 과제는 본 발명의 액정 실링제에 의해 해결된다.

<21> [1] (a) 분자 내에 (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖고, 수평균 분자량이 500~2000인 화합물, (b) 열감제성 경화제, (c) 라디칼 중합 개시제 및 (d) 필러를 포함하는 액정 실링제.

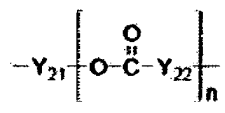
<22> [2] 상기 (a)성분이 하기의 화학식 I 로 표시되는 화합물인 [1]에 기재된 액정 실링제.

화학식 I



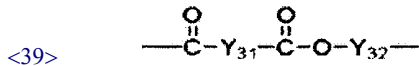
- <23>
- <24> 상기 화학식 I 중의,
- <25> R₁₁~R₁₆은 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 단 R₁₃과 R₁₄의 양쪽이 메틸기인 것은 아니고, R₁₅와 R₁₆의 양쪽이 메틸기가 되는 것은 아니고;
- <26> X₁₁ 및 X₁₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 화학식 I-1로 표시되는 기를 나타내고;
- <27> X₁₃ 및 X₁₄는 어느 한쪽이 탄소수 1~10의 알킬렌기, 다른 한쪽이 화학식 I-2로 표시되는 기를 나타내고;
- <28> A는 화학식 I-3a, I-3b 또는 I-3c로 표시되는 기를 나타내고;
- <29> P는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타내고;
- <30> a, b 및 c는 각각 독립하여 0~3의 정수를 나타내고, d가 1~3의 정수를 나타내고, m이 0~4의 정수를 나타내고, 여기서 a+b+c+d+m=6이고, 또한 a, b 및 c가 동시에 0이 되는 것은 아니고;
- <31> j가 0 또는 1의 정수, k 및 l이 0~10의 정수를 각각 나타낸다.

<32> [화학식 I-1]



- <33>
- <34> 상기 화학식 I-1 중의,
- <35> Y₂₁ 및 Y₂₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,
- <36> Y₂₁은 상기 화학식 I 중의 아크릴로일기의 O와 결합하고,
- <37> n은 1~10의 정수를 나타낸다.

<38> [화학식 I-2]

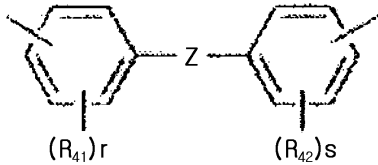


<40> 상기 화학식 I-2 중의,

<41> Y₃₁ 및 Y₃₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

<42> Y₃₂는 상기 화학식 I 중의 아크릴로일기의 O와 결합한다.

<43> [화학식 I-3a]



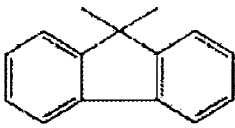
<45> 상기 화학식 I-3a 중의,

<46> R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립하여 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타내고,

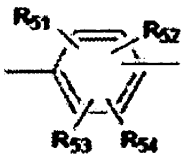
<47> Z는 단일 결합, -O-기, -S-기, -SO₂-기, -C(R₄₃)(R₄₄)-기 또는 하기의 화학식 t1로 표시되는 기를 나타내고, 여기서 R₄₃ 및 R₄₄는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고,

<48> r 및 s는 각각 독립하여 0~4의 정수를 나타낸다.

화학식 t1



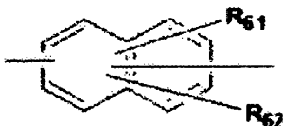
<50> [화학식 I-3b]



<52> 상기 화학식 I-3b 중의,

<53> R₅₁, R₅₂, R₅₃ 및 R₅₄는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타낸다.

<54> [화학식 I-3c]



<56> 상기 화학식 I-3c 중의,

<57> R₆₁ 및 R₆₂는 각각 독립하여 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

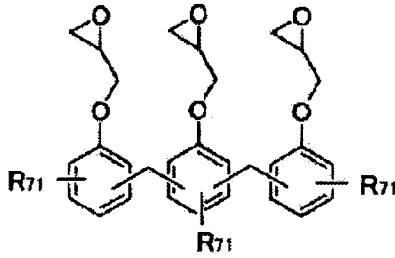
<58> [3] 상기 화학식 I 이, 분자 내에 1개 이상의 아크릴로일기, 메타크릴로일기 및 에폭시기를 함께 갖는 1종 이상의 화합물인 [1] 또는 [2]에 기재된 액정 실링제.

<59> [4] 상기 (a)성분이, (i) 분자 내에 3 또는 4개의 글라이시딜기를 갖는 에폭시 화합물과 (ii) 카복실기를 갖는

(메트)아크릴산 유도체를 반응시켜서 얻어지는 (메트)아크릴로일기, 및 글라이시딜기를 갖는 화합물인 [1]~[3] 중 하나에 기재된 액정 실링제.

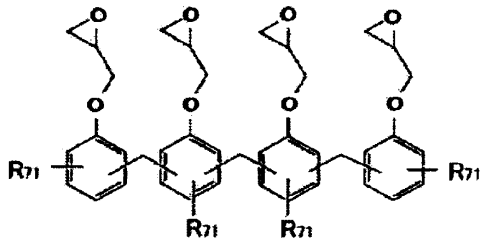
<60> [5] 상기 (i)성분이, 화학식 i-1, i-2, i-3 또는 i-4로 표시되는 화합물인 [4]에 기재된 액정 실링제.

<61> [화학식 i-1]



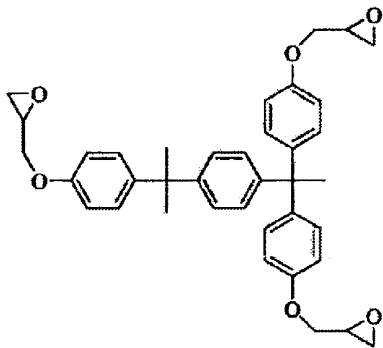
<62>
<63> 상기 화학식 i-1 중의 R71은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다.

<64> [화학식 i-2]

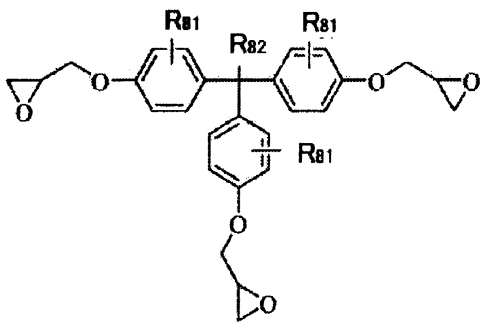


<65>
<66> 상기 화학식 i-2 중의 R71은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다.

<67> [화학식 i-3]



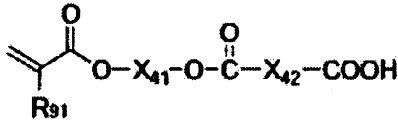
<68>
<69> [화학식 i-4]



<70>
<71> 상기 화학식 i-4 중의,
<72> R81은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고,
<73> R82는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

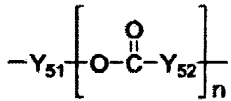
<74> [6] 상기 (B) 성분이, 아크릴산, 메타크릴산, 화학식 ii-1 또는 화학식 ii-2로 표시되는 화합물인 [4]에 기재된 액정 실링제.

<75> [화학식 ii-1]



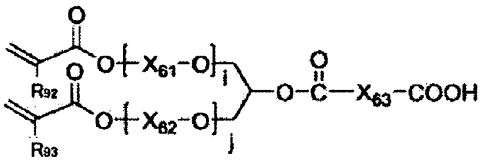
- <76>
- <77> 상기 화학식 ii-1 중의,
- <78> R₉₁은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,
- <79> X₄₁은 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 하기의 화학식 t2로 표시되는 기를 나타내고,
- <80> X₄₂는 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타낸다.

화학식 t2



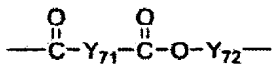
- <81>
- <82> 상기 화학식 t2 중의,
- <83> Y₅₁ 및 Y₅₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,
- <84> Y₅₁은 상기 화학식 ii-1 중의 아크릴로일기를 나타내고,
- <85> n은 1~10의 정수를 나타낸다.

<86> [화학식 ii-2]



- <87>
- <88> 상기 화학식 ii-2 중의,
- <89> R₉₂ 및 R₉₃은 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,
- <90> X₆₁은 하기의 화학식 t3으로 표시되는 기를 나타내고, X₆₂는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,
- <91> X₆₃은 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내고,
- <92> i 및 j는 각각 독립하여 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

화학식 t3



- <93>
- <94> 상기 화학식 t3 중의,
- <95> Y₇₁ 및 Y₇₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,
- <96> O기는 상기 화학식 ii-2 중의 아크릴로일기의 O와 결합한다.

<97> [7] (e) 에폭시 수지 또는 (f) 아크릴 화합물 중 어느 한쪽을 더 포함하는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 액정

실링제.

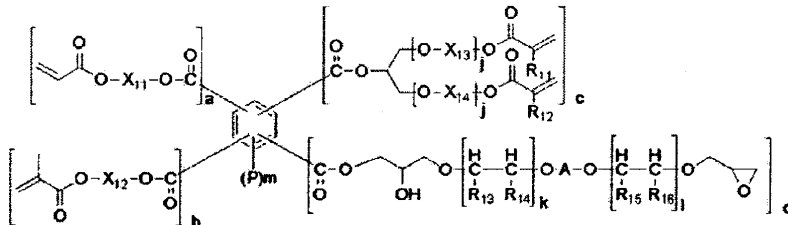
- <98> [8] 상기 (c)성분이 광래디컬 중합 개시제인 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제.
- <99> [9] 상기 (c)성분이 열래디컬 중합 개시제인 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제.
- <100> [10] 상기 (a)성분의 배합량이, 액정 실링제 100질량부에 대하여 5~90질량부인 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제.
- <101> 또한, 상기 과제는, 본 발명의 액정 표시 패널의 제조 방법 및 이것에 의해 얻어지는 액정 표시 패널에 의해 해결된다.
- <102> [11] 대향하는 2장의 기관을, 액정 실링제를 통해서 접합시킴으로써 제조되는 액정 표시 패널의 제조 방법에 있어서, [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 액정 실링제에 의해, 화소 배열 영역이 포위되도록 형성된 테두리상의 표시 영역을 갖는 1장 이상의 기관을 준비하는 공정과, 미경화 상태의 상기 표시 영역 내 또는 다른 한쪽의 기관 상에 액정을 적하하는 공정과, 상기 액정이 적하된 기관과 다른 한쪽의 기관을 포개는 공정과, 상기 2장의 기관 사이에 끼워진 액정 실링제에 대하여 광 및 열, 또는 광이나 열 중 어느 한쪽을 가하는 공정을 포함하는 액정 표시 패널의 제조 방법.
- <103> [12] 상기 [11]에 기재된 액정 표시 패널의 제조 방법에 의해 얻어지는 액정 표시 패널.
- <104> **발명의 효과**
- <105> 본 발명에 의해, 높은 점도 안정성 및 경화성에 더하여, 액정 실링제의 경화물과 액정 표시 패널을 구성하는 기관과의 높은 접촉 강도를 제공할 수 있고, 나아가 액정의 오염을 방지할 수 있는 액정 실링제를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 액정 실링제를 사용함으로써, 높은 생산성을 유지하면서 고품질의 액정 표시 패널을 얻을 수 있는 액정 표시 패널의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- <106> **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**
- <107> 다음으로, 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명의 액정 실링제는, (a) 분자 내에 (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 포함하고, 수평균 분자량이 500~2000인 화합물, (b) 열잠재성 경화제, (c) 래디컬 중합 개시제, (d) 필러를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이하에 본 발명의 액정 실링제에 사용되는 각 성분에 대하여 설명한다.
- <108> [(a) 분자 내에 (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖고, 수평균 분자량이 500~2000인 화합물]
- <109> 본 발명의 (a) 분자 내에 (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖고, 수평균 분자량이 500~2000인 화합물(「(a)성분」이라고도 함)이란, 분자 내에 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기, 및 글라이시딜기를 포함하고, 수평균 분자량이 500~2000인 범위 내에서 최적화된 화합물을 말한다. 상기 수평균 분자량은, 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 폴리스타이렌을 표준으로 하여 측정할 수 있다.
- <110> 상술한 바와 같이 본 발명의 (a)성분은, 잠재 경화성을 나타내는 (메트)아크릴로일기를 포함하므로, 실온 부근과 같은 저온 영역에서도 점도 안정성이 높다. 한편, 분자 내에 반응성이 높은 글라이시딜기를 갖고 있으므로, (a)성분을 액정 실링제의 원료로 하면, 경화성이 높아 양호한 액정 실링제를 얻을 수 있다. 이러한 액정 실링제는, 보존 안정성이나 기관에 대한 도포성이 높고, 또한 차광 영역과 같은 장소에서도 단시간 중에 구석구석까지 경화가 진행된다. 그 결과, 액정의 오염이 방지되고, 또한 액정 실링제의 경화물과 기관과의 접촉 강도가 높고, 표시성이 양호한 액정 표시 패널을 높은 생산성을 유지하면서 제조할 수 있다.
- <111> 또한, 본 발명의 (a)성분은, 그 수평균 분자량이 500~2000의 범위 내로 조정되어 있다. 그 때문에, 액정에 대한 용해도가 낮게 억제되어 있는 특징을 갖는다. 일반적으로, 고분자량화된 화합물은 점도가 높아지는 경향이 있지만, 수평균 분자량이 상기 범위 내로 조정되어 있으면, 액정 오염성을 억제하면서, 저점도의 액정 실링제를 얻을 수 있다. 또, 액정에 대한 용해도를 낮게 하고 또한 저점도로 하는 관점에서, (a)성분의 수평균 분자량은 800~1800인 것이 바람직하다.
- <112> 액정 실링제의 경화성의 향상 및 액정 오염성의 저하를 양립시키는 관점에서, 제 1의 (a)성분으로는, 분자 내에 적어도 1개의 아크릴로일기, 메타크릴로일기 및 에폭시기를 함께 갖는 1종 이상의 화합물인 것이 바람직하다. 반응성이 높은 에폭시기 등의 함유수가 많을수록, 이러한 화합물의 경화성은 향상된다. 또한, (a)성분이 될 수 있는 화합물이 고분자량화 될수록, 액정 오염성이 방지된다.
- <113> 액정 실링제의 원료로서 (a)성분을 사용하는 경우, (a)성분의 사용량은, 액정 실링제 100질량부에 대하여 5~90

질량부로 하는 것이 바람직하고, 20~60질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 이에 따라, 상술한 바와 같은 (a)성분의 특징이 바람직하게 액정 실링제의 특성으로서 반영됨과 함께, 액정 실링제의 경화물과 액정 표시 패널을 구성하는 기관과의 접착 강도가 높아 양호해지고, 표시성이 우수한 액정 표시 패널을 얻을 수 있다.

<114> [제 1의 (a)성분]

<115> 본 발명의 (a)성분으로는, 하기의 화학식 I로 표시되는 화합물(「제 1의 (a)성분」이라고도 함)인 것이 바람직하다.

<116> [화학식 I]



<117> 상기 화학식 I 중의,

<118> R₁₁~R₁₆는 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

<119> 단, R₁₃과 R₁₄의 양쪽이 메틸기인 것은 아니고, 또한 R₁₅와 R₁₆의 양쪽이 메틸기가 되는 것은 아니고;

<120> X₁₁ 및 X₁₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 화학식 I-1로 표시되는 기를 나타내고;

<121> X₁₃ 및 X₁₄는 어느 한쪽이 탄소수 1~10의 알킬렌기, 다른 한쪽이 화학식 I-2로 표시되는 기를 나타내고;

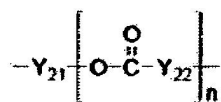
<122> A는 화학식 I-3a, I-3b 또는 I-3c로 표시되는 기를 나타내고;

<123> P는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타내고;

<124> a, b 및 c가 0~3의 정수를 나타내고, d가 1~3의 정수를 나타내고, m이 0~4의 정수를 나타내고, 여기서 a+b+c+d+m=6이고, 또한 a, b 및 c가 동시에 0이 되는 것은 아니고;

<125> j가 0 또는 1의 정수, k 및 l이 0~10의 정수를 각각 나타낸다.

<126> [화학식 I-1]



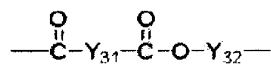
<127> 상기 화학식 I-1 중의,

<128> Y₂₁ 및 Y₂₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

<129> Y₂₁은 상기 화학식 I 중의 아크릴로일기의 O와 결합하고,

<130> n은 1~10의 정수를 나타낸다.

<131> [화학식 I-2]

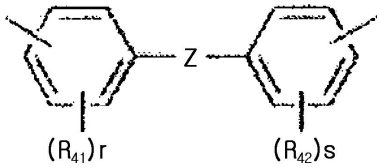


<132> 상기 화학식 I-2 중의,

<133> Y₃₁ 및 Y₃₂는 각각 독립하여 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

<134> Y₃₂는 상기 화학식 I 중의 아크릴로일기의 O와 결합한다.

<138> [화학식 I-3a]



<139>

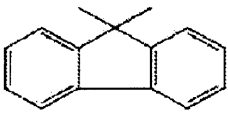
<140> 상기 화학식 I-3a 중의,

<141> R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립하여 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타내고,

<142> Z는 단일 결합, -O-기, -S-기, -SO₂-기, -C(R₄₃)(R₄₄)-기 또는 하기의 화학식 t1로 표시되는 기를 나타내고, 여기서 R₄₃ 및 R₄₄는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고,

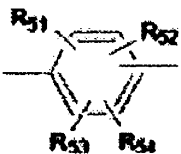
<143> r 및 s는 각각 독립하여 0~4의 정수를 나타낸다.

<144> [화학식 t1]



<145>

<146> [화학식 I-3b]

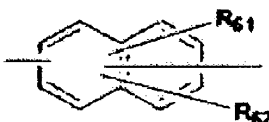


<147>

<148> 상기 화학식 I-3b 중의,

<149> R₅₁, R₅₂, R₅₃ 및 R₅₄는 각각 독립하여 수소 원자, 탄소수 1~4의 알킬기, 탄소수 1~4의 알콕시기 또는 나이트로기를 나타낸다.

<150> [화학식 I-3c]



<151>

<152> 상기 화학식 I-3c 중의,

<153> R₆₁ 및 R₆₂는 각각 독립하여 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기를 나타낸다.

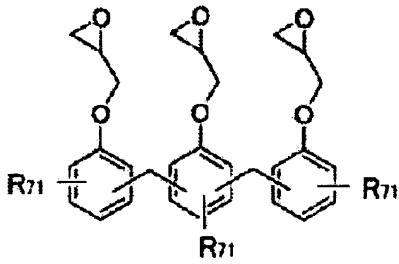
<154> 식 I로 표시되는 화합물은, (i) 벤젠다이카복실산 무수물 또는 벤젠테트라카복실산 무수물에, (ii) 하이드록실기 함유 (메트)아크릴레이트를 반응시켜, 카복실산에스터기와 카복실기를 생성시키고, (iii) 상기 반응에 의해 생성된 카복실기에 다가 글라이시딜에터를 결합시킴으로써 합성 가능하다.

<155> 상기 (i) 벤젠다이카복실산 무수물, 벤젠테트라카복실산 이무수물 또는 벤젠트라이카복실산 무수물의 예에는, 무수 프탈산, 도데센일 무수 프탈산, 옥테닐 무수 프탈산, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 이무수물이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

<156> 상기 (ii) 하이드록실기 함유 (메트)아크릴레이트의 예에는, 하이드록시알킬(탄소수 2~6) (메트)아크릴레이트, 폴리알킬렌(탄소수 2~6)글라이콜 모노(메트)아크릴레이트, 글라이세롤 모노(메트)아크릴레이트, 글라이세롤 다이아크릴레이트, 글라이세롤아크릴레이트 메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 사이클로헥세인다이메탄올 모노(메트)아크릴레이트; 또는 이들의 락톤(탄소수 4~8) 변성 또는 알킬렌(탄소수 2~6)옥사이드 변성 화합물이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

- <157> 상기 (iii) 다가 글라이시딜에터의 예에는, 페놀노볼락형의 글라이시딜에터, 바이페닐노볼락형의 글라이시딜에터, 크레졸노볼락형의 글라이시딜에터, 비스페놀 A형의 글라이시딜에터, 비스페놀 AD형의 글라이시딜에터, 비스페놀 F형의 글라이시딜에터, 다이페닐에터형의 글라이시딜에터, 설파이드형의 글라이시딜에터, 옥시설파이드형의 글라이시딜에터, 플루오렌형의 글라이시딜에터, 아다만틸형의 글라이시딜에터, 레조르신형의 글라이시딜에터, 카테콜형의 글라이시딜에터, 하이드로퀴논형의 글라이시딜에터가 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <158> 상기 화학식 I로 표시되는 화합물은, 분자 내에 아크릴로일기 또는 메타크릴로일기, 및 글라이시딜기를 포함하는 것을 필수로 한다.
- <159> 벤젠다이카복실산 무수물 또는 벤젠테트라카복실산 무수물과, 하이드록실기 함유 (메트)아크릴레이트의 반응물에, 다가 글라이시딜에터를 결합시키는 반응에서는, 반응을 촉진시키는 관점에서, 반응 온도를 40~180℃의 범위 내에서 거의 일정하게 하는 것이 바람직하고, 50~130℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 반응 온도는, 제 1의 (a)성분의 각종 원료를 혼합한 반응 혼합물 내의 온도를 의미한다. 반응 혼합물 내의 온도는 온도계 등을 사용함으로써 용이하게 측정할 수 있다.
- <160> 다가 글라이시딜에터를 결합시키는 반응에서는, 반응 촉진의 관점에서 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 사용되는 촉매의 바람직한 예에는, 유기 포스핀 화합물, 3급 아민류 화합물, 제4급 암모늄염류 화합물, 유기 인염류 화합물, 이미다졸류 화합물, 유기 금속 화합물이 포함된다.
- <161> 상기 유기 포스핀 화합물의 예에는, 트라이페닐포스핀이 포함된다. 상기 3급 아민류 화합물의 예에는, 트라이에틸아민, 트라이에탄올아민이 포함된다. 상기 제4급 암모늄염류 화합물의 예에는, 트라이메틸암모늄클로라이드, 트라이에틸벤질암모늄클로라이드가 포함된다. 상기 유기 인염류 화합물의 예에는, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드가 포함된다. 상기 이미다졸류 화합물의 예에는, 2-메틸이미다졸이 포함된다. 또한, 상기 유기 금속 화합물의 예에는, 옥텐산코발트가 포함된다.
- <162> 상기 촉매의 사용량은, 반응을 촉진시키는데 충분한 양인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 촉매의 사용량을 반응 혼합물의 전체 질량에 대하여 0.01~5.0질량%로 하는 것이 바람직하다.
- <163> 상기 반응 혼합물에는, 필요에 따라 중합 금지제를 넣을 수도 있다. 중합 금지제란, 반응 혼합물 중의 중합 반응의 진행을 억제하거나 또는 정지시키는 화합물을 의미한다. 중합 금지제는 특별히 한정되지 않고, 공지된 화합물을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 중합 금지제의 바람직한 예에는, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에터, 페노싸이아진, p-t-뷰틸카테콜, p-벤조퀴논 및 나프토퀴논이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <164> 또한, 반응 혼합물에는 유기 용매를 첨가할 수도 있다. 바람직한 유기 용매의 예에는, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족계 용매; 사이클로헥산온 등의 케톤계 용매; 프로필렌글라이콜모노메틸에터 등의 글라이콜계 용매가 포함되지만, 특별히 한정되지 않는다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <165> [제 2의 (a)성분]
- <166> 본 발명의 (a)성분의 바람직한 예에는, 상기 제 1의 (a)성분 이외에, (i) 분자 내에 3 또는 4개의 글라이시딜기를 갖는 에폭시 화합물과 (ii) 카복실기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체를 반응시켜서 얻어지는 (메트)아크릴로일기, 및 글라이시딜기를 갖는 화합물(「제 2의 (a)성분」이라고도 함)이 포함된다.
- <167> 본 발명의 제 2의 (a)성분을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예컨대, (i)성분 중의 글라이시딜기 중 1 또는 2개의 글라이시딜기와 (ii)성분 중의 카복실기를 반응시키는 방법을 들 수 있다.
- <168> 제 2의 (a)성분의 원료로서 사용되는 상기 (i)성분은, 분자 내에 3 또는 4개의 글라이시딜기를 갖는 화합물이면 좋고 특별히 한정되지 않지만, 액정 실링제의 원료로서 바람직한 (a)성분을 얻기 위해서는, (i)성분의 분자량이 400~800인 화합물이 바람직하다. 이러한 분자량을 갖는 (i)성분으로서 바람직한 예에는, 하기 화학식 i-1, i-2, i-3 또는 i-4로 표시되는 화합물이 포함된다.

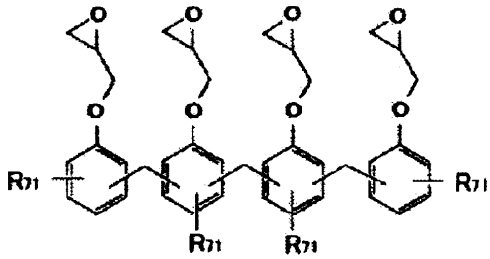
<169> [화학식 i-1]



<170>

<171> 상기 화학식 i-1 중의 R₇₁은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다.

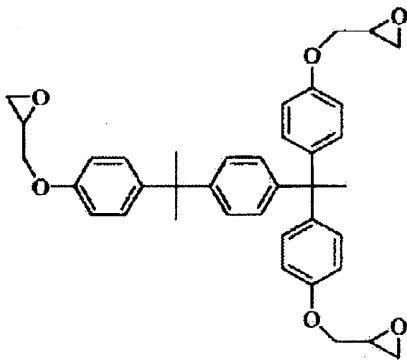
<172> [화학식 i-2]



<173>

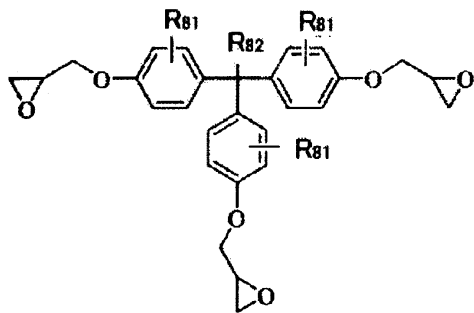
<174> 상기 화학식 i-2 중의 R₇₁은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다.

<175> [화학식 i-3]



<176>

<177> [화학식 i-4]



<178>

<179> 상기 화학식 i-4 중의,

<180> R₈₁은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고,

<181> R₈₂는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

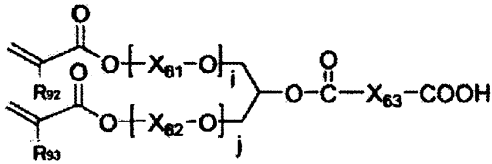
<182> 상기 R₇₁ 및 상기 R₈₁로 표시되는 탄소수 1~10의 알킬기의 예에는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 펜틸기, 아이소펜틸기, t-펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥

<199> Y₅₁은 상기 화학식 ii-1 중의 아크릴로일기의 O와 결합하고,

<200> n은 1-10의 정수를 나타낸다.

<201> 상기 화학식 t2 중의 Y₅₁ 및 Y₅₂로서 바람직한 탄소수 1-10의 알킬렌기의 예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 헥사메틸렌기, 사이클로헥실렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기 및 데카메틸렌기가 포함된다. 그 중에서도 탄소수 2-6의 알킬렌기가 바람직하다. 또한, 상기 화학식 t2 중의 n은 1-10의 정수를 나타내지만, 보다 바람직하게는 1-6의 정수이다.

<202> [화학식 ii-2]



<203>

<204> 상기 화학식 ii-2 중의,

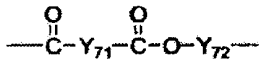
<205> R₉₂ 및 R₉₃은 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

<206> X₆₁은 하기의 화학식 t3으로 표시되는 기를 나타내고, X₆₂는 탄소수 1-10의 알킬렌기를 나타내고,

<207> X₆₃은 탄소수 1-20의 알킬렌기 또는 탄소수 2-6의 알케닐렌기를 나타내고,

<208> i 및 j는 각각 독립하여 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

<209> [화학식 t3]



<210>

<211> 상기 화학식 t3 중의,

<212> Y₇₁ 및 Y₇₂는 각각 독립하여 탄소수 1-10의 알킬렌기를 나타내고,

<213> CO기는 상기 화학식 ii-2 중의 아크릴로일기의 O와 결합한다.

<214> 상기 화학식 ii-2 중의 R₆₁ 및 R₆₂로서 바람직한 탄소수 1-10의 알킬렌기의 예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 헥사메틸렌기, 사이클로헥실렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기 및 데카메틸렌기가 포함된다.

<215> 상기 화학식 ii-2 중의 X₆₃으로서 바람직한 탄소수 1-20의 알킬렌기의 예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 헥사메틸렌기, 사이클로헥실렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 노나메틸렌기, 도데카메틸렌기, 펜타데카메틸렌기, 헥사데카메틸렌기 및 옥타데카메틸렌기가 포함된다.

<216> 상기 화학식 ii-2 중의 X₆₃으로서 바람직한 탄소수 2-6의 알케닐렌기의 예에는, -CH=CH-기, -CH=CH-CH₂-기, -CH=CH-CH₂-CH₂-기 및 -CH₂-CH=CH-CH₂-기가 포함된다. 또한, X₆₃은, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기 등의 탄소수 1-6의 알킬렌기, -CH=CH-기인 것이 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기 등의 탄소수 1-4의 알킬렌기, -CH=CH-기인 것이 보다 바람직하다.

<217> 상기 화학식 t3 중의 Y₇₁ 및 Y₇₂는, 상기 X₆₁에 해당한다. Y₇₁ 및 Y₇₂로서 바람직한 알킬렌기의 예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 메틸에틸렌기, 트라이메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 헥사메틸렌기, 사이클로헥실렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기 및 데카메틸렌기가 포함된다. 그 중에서도, 알킬렌기로는, 탄소수 2-6의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.

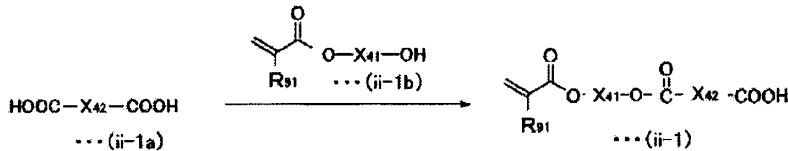
<218> [화학식 ii-1로 표시되는 화합물의 제조 방법]

<219> 상기 화학식 ii-1로 표시되는 화합물은, 공업적으로 제조되어 있는 경우도 있지만, 후술하는 반응식 1~3으로 표시되는 「하이드록실기를 갖는 (메트)아크릴산 유도체」와 「2개의 카복실기를 갖는 화합물」과의 에스터화 반응에 의해 용이하게 제조할 수도 있다. 여기서, 상기 카복실기의 예에는, 산 할라이드기나 산 무수물기와 같은 카복실기가 될 수 있는 전구체도 포함된다.

<220> [반응식 1]

<221> 하기 반응식 1의 반응은, 2개의 카복실기를 갖는 화학식 ii-1a로 표시되는 화합물과, 하이드록실기를 갖는 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물과의 부분 에스터화 반응이다. 부분 에스터화 반응이란, 분자 내에 복수개의 카복실기를 갖는 화합물의 카복실기의 일부분만을, 하이드록실기를 갖는 화합물로 에스터화시키는 반응을 의미한다.

반응식 1



<222>

<223> 상기 반응식 1 중의,

<224> X₄₂는 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내고,

<225> X₄₁은 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 상기 화학식 t2로 표시되는 기를 나타내고,

<226> R₉₁은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

<227> 반응식 1의 반응에 있어서, 상기 화학식 ii-1a로 표시되는 화합물과 상기 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물과의 양비는 특별히 한정되지 않지만, 최종 목적물인 화학식 ii-1의 화합물 중에 카복실기를 남길 필요가 있으므로, 하이드록실기의 사용량을 카복실기의 전체량보다 적게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 화학식 ii-1a로 표시되는 화합물의 물질량을 M1로 하고, 상기 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물의 물질량을 M2로 할 때, M1/M2=1인 것이 바람직하다.

<228> 반응식 1의 반응에 있어서, 하이드록실기의 사용량을 카복실기의 전체량보다 많게 하면, 반응식 1에 따른 반응 혼합물 중에서 에스터화 반응이 과도하게 촉진되기 때문에, 최종 목적물 중에 카복실기를 부분적으로 남기는 것이 곤란해진다. 이 경우, 최종 목적물 중에 1개의 카복실기가 남도록 반응 도중에 에스터화 반응을 정지시키는 것이 필요해지지만, 소망하는 반응물의 단계에서 반응을 정지시키는 것은 용이하지 않기 때문에, 각 유기기의 사용량을 적절히 조정하는 것이 바람직하다.

<229> 상기 반응물은, 공지의 분석 수단에 의해 파악할 수 있다. 반응물을 측정하는 분석 수단의 바람직한 예에는, 액체 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피 및 IR 분석 장치가 포함된다. 또한, 반응식 1에서는, 최종 목적물인 화학식 ii-1로 표시되는 화합물을 보다 정확하게, 또한 정제 수율을 높게 하여 제조하기 위해, 적절히 반응물을 측정하면서 에스터화 반응을 진행시키는 것이 바람직하다.

<230> 반응식 1의 부분 에스터화 반응에서는, 반응을 촉진시키는 관점에서, 에스터화 촉매를 사용할 수도 있다. 에스터화 촉매란, 카복실산과 알코올의 에스터화 반응을 활성화시키는 촉매를 의미한다. 이러한 에스터화 촉매의 바람직한 예에는, 광산(鑛酸), 유기산 및 루이스산이 포함되지만 특별히 한정되지 않고, 에스터화 촉매로서 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 상기 광산의 예에는 염산이나 황산이 포함된다. 유기산의 예에는, 메테인설폰산, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산이 포함된다. 또한, 상기 루이스산의 예에는, 삼불화붕소 및 삼염화알루미늄이 포함된다.

<231> 상기 에스터화 촉매의 사용량은, 이러한 부분 에스터화 반응을 촉진시키기 위해 충분한 양인 것이 바람직하다. 부분 에스터화 반응을 촉진시키는 관점에서, 에스터화 촉매의 사용량은, 반응 혼합물의 전체 질량에 대하여 0.001~50질량%로 하는 것이 바람직하고, 0.01~30질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.

<232> 또한, 상기 부분 에스터화 반응에서는, 반응시에 물이 생성된다. 이 때, 이러한 반응을 촉진시키기 위해서는, 반응 혼합물 중에서 부생성물인 물을 제거하는 것이 바람직하다. 반응 혼합물 중에서 물을 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 벤젠이나 톨루엔과 같이 비점이 물과 같은 정도인 용매를 사용하여, 이 용매와

함께 물을 공비(共沸)시키는 방법이나, 분자체(molecular sieve) 등의 탈수제를 사용하는 방법이 포함된다.

<233> 반응식 1의 반응은, 무용매 중, 또는 이러한 반응에 대하여 불활성인 용매 중에서 행할 수도 있다. 반응식 1에서 바람직하게 사용되는 용매의 예에는, 탄화수소계 용매, 케톤계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매 및 할로젠계 용매가 포함되지만 특별히 한정되지 않는다.

<234> 상기 탄화수소계 용매의 예에는, n-헥세인, 벤젠 또는 톨루엔이 포함된다. 상기 케톤계 용매의 예에는, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸아이소부틸케톤이 포함된다. 상기 에스터계 용매의 예에는, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸이 포함된다. 상기 에터계 용매의 예에는, 디에틸에터, 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥세인이 포함된다. 또한, 상기 할로젠계 용매의 예에는, 다이클로로메테인, 클로로폼, 사염화탄소, 1,2-다이클로로에테인 또는 퍼크렌이 포함된다. 이들 용매는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

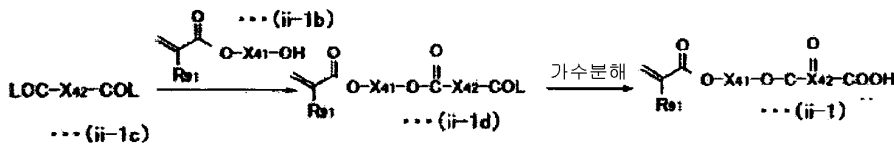
<235> 반응식 1의 반응 온도는 특별히 한정되지 않지만, 단시간에 효율 좋게 또한 충분히 상기 부분 에스터화 반응을 진행시키는 관점에서, 50~150℃의 범위 내에서 거의 일정하게 하는 것이 바람직하고, 70~120℃로 하는 것이 보다 바람직하다.

<236> 반응식 1의 반응 시간은, 반응 온도나, 상기 화학식 ii-1a로 표시되는 화합물, 상기 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물, 또는 반응 용매 등의 종류나 조합, 사용량에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 이러한 부분 에스터화 반응의 진행 상태 등을 고려하면, 수 분~100시간의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 0.5~50시간으로 하는 것이 보다 바람직하며, 1~20시간으로 하는 것이 특히 바람직하다.

<237> [반응식 2]

<238> 하기에 나타내는 대로, 반응식 2의 반응은, 2개의 산 할라이드기를 갖는 화학식 ii-1c로 표시되는 화합물과, 하이드록실기를 갖는 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물과의 부분 에스터화 반응, 및 반응 혼합물 중에 잔존하고 있는 산 할라이드기를 가수분해시켜서 최종 목적물인 화학식 ii-1의 화합물을 생성시키는 2단계 반응이다.

반응식 2



<239>

<240> 반응식 2 중의,

<241> X_{41} 은 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 상기 화학식 t2로 표시되는 기를 나타내고,

<242> X_{42} 은 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내고,

<243> R_{91} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

<244> COL은 산 할라이드기를 나타내고 있고, 이 중에서 L은 할로젠(Cl 또는 Br)을 나타낸다.

<245> 반응식 2에서는, 최종 목적물 중에 카복실기를 남길 필요가 있다. 그 때문에, 반응식 2의 1단계 반응인 상기 부분 에스터화 반응에서, 하이드록실기의 양을 산 할라이드기의 전체량보다 적게 하는 것이 바람직하다. 여기서, 하이드록실기의 양을 산 할라이드기의 전체량보다 많게 하면, 소망하는 반응물의 단계에서 반응을 정지시킬 필요가 있다. 단, 소망하는 반응물에서 정확하게 반응을 정지시키는 것은 곤란하므로 바람직하지 않다.

<246> 상기 반응물은, 공지의 분석 수단을 사용하여 측정 가능하다. 반응식 2를 진행하고 있는 사이에 반응물을 적절히 측정하면, 소망하는 반응물의 단계에서 반응을 정지 또는 진행시키는 것이 가능해진다. 이러한 분석 수단의 예에는, 액체 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피 또는 IR 분석 장치가 포함된다.

<247> 상기 부분 에스터화 반응은, 무용매 중, 또는 이러한 반응에 대하여 불활성인 용매 중에서 행할 수도 있다. 이러한 용매의 예에는, 탄화수소계 용매, 케톤계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 할로젠계 용매가 포함된다.

<248> 상기 탄화수소계 용매의 예에는, n-헥세인, 벤젠 또는 톨루엔이 포함된다. 상기 케톤계 용매의 예에는, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸아이소부틸케톤이 포함된다. 상기 에스터계 용매의 예에는, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸이 포함된다. 상기 에터계 용매의 예에는, 디에틸에터, 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥세인이

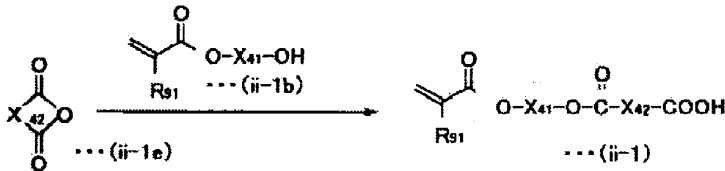
포함된다. 또한, 상기 할로젠계 용매의 예에는, 다이클로로메테인, 클로로폼, 사염화탄소, 1,2-다이클로로에테인 또는 프크렌이 포함된다. 이들 용매는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

- <249> 상기 부분 에스터화 반응에서는, 산 할로젠기와 하이드록실기의 반응에 의해 부생성물로서 할로젠화 수소(예컨대, 염화 수소 등)가 생성된다. 이러한 할로젠화 수소는 반응 생성물의 특성을 저하시킬 우려가 있으므로, 반응 혼합물 중으로부터 가능한 한 제거하는 것이 바람직하다. 할로젠화 수소를 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않고 공지된 방법을 사용하면 되지만, 취급이 용이하다는 등의 특징으로부터, 탈할로젠화 수소제가 유용하다.
- <250> 탈할로젠화 수소제의 바람직한 예에는, 유기 염기 화합물 또는 무기 염기 화합물이 포함된다. 상기 유기 염기 화합물의 예에는, 트라이에틸아민, 피리딘, 피코린, 다이메틸아닐린, 디에틸아닐린, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인(DABCO) 및 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU)이 포함된다. 또한, 무기 염기 화합물의 예에는, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 및 수산화마그네슘이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <251> 상기 탈할로젠화 수소제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 반응 혼합물 중에 생성된 할로젠화 수소를 제거하는데 충분한 양인 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 탈할로젠화 수소제의 사용량은, 하이드록실기 1몰에 대하여 0.1~10몰인 것이 바람직하고, 0.5~5몰인 것이 보다 바람직하며, 1~3몰인 것이 특히 바람직하다.
- <252> 반응식 2에 있어서 2단계째의 반응인 가수분해 반응은, 1단계째의 부분 에스터화 반응 종료시에 얻어지는 반응 혼합물 중에 물을 가함으로써 행해진다. 부분 에스터화 반응이 종료된 후의 반응 혼합물 중에 물을 가하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 물을 일괄하여 가할 수도 있고, 또는 적하할 수도 있다. 그 중에서도, 반응을 서서히 진행시키는 관점에서, 적하에 의한 후자의 방법이 바람직하다.
- <253> 상기 가수분해 반응에서의 물의 사용량은, 가수분해 반응을 촉진시키는 관점에서, 반응 혼합물 중에 잔존하는 산 할라이드기 1몰에 대하여 1~100몰인 것이 바람직하고, 5~50몰인 것이 보다 바람직하다.
- <254> 상기 가수분해 반응은, 물을 적하할 때에 공지의 분석 수단에 의해 반응 혼합물 중의 반응물을 확인하고, 소망하는 반응물에서 물의 적하를 속행 또는 정지시킴으로써, 반응을 진행시키거나 또는 정지시킬 수 있다. 분석 수단의 예에는, 액체 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피 및 IR 분석 장치가 포함된다.
- <255> 또한, 상기 가수분해 반응에서는, 잔존하는 산 할로젠화물과 첨가하는 물과의 반응에 의해 부생성물로서 할로젠화 수소(예컨대, 염화 수소 등)가 생성되지만, 할로젠화 수소는 반응 생성물의 특성을 저하시킬 우려가 있다. 그 때문에, 반응 혼합물 중에 생성된 할로젠화 수소는 가능한 한 제거하는 것이 바람직하다. 할로젠화 수소를 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 작업성이나 입수가 용이하다는 등의 관점에서, 탈할로젠화 수소제가 바람직하게 사용된다.
- <256> 상기 탈할로젠화 수소제의 예에는, 유기 염기 화합물, 또는 무기 염기 화합물이 포함된다. 구체적으로, 상기 유기 염기 화합물의 예에는, 트라이에틸아민, 피리딘, 피코린, 다이메틸아닐린, 디에틸아닐린, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인(DABCO), 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU)이 포함된다. 한편, 상기 무기 염기 화합물의 예에는, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 산화마그네슘이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <257> 상기 탈할로젠화 수소제의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 반응 혼합물 중에 존재하는 할로젠화 수소를 충분히 제거할 수 있는 양으로 하는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 탈할로젠화 수소제의 사용량은, 잔존하는 산 할라이드기 1몰에 대하여 0.5~10몰로 하는 것이 바람직하고, 1~5몰로 하는 것이 보다 바람직하다.
- <258> 반응식 2에 있어서, 상기 부분 에스터화 반응 및 가수분해 반응시의 반응 온도는 특별히 한정되지 않지만, 부분 에스터화 반응을 촉진시키는 관점에서, -78~150℃의 범위 내에서 거의 일정하게 하는 것이 바람직하고, -20~100℃로 하는 것이 보다 바람직하며, 0~80℃로 하는 것이 특히 바람직하다.
- <259> 상기 부분 에스터화 반응에서의 반응 시간은, 반응 온도나, 사용하는 용매의 종류나 그의 조합, 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물 및 화학식 ii-1c로 표시되는 화합물의 사용량 등에 따라 적절히 설정할 수 있고 특별히 한정되지 않는다. 이러한 반응을 촉진시키는 관점에서, 보통은 수 분~100시간으로 하는 것이 바람직하고, 30분~50시간인 것이 보다 바람직하다. 이 때, 반응 시간을 1~20시간으로 하면, 생산성을 저하시키는 일 없이 이러한 반응을 촉진시킬 수 있으므로 특히 바람직하다.

<260> [반응식 3]

<261> 하기에 나타내는 대로, 반응식 3의 반응은, 산 무수물기를 갖는 화학식 ii-1e로 표시되는 화합물과, 하이드록실기를 갖는 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물과의 개환 에스터화 반응이다. 반응식 3의 반응은, 개환 에스터화 반응에 의해 카복실기가 잔존한 상기 화학식 ii-1로 표시되는 화합물이 얻어지기 쉽다. 그 때문에, 반응식 1-3 중에서는, 상기 화학식 ii-1로 표시되는 화합물의 제조 방법으로서 가장 바람직하다.

반응식 3



<262>

<263> 반응식 3 중의,

<264> X₄₁은 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 상기 화학식 t2로 표시되는 기를 나타내고,

<265> X₄₂는 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내고,

<266> R₉₁은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

<267> 상기 개환 에스터화 반응에 있어서, 산 무수물기와 하이드록실기의 배합비는 특별히 한정되지 않지만, 이러한 개환 에스터화 반응을 촉진시키는 관점에서, 하이드록실기의 사용량을, 산 무수물기 1몰에 대하여 0.1~10몰로 하는 것이 바람직하고, 0.5~5몰로 하는 것이 보다 바람직하며, 0.8~3몰로 하는 것이 특히 바람직하다.

<268> 상기 개환 에스터화 반응은, 무용매 중에서, 또는 반응에 대하여 불활성인 용매 중에서 행할 수도 있다. 이러한 용매의 예에는, 탄화수소계 용매, 케톤계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 할로젠계 용매, 극성 용매가 포함되지만 특별히 한정되지 않는다.

<269> 상기 탄화수소계 용매의 예에는, n-헥세인, 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌이 포함된다. 상기 케톤계 용매의 예에는, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸아이소부틸케톤이 포함된다. 상기 에스터계 용매의 예에는, 아세트산 에틸 또는 아세트산부틸이 포함된다. 상기 에터계 용매의 예에는, 다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥세인이 포함된다. 상기 할로젠계 용매의 예에는, 다이클로로메테인, 클로로폼, 사염화탄소, 1,2-다이클로로에테인 또는 퍼크렌이 포함된다. 또한, 상기 극성 용매의 예에는, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸이미다졸리딘, 다이메틸설폭사이드 및 설포레인이 포함된다. 이들 용매는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

<270> 상기 개환 에스터화 반응에서는, 필요에 따라 이러한 반응을 활성화시키는 촉매를 사용할 수도 있다. 이러한 촉매의 예에는, 유기 포스핀 화합물, 3급 아민류 화합물, 제4급 암모늄염류 화합물, 유기 인염류 화합물, 이미다졸류 화합물, 유기 금속 화합물류가 포함된다.

<271> 상기 유기 포스핀 화합물의 예에는, 트라이페닐포스핀이 포함된다. 상기 3급 아민류 화합물의 예에는, 트라이에틸아민, 트라이에탄올아민이 포함된다. 상기 제4급 암모늄염류 화합물의 예에는, 트라이메틸암모늄클로라이드, 트라이에틸벤질암모늄클로라이드가 포함된다. 상기 유기 인염류 화합물의 예에는, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드가 포함된다. 상기 이미다졸류 화합물의 예에는, 2-메틸이미다졸이 포함된다. 또한, 상기 유기 금속 화합물의 예에는, 옥텐산코발트가 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

<272> 상기 촉매의 사용량은, 반응시에 충분한 반응 속도를 얻는 관점에서, 반응 혼합물의 질량에 대하여 0.01~10.0질량%의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 0.01~5.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.

<273> 상기 개환 에스터화 반응에서의 반응 온도는 특별히 한정되지 않고, 이러한 반응을 효율 좋게 또한 효과적으로 진행시키는 관점에서, 0℃~200℃의 범위 내에서 거의 일정하게 하는 것이 바람직하고, 0~150℃로 하는 것이 보다 바람직하다.

<274> 상기 개환 에스터화 반응에서의 반응 시간은, 반응 온도나 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물, 화학식 ii-1e로 표

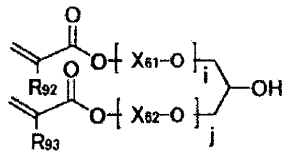
시되는 화합물 등의 사용량, 또는 용매의 종류나 조합 등에 따라 적절히 설정하면 좋고 특별히 한정되지 않는다. 이러한 반응을 효율 좋게 또한 효과적으로 진행시키는 관점에서, 수 분~수 십 시간으로 하는 것이 바람직하다.

<275> 또한, 반응식 3에서는, 공지의 분석 수단에 의해 반응물을 확인하면서, 임의의 반응물로 반응을 진행시키거나 또는 정지시킬 수도 있다. 이러한 분석 수단의 예에는, 액체 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피 및 IR 분석 장치가 포함된다.

<276> [화학식 ii-2로 표시되는 화합물]

<277> 다음으로, 상기 화학식 ii-2로 표시되는 화합물에 대하여 설명한다. 상기 화학식 ii-2로 표시되는 화합물은, 상기 반응식 1~3에서 사용되는 화학식 ii-1b로 표시되는 화합물을, 하기의 화학식 ii-2a로 표시되는 하이드록실기를 갖는 (메트)아크릴로일 유도체로 대체함으로써 제조된다.

<278> [화학식 ii-2a]



<279>

<280> 상기 화학식 ii-2a 중의,

<281> R92 및 R93은 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

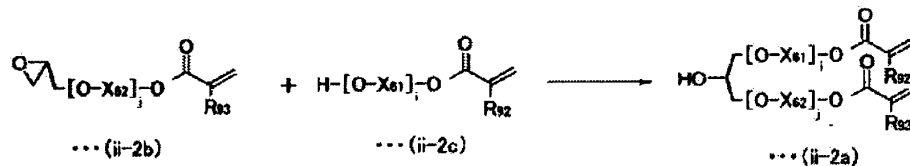
<282> X61은 상기 화학식 t3으로 표시되는 기를 나타내고, X62는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

<283> i 및 j는 각각 독립하여 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

<284> [반응식 4]

<285> 상기 화학식 ii-2a로 표시되는 화합물은 하기의 반응식 4에 따라 제조된다.

반응식 4



<286>

<287> 반응식 4에 있어서,

<288> R92 및 R93은 각각 독립하여 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

<289> X61은 상기 화학식 t3으로 표시되는 기를 나타내고, X62는 탄소수 1~10의 알킬렌기를 나타내고,

<290> i 및 j는 각각 독립하여 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

<291> 상기 반응식 4의 반응은, 글라이시딜에터기를 갖는 상기 화학식 ii-2b로 표시되는 화합물과, 알코올기를 갖는 상기 화학식 ii-2c로 표시되는 화합물의 개환 에스터화 반응에 의해, 하이드록실기를 갖는 상기 화학식 ii-2a로 표시되는 (메트)아크릴로일 유도체를 합성하는 반응이다.

<292> 반응식 4의 개환 에스터화 반응은, 무용매 중에서, 또는 이러한 반응에 대하여 불활성인 용매 중에서 행할 수도 있다. 이러한 용매의 예에는, n-헥세인, 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌 등의 탄화수소계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸아이스부틸케톤 등의 케톤계 용매; 다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥세인 등의 에스테르계 용매; 다이클로로메테인, 클로로폼, 사염화탄소, 1,2-다이클로로에테인 또는 파크렌 등의 할로젠계 용매; N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸이미다졸리디논, 다이메틸설폭사이드 및 설펀올렌 등의 극성 용매가 포함된다. 이들 용매는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

<293> 상기 개환 에스터화 반응에서는, 필요에 따라 이러한 반응의 활성화에 작용하는 촉매를 사용할 수도 있다. 이

러한 촉매의 예에는, 트라이페닐포스핀 등의 유기 포스핀 화합물; 트라이에틸아민트라이에탄올아민 등의 3급 아민류; 트라이메틸암모늄클로라이드, 트라이에틸벤질암모늄클로라이드 등의 제4급 암모늄염류; 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 유기 인염류; 2-메틸이미다졸 등의 이미다졸류; 옥텐산코발트 등의 유기 금속 화합물류가 포함된다. 이들 촉매는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

<294> 상기 촉매의 사용량은, 반응시에 충분한 반응 속도를 얻는 관점에서, 반응식 4에서의 반응 혼합물의 전체 질량에 대하여 0.01~10.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 0.01~5.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에서는, 복수 종류의 활성화 용매를 사용하는 경우, 그들의 총사용량을 상기 촉매의 사용량으로 간주한다.

<295> 상기 개환 에스터화 반응에서의 반응 온도는 특별히 한정되지 않고, 이러한 반응을 진행시키기 위해 충분한 온도이면 된다. 상기 반응 온도는, 0~200℃의 범위에서 거의 일정하게 하는 것이 바람직하고, 0~150℃로 하는 것이 보다 바람직하다.

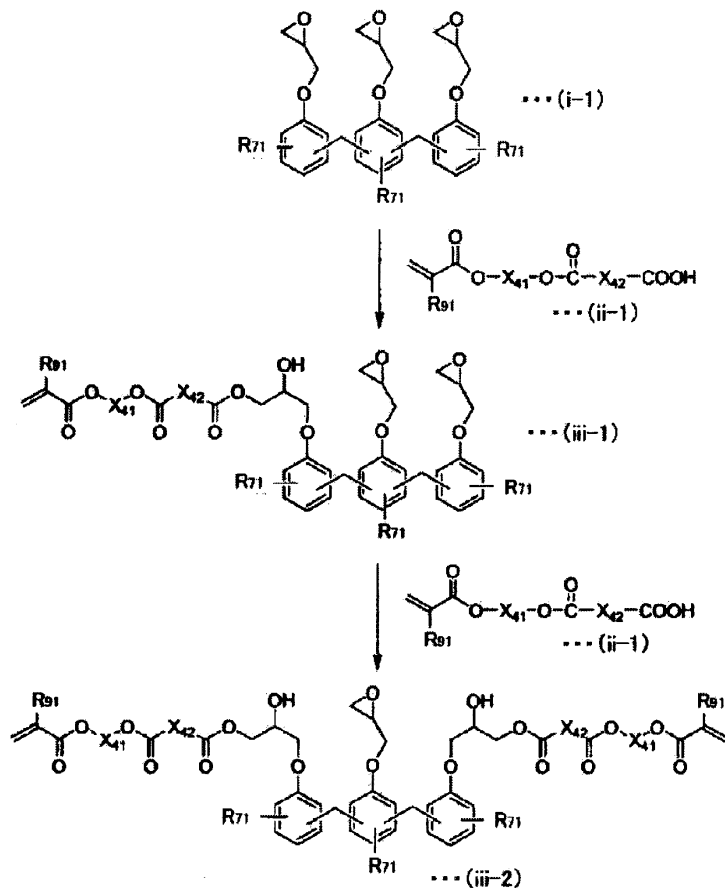
<296> 상기 개환 에스터화 반응에서의 반응 시간은, 반응 온도나 원료로서 사용되는 상기 화학식 ii-2b로 표시되는 화합물 및 화학식 ii-2c로 표시되는 화합물의 사용량, 또는 용매나 촉매 등의 종류나 조합, 사용량 등에 따라 적절히 설정할 수 있고 특별히 한정되지 않는다. 이러한 반응을 충분히 진행시키는 관점에서, 보통은 수 분~수 십 시간으로 하는 것이 바람직하다.

<297> 또한, 반응식 4에서는, 공지의 분석 수단에 의해 반응을 확인하면서, 임의의 반응물로 반응을 진행시키거나 또는 정지시킬 수도 있다. 분석 수단의 예에는, 액체 크로마토그래피, 박층 크로마토그래피 및 IR 분석 장치가 포함된다.

<298> [반응식 5]

<299> 본 발명의 바람직한 제 2의 (a)성분은, 예컨대, 하기 반응식 5에 나타내는 반응에 의해 얻을 수 있다.

반응식 5



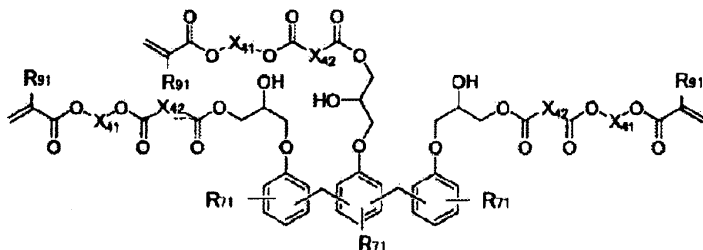
<300>

<301> 상기 반응식 5에 있어서,

<302> X_{42} 는 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내고,

- <303> X_{41} 은 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 상기 화학식 t2로 표시되는 기를 나타내고,
- <304> R_{71} 은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고,
- <305> R_{91} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- <306> 반응식 5의 반응은, 3개의 글라이시딜기를 갖는 상기 화학식 i-1로 표시되는 화합물과, 카복실기를 갖는 상기 화학식 ii-1로 표시되는 화합물을 원료로 하여, 축차적으로 개환 에스터화 반응시킴으로써, 최종적으로 분자 내에 글라이시딜기 및 (메트)아크릴로일기를 갖고 있고 화학식 iii-2로 표시되는 화합물을 생성시키는 반응(「축차 개환 에스터화 반응」이라고도 함)이다.
- <307> 상기 축차 개환 에스터화 반응에서는, 우선, 상기 화학식 i-1로 표시되는 화합물을 출발 원료로 하여, 이 화합물이 갖는 1개의 글라이시딜기와, 상기 화학식 ii-1로 표시되는 화합물 중의 카복실기가 개환 에스터화 반응하여, 2작용 에폭시 수지인 화학식 iii-1의 화합물이 생성된다. 그리고, 또한 화학식 iii-1로 표시되는 화합물과, 화학식 ii-1로 표시되는 화합물이 개환 에스터화 반응하여, 최종적으로 화학식 iii-2로 표시되는 화합물이 생성된다.
- <308> 상기 화학식 iii-2로 표시되는 화합물은, 액정에 대한 용해도가 낮게 억제되므로 바람직한 고분자량체이다. 또한, 분자 내에 글라이시딜기를 갖고 있고, 에폭시 경화제에 대한 반응성이 높으므로, 자광 영역과 같은 장소에서도 높은 경화성을 나타낸다.
- <309> 상기 축차 개환 에스터화 반응에 있어서, 글라이시딜기와 카복실기의 배합비는 특별히 한정되지 않지만, 반응식 5에서는 반응 도중의 생성물인 상기 화학식 iii-1의 화합물 및 최종 목적물인 상기 화학식 iii-2의 화합물 중에 글라이시딜기를 남기는 것이 필요하다. 그 때문에, 카복실기의 사용량을 글라이시딜기의 사용량보다 적게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 화학식 ii-1로 표시되는 화합물의 사용량을, 상기 화학식 i-1로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 1~2.8몰로 하는 것이 바람직하고, 1.3~2.5몰로 하는 것이 보다 바람직하다.
- <310> 이에 대하여, 반응식 5에 있어서, 카복실기의 사용량을 글라이시딜기의 사용량보다 많게 하면, 반응이 촉진되기 때문에, 화학식 i-1로 표시되는 화합물이 갖는 3개의 글라이시딜기가 모든 카복실기와 개환 에스터화 반응하여, 하기의 화학식 iv로 표시되는 것과 같은 화합물이 생성될 가능성이 매우 높다. 화학식 iv로 표시되는 화합물은 고분자량체이므로 액정에 대한 용해도는 낮게 억제되어 있는 한편, 에폭시 경화제와의 반응성이 높은 글라이시딜기를 갖고 있지 않다. 그 때문에, 이러한 화합물은 낮은 경화성이 염려되므로, 액정 실링제의 원료로서는 적당하지 않다.
- <311> 화학식 iii-1로 표시되는 화합물 및 화학식 iii-2로 표시되는 화합물 중에 부분적으로 글라이시딜기를 남기기 위해, 원하는 반응물의 단계에서 반응을 정지시킬 필요가 있지만, 정확하게 소망하는 반응물에서 반응을 정지시키는 것은 곤란하다. 따라서, 반응식 5를 행할 때에는, 글라이시딜기와 카복실기의 배합비를 상기한 바와 같이 조정하여 두는 것이 바람직하다.

<312> [화학식 iv]



- <313>
- <314> 상기 화학식 iv 중의 X_{42} 는,
- <315> 탄소수 1~20의 알킬렌기 또는 탄소수 2~6의 알케닐렌기를 나타내고,
- <316> X_{41} 은 탄소수 1~10의 알킬렌기 또는 상기 화학식 t2로 표시되는 기를 나타내고,
- <317> R_{91} 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.
- <318> 상기 반응물은, 공지의 분석 수단에 의해 확인하는 것이 가능하다. 상기 분석 수단의 예에는, 액체 크로마토그

래피, 박층 크로마토그래피 및 IR 분석 장치가 포함된다.

- <319> 상기 축차 개환 에스터화 반응은, 무용매 중에서, 또는 이러한 반응에 대하여 불활성인 용매 중에서 행할 수도 있다. 이러한 용매의 예에는, 탄화수소계 용매, 케톤계 용매, 에스터계 용매, 에터계 용매, 할로젠계 용매, 극성 용매가 포함된다.
- <320> 상기 탄화수소계 용매의 예에는, n-헥세인, 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌이 포함된다. 상기 케톤계 용매의 예에는, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸아이소부틸케톤이 포함된다. 상기 에스터계 용매의 예에는, 아세트산 에틸 또는 아세트산부틸이 포함된다. 상기 에터계 용매의 예에는, 다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란 또는 다이옥세인이 포함된다. 상기 할로젠계 용매의 예에는, 다이클로로메테인, 클로로폼, 사염화탄소, 1,2-다이클로로에테인 또는 프라켄이 포함된다. 또한, 상기 극성 용매의 예에는, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸이미다졸리디논, 다이메틸설폭사이드 및 설포레인이 포함된다. 이들 용매는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <321> 상기 축차 개환 에스터화 반응에서는, 필요에 따라 이러한 반응의 활성화에 작용하는 촉매를 사용할 수도 있다. 이러한 촉매의 예에는, 유기 포스핀 화합물, 3급 아민류 화합물, 제4급 암모늄염류 화합물, 유기 인염류 화합물, 이미다졸류 화합물, 유기 금속 화합물이 포함된다.
- <322> 상기 촉매 중, 상기 유기 포스핀 화합물의 예에는 트라이페닐포스핀이 포함된다. 상기 3급 아민류 화합물의 예에는 트라이에틸아민, 트라이에탄올아민이 포함된다. 상기 제4급 암모늄염류 화합물의 예에는 트라이메틸암모늄클로라이드, 트라이에틸벤질암모늄클로라이드가 포함된다. 상기 유기 인염류 화합물의 예에는 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드가 포함된다. 상기 이미다졸류 화합물의 예에는, 2-메틸이미다졸이 포함된다. 상기 유기 금속 화합물의 예에는 옥텐산코발트가 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <323> 상기 촉매의 사용량은, 반응시에 충분한 반응 속도를 얻는 관점에서, 반응식 5에서의 반응 혼합물의 전체 질량에 대하여 0.01~10.0질량%로 하는 것이 바람직하고, 0.01~5.0질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.
- <324> 상기 축차 개환 에스터화 반응에서의 반응 온도는 특별히 한정되지 않고, 이러한 반응을 진행시키기 위해 충분한 온도이면 되지만, 상기 반응 온도를 0~200℃의 범위 내에서 거의 일정하게 하는 것이 바람직하고, 0~150℃로 하는 것이 보다 바람직하다.
- <325> 상기 축차 개환 에스터화 반응에서의 반응 시간은, 반응 온도나 사용하는 화합물의 사용량, 또는 용매나 촉매 등의 종류나 조합, 사용량 등에 따라 적절히 설정할 수 있고 특별히 한정되지 않는다. 이러한 반응을 촉진시키는 관점에서, 수 분~수 십 시간으로 하는 것이 바람직하다.
- <326> 반응식 5에서 표시되는 바와 같이 축차 개환 에스터화 반응시킴으로써, 분자 내에 글라이시딜기 및 (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물을 제조하는 형태는, 상기로 한정되는 것은 아니다. 즉, 출발 원료인 (i)성분으로서, 화학식 i-1 이외에, 화학식 i-2, i-3 또는 i-4를 사용할 수 있고, 또한 화학식 ii-1로 표시되는 상기 (ii) 성분으로서, 상기 화학식 ii-1로 표시되는 화합물 이외에, 아크릴산, 메타크릴산을 사용할 수 있다. 이들 화합물은 적절히 선택하고 조합하여 사용할 수 있다.
- <327> 본 발명의 (a)성분은, Fedors의 이론 용해도 파라미터(SP값)가 10~13(cal/cm³)^{1/2}의 범위에 있는 것이 바람직하다. 용해도 파라미터(SP값)의 산출 방법에는 여러 가지 수법이나 계산 방법이 존재하지만, 본 발명에서 사용되는 이론 용해도 파라미터는 Fedors가 고안한 계산 방법에 근거하는 것이 바람직하다(일본접착학회지, vol. 22, no. 10(1986)(53)(566)(Journal of Adhesion Society of Japan) 등 참조). 당해 계산 방법에서는 밀도의 값이 불필요하므로, 용해도 파라미터가 용이하게 산출가능하다. 상기 Fedors의 이론 용해도 파라미터(SP값)는 이하의 식으로 산출된다.

수학식 1

$$SP\text{값} = (\sum \Delta e l / \sum \Delta v l)^{1/2}$$

<328> 단, $\sum \Delta e l = (\Delta H - RT)$, $\sum \Delta v l = \text{몰용량의 합}$

<329> 여기서, 용해도 파라미터(SP값)가 상기 범위 내에 있으면, (a)성분의 상기 화학식 i-1로 표시되는 화합물의 액정에 대한 용해도가 작아져, 액정이 오염될 가능성이 낮게 억제되므로, 액정 표시 패널의 표시성이 높아 양호해

진다.

- <330> 본 발명의 (a)성분을 복수의 화합물을 원료로 하여 합성하는 경우, 이론 용해도 파라미터(SP값)는, 혼합되는 각 원료의 몰분율의 합에 근거하여 산출할 수 있다. 여기서 산출되는 이론 용해도 파라미터는, 상술한 범위 내인 것이 바람직하다.
- <331> 이하에, 액정 실링제의 원료로서 상술한 (a)성분과 병용될 수 있는 성분에 대하여 설명한다.
- <332> (b) 열잠재성 경화제
- <333> 본 발명의 열잠재성 경화제란, 에폭시 수지 등의 주제(主劑)와 혼합되어 있어도, 이러한 수지를 통상 보존하는 상태(실온, 가시광선하 등)에서는 에폭시기 등의 작용기와 반응하지 않지만, 열이나 광에 의해 작용기에 대하여 반응 활성을 보이는 경화제를 말한다.
- <334> 이러한 열잠재성 경화제를 액정 실링제에 포함시킴으로써, 액정 실링제의 점도 안정성이 향상된다. 이에 따라, 이러한 액정 실링제의 실온에서의 점도 안정성이 양호하게 유지되므로, 액정 실링제를 스크린 인쇄기나 디스펜서에 충전하여, 기판에 실링 패턴을 그릴 때에, 장시간에 걸쳐 안정하게 사용할 수 있다. 이와 같이 액정 실링제의 사용 가능 시간이 길어지면, 액정 표시 패널의 제조에 따른 생산성의 향상이 실현될 수 있다.
- <335> 본 발명의 열잠재성 경화제로는, (a)성분 중의 에폭시기 및 후술하는 (e) 에폭시 수지의 경화 촉진제로서 작용하는 열잠재성 에폭시 경화제가 바람직하게 사용된다. 열잠재성 에폭시 수지란, 작용기로서 에폭시기를 구비하고 있고 열잠재성을 갖는 화합물을 말한다.
- <336> 본 발명의 열잠재성 경화제로는 공지의 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 분자 내에 아미노기를 갖는 아민계 열잠재성 경화제가 바람직하다. 아민계 열잠재성 경화제는, 분자 내에 아미노기를 갖고 열잠재성을 나타내는 화합물을 의미한다. 이러한 아민계 열잠재성 경화제는, 실온 부근에서 에폭시기와 반응하지 않는 반면, 열을 가함에 따라 에폭시기와 급속히 반응한다. 또한, 일반적으로, 아민계 열잠재성 경화제와 에폭시 수지가 반응하여 얻어지는 경화물은, 가교 고분자이기 때문에 액정에 대한 용해도가 낮다. 아민에 의한 경화 속도는, 아민의 종류, 배합량 또는 에폭시 수지의 종류 등에 따라 다르다. 단, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 아민계 열잠재성 경화제는 특별히 한정되지 않고, 아민계 열잠재성 경화제로서 공지의 화합물 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- <337> 아민계 열잠재성 경화제의 바람직한 예에는, 유기산 다이하이드라자이드 화합물, 이미다졸 및 그의 유도체, 다이사이안다이아마이드, 방향족 아민, 에폭시 변성폴리아민 및 폴리아미노우레아 등이 포함된다. 이들은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <338> 또한, 열잠재성 경화제로는, 그의 용점 또는 환구법에 의한 연화점 온도가 75℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 이러한 열잠재성 경화제를 포함시킨 액정 실링제는, 실온에서의 점도 안정성이 보다 양호하게 유지되기 때문에, 액정 표시 패널을 제조하는 경우의 사용 가능 시간이 보다 한층 길어진다.
- <339> 용점 또는 환구법에 의한 연화점 온도가 75℃ 이상인 아민계 열잠재성 경화제의 예에는, 다이사이안다이아마이드류 화합물, 유기산 다이하이드라자이드 및 이미다졸 유도체가 포함된다.
- <340> 상기 다이사이안다이아마이드류 화합물의 예에는, 다이사이안다이아마이드(용점 209℃)가 포함된다. 상기 유기산 다이하이드라자이드의 예에는, 아디프산다이하이드라자이드(용점 181℃), 1,3-비스(하이드라지노카보에틸)-5-아이소프로필하이단토인(용점 120℃)이 포함된다. 상기 이미다졸 유도체의 예에는, 2,4-다이아미노-6-[2'-에틸이미다졸릴-(1')]에틸트리아진(용점 215~225℃), 2-페닐이미다졸(용점 137~147℃)이 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <341> 열잠재성 경화제의 배합량은, 액정 실링제 100질량부에 대하여 1~25질량부인 것이 바람직하고, 이러한 배합량이 5~15질량부인 것이 보다 바람직하다. 열잠재성 경화제의 배합량이 상기 범위에 있으면, 액정 실링제의 점도 안정성이 양호하다. 또한, 이러한 액정 실링제를 액정 표시 패널에 적용시킨 경우에는, 경화시킨 액정 실링제와 기판과의 접착 강도가 높으므로, 액정 표시 패널의 접착 신뢰성이 향상된다. 본 발명에 사용되는 열잠재성 경화제에는, 수세법, 재결정법 등에 의해, 고순도화 처리가 실시되어 있는 것이 바람직하다.
- <342> 이러한 열잠재성 경화제를 포함하는 본 발명의 액정 실링제는 일액(一液) 타입으로서 유용하다. 일액 타입의 액정 실링제란, 에폭시 수지 등의 주성분과 열잠재성 경화제와 같은 경화 촉진 성분이 사용하기 전의 단계에서 미리 균일하게 혼합되어 있어, 보존 안정성이 우수한 액정 실링제를 말한다. 보존 안정성이 우수하다는 것은,

액정 실링제를 실온 이하에서 보존하여도 경화 반응이 거의 진행되지 않는 것을 의미한다. 구체적으로는, 액정 실링제를 25℃에서 5일간 보존했을 때의 점도 증가율이, 보존 전의 액정 실링제 점도의 2배 이하인 것이 바람직하다.

<343> (c) 래디컬 중합 개시제

<344> 본 발명의 래디컬 중합 개시제란, 광 또는 열에 의한 에너지를 흡수하여 래디컬을 발생하는 화합물을 말한다. 래디컬 중합 개시제의 예에는, 광래디컬 중합 개시제, 열래디컬 중합 개시제가 포함된다.

<345> 본 발명에서는, 상기 (c)성분으로서, 광래디컬 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 광래디컬 중합 개시제란, 광조사를 받아 래디컬을 발생하는 화합물, 즉, 광에너지를 흡수하고 분해하여 래디컬종을 발생하는 화합물을 말한다. 이러한 광래디컬 중합 개시제를 포함하는 액정 실링제는, 광조사에 의한 경화가 가능해지므로, 액정 적하 방식에 사용한 경우에는, 애프터 큐어 등의 경화 처리가 불필요하고, 또한 액정 실링제의 경화 시간을 단축할 수 있으므로, 생산성의 향상이 실현될 수 있다.

<346> 광래디컬 중합 개시제는, 특별히 한정되지 않고 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 그 예에는, 벤조인계 화합물, 아세토펜논류 화합물, 벤조페논류 화합물, 싸이옥세인트류 화합물, α-아실옥심에스터류 화합물, 벤조인류 화합물, 벤조인에터류 화합물, 페닐글라이옥실레이트류 화합물, 벤질류 화합물, 아조계 화합물, 안트라퀴논류 화합물, 다이페닐설파이드계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 유기 색소계 화합물, 철-프탈로시아닌계 화합물이 포함된다. 이들은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

<347> 본 발명에서는, 상기한 바와 같이 상기 (c)성분으로서 열래디컬 중합 개시제를 사용할 수도 있다. 열래디컬 중합 개시제란, 가열되어 래디컬을 발생하는 화합물, 즉 열에너지를 흡수하고 분해하여 래디컬종을 발생하는 화합물을 말한다.

<348> 이러한 열래디컬 중합 개시제를, 광래디컬 중합제와 병용하여 액정 실링제를 조제하면, 기판을 접합시킨 후, 광에 의해 가경화시키고 나서 더 가열함으로써, 단시간에 액정 실링제를 충분히 경화시킬 수 있다. 이 때, 액정 실링제를 광만으로 경화시키면, 광이 직접적으로 조사되지 않는 차광 영역에서는, 액정 실링제가 미경화 부분으로서 남을수가 있지만, 경화시에 열을 사용하면, 차광 영역이든 아니든 관계없이 액정 실링제의 구석구석까지 경화시킬 수 있다. 그 때문에, 이러한 액정 실링제를 액정 표시 패널에 적용시킨 경우에는, 액정 오염성이 매우 낮고, 또한 경화시킨 액정 실링제와 기관과의 접촉 강도가 우수한 액정 표시 패널을 얻을 수 있다.

<349> 열래디컬 중합 개시제는, 특별히 한정되지 않고 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 그 예에는, 유기 과산화물, 아조 화합물, 치환에탄 화합물, 벤조인류 화합물, 벤조인에터류 화합물, 아세트페논류 화합물이 포함된다.

<350> 유기 과산화물의 예에는, 케톤퍼옥사이드, 퍼옥시케탈, 하이드로퍼옥사이드, 다이알킬퍼옥사이드, 퍼옥시에스터, 다이아실퍼옥사이드, 퍼옥시다이카보네이트로 분류되는 화합물이 포함된다.

<351> 유기 과산화물의 예를 이하에 나타낸다. 괄호 내의 숫자는 10시간 반감기 온도이다(와코준야쿠 카탈로그, API Corporation 카탈로그 및 전술한 폴리머핸드북 참조). 또한, 케톤퍼옥사이드류의 예에는, 메틸에틸케톤퍼옥사이드(109℃), 사이클로헥사노퍼옥사이드(100℃)가 포함된다.

<352> 아조 화합물의 예에는, 수용성 아조계 열래디컬 중합 개시제, 유용성(油溶性) 아조계 열래디컬 중합 개시제, 고분자 아조계 열래디컬 중합 개시제가 포함된다.

<353> 수용성 아조계 열래디컬 중합 개시제의 예에는, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로페인]다이설페이트다이하이드레이트(46℃), 2,2'-아조비스[N-(2-카보에틸)-2-메틸프로피온아미딘]하이드레이트(57℃), 2,2'-아조비스{2-[1-(2-하이드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로페인}다이하이드로클로라이드(60℃), 2,2'-아조비스(1-이미노-1-피롤리디노-2-에틸프로페인)다이하이드로클로라이드(67℃), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드](87℃), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로페인]다이하이드로클로라이드(44℃), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)다이하이드로클로라이드(56℃), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로페인](61℃), 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}(80℃)가 포함된다.

<354> 유용성 아조계 열래디컬 중합 개시제의 예에는, 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-다이메틸발레로나이트릴)(30℃), 다이메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(66℃), 1,1'-아조비스(사이클로헥세인-1-카보나이트릴)(88℃), 1,1'-[(사이아노-1-메틸에틸)아조]폼아미드(104℃), 2,2'-아조비스(N-사이클로헥실-2-메틸프로피온아미드)(111℃), 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴)(51℃), 2,2'-아조비스(2-메틸뷰티로나이트릴)(67℃),

2,2'-아조비스[N-(2-프로펜일)-2-메틸프로피온아마이드](96℃), 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아마이드)(110℃)가 포함된다.

- <355> 고분자 아조계 열라디칼 중합 개시제의 예에는, 폴리다이메틸실록세인 유닛 함유 고분자 아조계 열라디칼 중합 개시제, 폴리에틸렌글라이콜 유닛 함유 고분자 아조계 열라디칼 중합 개시제가 포함된다. 또한, 이들 열라디칼 중합 개시제는 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <356> 라디칼을 발생시키는 에너지의 종류가 광인지 또는 열인지에 관계없이, (c)성분의 배합량은, 액정 실링제 100질량부에 대하여 0.01~5질량부인 것이 바람직하다. 라디칼 중합 개시제의 배합량을 0.01질량부 이상으로 하면, 적절히 선택된 광이나 열을 액정 실링제에 조사함으로써, 이러한 액정 실링제를 단시간 내에 경화시킬 수 있다. 또한, (c)성분의 배합량을 5질량부 이하로 하면, 액정 실링제의 도포성이 양호하고, 또한 광조사에 의해 균일하게 경화된 경화물이 얻어진다.
- <357> (d) 필러
- <358> 본 발명의 필러란, 액정 실링제의 점도 제어나 액정 실링제를 경화시킨 경화물의 강도 향상, 또는 선팅창성을 억제함으로써 액정 실링제의 접착 신뢰성을 향상시키는 등의 목적으로 사용되는 충전제를 말한다.
- <359> 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 필러는 특별히 한정되지 않고, 전자 재료 분야에서 통상적으로 사용될 수 있는 공지의 것이 포함된다. 필러의 예에는, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 황산마그네슘, 규산알루미늄, 규산지르코늄, 산화철, 산화타이타늄, 산화알루미늄(알루미나), 산화아연, 이산화규소, 타이타늄산칼륨, 카올린, 탈크, 석면 가루, 석영 가루, 운모, 유리 섬유, 유리 비드, 세리사이트 활성 백토, 벤토나이트, 질화알루미늄, 질화규소 등의 무기 필러가 포함된다.
- <360> 본 발명의 필러로는, 액정 실링제의 특성을 손상하지 않는 범위이면, 폴리메타크릴산메틸, 폴리스타이렌, 이들을 구성하는 모노머와 다른 모노머를 공중합시켜서 얻은 공중합체, 폴리에스터 미립자, 폴리우레탄 미립자, 고무 미립자 등의 공지의 유기 필러를 사용할 수도 있다.
- <361> 그 중에서도, 선팅창률, 형상 유지성을 향상시킨다는 관점에서는 무기 필러가 바람직하다. 이러한 무기 필러 중에서는, UV 투과성이 높다는 등의 이유에서, 이산화규소, 탈크가 보다 바람직하다. 또한, 무기 또는 유기에 관계없이, 본 발명의 액정 실링제에 사용되는 필러는, 에폭시 수지나 실레인 커플링제 등으로 그래프트 변성된 것일 수도 있다.
- <362> 필러의 형상은 특별히 한정되지 않고, 구상, 판상, 침상(針狀) 등의 정형물 또는 비정형물 중 어느 것이어도 좋다. 또한, 필러의 최대 입경은, 바람직하게는 6 μ m 이하이고, 더 바람직하게는 2 μ m 이하이다. 필러의 입경은, 레이저 회절법에 의해 측정될 수 있다. 이러한 입경의 필러를 포함하는 액정 실링제를 액정 표시 패널의 제조 방법에 사용하면, 셀갭(cell gap)의 치수 안정성이 매우 양호한 액정셀이 형성될 수 있다.
- <363> 필러의 배합량은, 필러를 제외한 액정 실링제 100질량부에 대하여 1~40질량부로 하는 것이 바람직하고, 10~30질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같이 필러의 배합량이 조정된 액정 실링제는, 기판에 대한 도포성이 양호하다. 또한, 필러는 광경화성 수지와 병용할 수도 있다. 이와 같이 필러와 광경화성 수지가 병용된 액정 실링제는, 광경화성이 양호하여 단시간에 경화된다. 또한, 셀갭의 폭이 거의 일정하게 유지되므로 치수 안정성이 양호해진다.
- <364> 본 발명의 액정 실링제에는, (e) 에폭시 수지 및 (f) 아크릴 화합물, 또는 (e) 에폭시 수지 또는 (f) 아크릴 화합물 중 어느 한쪽을 더 포함시킬 수도 있다.
- <365> (e) 에폭시 수지
- <366> 본 발명의 에폭시 수지란, 분자 내에 에폭시기를 하나 이상 갖는 화합물을 말한다. 본 발명의 액정 실링제에 사용되는 바람직한 에폭시 수지의 예에는, 방향족 다가 글라이시딜에터 화합물, 노볼락 수지, 노볼락형 다가 글라이시딜에터 화합물, 글라이시딜에터 화합물류가 포함된다.
- <367> 상기 방향족 다가 글라이시딜에터 화합물의 예에는, 방향족 다이올류 화합물 및 그들을 각종 글라이콜로 변성한 다이올류 화합물과 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)과의 반응으로 얻어지는 화합물이 포함된다. 상기 방향족 다이올류 화합물의 예에는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지가 포함된다. 또한, 상기 글라이콜의 예에는, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 알킬렌글라이콜이 포함된다.

- <368> 상기 노블락 수지의 예에는, 페놀 또는 크레졸과 폼알데하이드로부터 유도된 화합물이 포함된다. 상기 노블락형 다글라이시딜에터 화합물의 예에는, 폴리알켄일페놀이나 그의 코폴리머 등으로 대표되는 폴리페놀류 화합물과 에피클로로하이드린과의 반응으로 얻어진 화합물이 포함된다. 또한, 상기 글라이시딜에터 화합물의 예에는, 자일릴렌페놀 수지가 포함된다.
- <369> 그 중에서도 바람직한 (e) 에폭시 수지의 예에는, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 트라이페놀메테인형 에폭시 수지, 트라이페놀에테인형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지가 포함된다. 특히 바람직한 에폭시 수지의 예에는, 이들의 아크릴고무 변성 에폭시 수지가 포함된다. 본 발명의 액정 실링제에는 이들 에폭시 수지를 단독으로 또는 복수 종류를 조합시켜서 사용할 수 있다.
- <370> 또한, 본 발명에 사용되는 에폭시 수지는, 환구법에 의해 측정되는 연화점 온도가 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 또한 그의 중량평균 분자량이 1000~10000인 것이 보다 바람직하다. 이러한 에폭시 수지는, 액정에 대한 용해성이나 확산성이 낮다. 그 때문에, 이러한 에폭시 수지가 사용된 액정 실링제에 의해 제조되는 액정 표시 패널은 표시성이 양호하다.
- <371> 에폭시 수지의 중량평균 분자량은, 예컨대, 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스타이렌을 표준으로 하여 측정할 수 있다. 또한, 에폭시 수지로는, 분자 증류법 등에 의해 고순도화되어 불순물이 제거된 것이 바람직하게 사용된다.
- <372> 에폭시 수지의 배합량은, 액정 실링제 100질량부에 대하여 5~50질량부로 하는 것이 바람직하고, 10~30질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 액정 실링제는 내열성이 양호하다. 단, 이러한 배합량이 5질량부 미만이면 경화 속도가 늦어지고, 50질량부를 초과하면 액정 실링제의 내열성이 저하되는 경우가 있다.
- <373> (f) 아크릴 화합물
- <374> 본 발명의 아크릴 화합물이란, 분자 내에 1개 이상의 아크릴기를 갖는 화합물을 말한다. 본 발명의 아크릴 화합물에는, 메타크릴 수지와 같은 (메트)아크릴 수지도 포함된다. 아크릴 화합물의 예에는, 아크릴산에스터 및/또는 메타크릴산에스터 모노머, 또는 이들의 올리고머가 포함되지만, 특별히 한정되지 않고 공지의 화합물이 포함된다. 이와 같이 아크릴 화합물을 포함시킨 액정 실링제는 내수성이 매우 양호해지므로, 액정 표시 패널에 적용시키면, 이러한 액정 실링제의 경화물과 액정 표시 패널을 구성하는 기관과의 접착 강도가 매우 높고, 또한 내습 신뢰성이 우수한 고품질의 액정 표시 패널을 얻을 수 있다.
- <375> 아크릴 화합물 (f)성분의 바람직한 예에는, 이하의 것이 포함된다.
- <376> 폴리에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 폴리프로필렌글라이콜 등의 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트의 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 네오펜틸글라이콜 1몰에 4몰 이상의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 부가하여 얻은 다이올의 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 비스페놀 A 1몰에 2몰의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 부가하여 얻은 다이올의 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 트라이메틸올프로페인 1몰에 3몰 이상의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 부가하여 얻은 트라이올의 다이 또는 트리아크릴레이트 및/또는 다이 또는 트라이메타크릴레이트; 비스페놀 A 1몰에 4몰 이상의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드를 부가하여 얻은 다이올의 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트리아크릴레이트 및/또는 트라이메타크릴레이트; 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트 및/또는 트라이메타크릴레이트, 또는 그의 올리고머; 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및/또는 트라이메타크릴레이트, 또는 그의 올리고머; 다이펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 트리스(아크릴옥시에틸)아이소시아누레이트; 카프로락톤 변성 트리스(아크릴옥시에틸)아이소시아누레이트; 카프로락톤 변성 트리스(메타크릴옥시에틸)아이소시아누레이트; 알킬 변성 다이펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 카프로락톤 변성 다이펜타에리트리톨의 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트; 하이드록시피발산네오펜틸글라이콜 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 카프로락톤 변성 하이드록시피발산네오펜틸글라이콜 다이아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 에틸렌옥사이드 변성 인산 아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 에틸렌옥사이드 변성 알킬화인산 아크릴레이트 및/또는 다이메타크릴레이트; 네오펜틸글라이콜, 트라이메틸올프로페인, 펜타에리트리톨의 올리고아크릴레이트 및/또는 올리고메타크릴레이트가 포함된다.
- <377> 또한, 아크릴 화합물 (f)성분의 예에는, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 트라이페놀메테인형 에폭시 수지, 트라이페놀에테인형 에폭시 수지,

트리스페놀형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지 등의 모든 에폭시기를, (메트)아크릴레이트산과 반응시켜서 얻어지는, 에폭시 수지를 완전히 (메트)아크릴화한 수지도 포함된다. 이들 화합물은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.

- <378> 아크릴 화합물 (f)성분을 액정 실링제에 포함시키는 경우에는, 에폭시 수지 (e)성분과 병용시키는 것이 바람직하다. 이 때, (e)성분의 배합량이 (f)성분 100질량부에 대하여 20~200질량부인 것이 바람직하다. 이러한 액정 실링제를 광이나 열에 의해 경화시키면, 유리전이 온도(Tg)가 높은 경화물이 얻어진다. 액정 실링제의 경화물의 Tg는, 동적 점탄성 측정 장치(DMA)로 측정할 수 있다. 또한, 고순도의 액정 실링제를 얻는 등의 목적에서, (f)성분은 수세법 등에 의해 고순도화시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <379> 본 발명에서 바람직하게 사용되는 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지의 예에는, 에폭시 수지와 (메트)아크릴산이나 페닐메타크릴레이트를, 에킨대, 염기성 촉매하에서 반응시켜서 얻어지는 수지가 포함된다. 상기 에폭시 수지의 예에는, 비스페놀형 에폭시 수지나 노볼락형 에폭시 수지가 포함된다.
- <380> 골격 내에 에폭시기와 (메트)아크릴기를 함께 갖는 (메트)아크릴 변성 에폭시 수지는, 상기 (e)성분에 대하여 높은 상용성을 나타낸다. 따라서, (메트)아크릴 변성 에폭시 수지와 상기 (e)성분을 함유하는 액정 실링제는, 유리전이 온도(Tg)가 높고, 내구성 및 내열성이 높아 우수하다. 또한, 그 액정 실링제의 경화물과 액정 표시 패널을 구성하는 기관과의 접촉 강도가 높아진다.
- <381> (메트)아크릴 변성 에폭시 수지의 원료가 되는 에폭시 수지의 예에는, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 트라이페놀메테인형 에폭시 수지, 트라이페놀에테인형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지가 포함된다. 또한, (메트)아크릴 변성 에폭시 수지는, 분자 증류법, 세정법 등에 의해 고순도화되어 있는 것이 바람직하다.
- <382> (g) 그 밖의 첨가제
- <383> 또한, 본 발명의 액정 실링제에는, 필요에 따라 첨가제를 포함시킬 수도 있다. 본 발명에서 바람직하게 사용되는 첨가제의 예에는, 열래디컬 중합 개시제, 실레인 커플링제 등의 커플링제, 이온 트랩제, 이온 교환제, 레벨링제, 안료, 염료, 가소제, 소포제가 포함된다. 이들 첨가제는 용도에 따라 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <384> 또한, 액정셀의 갭을 확보하기 위해 스페이서 등을 포함시킬 수도 있다. 스페이서는 액정 실링제에 포함시킬 수도 있고, 미리 액정 표시 패널을 구성하는 기관에 도포하여 사용할 수도 있다.
- <385> 열경화성 실링제를 조제하는 경우에는, 디스펜서 도포성이나 스크린 인쇄성을 향상시키기 위해 유기 용매를 포함시킬 수도 있다. 이러한 유기 용매는, (e)성분인 에폭시 수지에 대한 상용성이 높고, 또한 비점이 140~220℃의 범위 내이고, 또한 에폭시기에 대하여 불활성인 것이 바람직하다. 이러한 유기 용매의 예에는, 케톤계 용매, 에터계 용매 및 아세테이트계 용매가 포함된다. 이들은 단독으로 또는 복수 종류를 조합하여 사용할 수도 있다.
- <386> [액정 실링제의 조제 방법]
- <387> 본 발명의 액정 실링제를 조제하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지 기술을 사용할 수 있다. 또한, 액정 실링제의 각 성분을 혼합하는 수단의 예에는, 쌍완식 교반기, 롤 혼련기, 이축 압출기, 볼밀 혼련기, 유성식 교반기가 포함되지만, 특별히 한정되지 않고 공지의 혼련 기계를 사용할 수 있다. 어느 하나의 방법에 의해 적합하게 혼합된 액정 실링제는, 필터로 여과되어 불순물이 제거된다. 그리고, 진공 탈포 처리가 행해지고 나서 유리병이나 폴리 용기에 밀봉 충전되어, 필요에 따라 저장, 수송된다.
- <388> [액정 표시 패널의 제조 방법]
- <389> 다음으로, 본 발명의 액정 표시 패널의 제조 방법에 대하여 설명한다. 상술한 본 발명의 액정 실링제는, 액정 주입 방식 및 액정 적하 방식 중 어느 것에서도 적용 가능하다. 이하에, 액정 주입 방식 및 액정 적하 방식에 관한 본 발명의 액정 표시 패널의 제조 방법에 대하여 순차적으로 설명한다.
- <390> 본 발명의 액정 표시 패널의 제조 방법은, 대향하는 2장의 기관을, 액정 실링제를 통해서 접합시킴으로써 제조되는 액정 표시 패널의 제조 방법에 있어서, (1) 본 발명의 액정 실링제에 의해 화소 배열 영역이 포위되도록 형성된 테두리상의 표시 영역을 갖는 1장 이상의 기관을 준비하는 공정, (2) 미경화 상태의 상기 표시 영역 내

또는 다른 한쪽의 기관 상에 액정을 적하하는 공정, (3) 상기 액정이 적하된 기관과 다른 한쪽의 기관을 포개는 공정, 및 (4) 상기 2장의 기관 사이에 끼워진 액정 실링체에 광 및 열, 또는 광이나 열 중 어느 한쪽을 가하는 공정을 포함한다.

- <391> (1)의 공정에서는, 2장의 기관 중 어느 한쪽에 액정 실링체를 도포하여, 테두리상의 표시 영역을 배치한 기관을 준비한다. 여기서, 액정 실링체에 의해 구성되는 테두리는 화소 배열 영역이 포위되도록 형성된다.
- <392> 상기 액정 실링제로는, 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 액정 실링제가 유용하다. 액정 실링제는, 표시 영역 등의 테두리를 형성할 뿐만 아니라, 2장의 기관을 일정한 간격을 두고 접합시키기 위한 접착제로서도 작용한다. 또한, 기관 상에 액정 실링체를 도포하는 방법의 예에는, 디스펜서에 의한 도포나 스크린 인쇄에 의한 도포가 포함되지만, 특별히 한정되지 않고 공지의 기술을 사용할 수 있다. 소형의 액정 표시 패널을 제조하는 경우에는, 생산성의 향상이라는 관점에서, 스크린 인쇄에 의한 도포가 바람직하다.
- <393> 액정 표시 패널에 사용되는 2장의 기관의 예에는, TFT가 매트릭스상으로 형성된 유리 기관이나, 컬러 필터, 블랙 매트릭스가 형성된 기관이 포함된다. 기관 재질의 예에는, 유리나 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에터설폰, PMMA 등의 플라스틱이 포함된다.
- <394> 각 기관의 대향하는 면에는 배향막이 형성되어 있을 수도 있다. 배향막으로는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 공지의 유기 배향제나 무기 배향제로 이루어지는 것을 사용할 수 있다. 또한, 기관에는 미리 스페이서가 살포되어 있을 수도 있다. 스페이서는 정구상의 실리카 입자가 일반적으로 사용되고, 셀갭을 균일하게 유지하는데 있어 유효하다. 통상은, 미리 기관 상에 살포한 상태의 면 내 스페이서나, 또는 액정 실링체에 포함시킨 스페이서가 사용된다. 또, 스페이서의 종류나 크기는 특별히 한정되지 않고, 소망하는 셀갭의 크기 등에 따라 공지의 것을 사용하면 된다.
- <395> (2)의 공정에서는, 미경화 상태의 표시 영역이 되는 테두리의 내측 또는 다른 한쪽의 기관 상에 적량의 액정이 적하된다. 여기서, 액정이 적하되는 다른 한쪽의 기관이란, 표시 영역을 포함하는 기관과는 다른 기관을 말한다. 다른 한쪽의 기관 상에 액정을 적하하는 경우에는, 기관끼리를 포갠 때에 표시 영역이 될 수 있는 영역 내에 액정을 적하하면 된다.
- <396> 또한, 적하하는 액정은, 적하된 액정이 테두리 내에 들어가도록 테두리의 크기에 따라 액정의 적하량을 조절하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여 테두리 내에 액정을 적하하면, 액정의 용량이 접합 후의 테두리와 기관으로 둘러싸이는 공간인 셀의 용량을 넘는 경우가 없다. 그 때문에, 테두리에 과잉 압력이 걸리지 않고, 또한 테두리를 형성하는 실(seal)이 손상되는 일이 없다.
- <397> (3)의 공정에서는, 액정이 적하된 기관이 다른 한쪽의 기관과 포개진다. 여기서, 포개짐은 진공 접합 장치 등에 의해 감압하에서 행해지는 것이 바람직하다. 감압하에서 포개진 2장의 기관을 다음 공정에서 대기압으로 되돌림으로써, 기압차를 사용하여 기관끼리를 접합시킬 수 있다.
- <398> (4)의 공정에서는, 2장의 기관 사이에 끼워진 액정 실링체에 광 및 열, 또는 광이나 열 중 어느 한쪽이 가해진다. 이에 의해 액정 실링체의 내부에서는, 래디컬 중합 개시제의 작용에 의해 래디컬이 발생하고, 주체와 경화제와의 경화 반응이 촉진되기 때문에 액정 실링체의 경화가 진행된다.
- <399> 상기 (4)의 공정에 있어서, 액정 실링체에 가하는 광의 종류, 조사 시간 또는 가열시의 온도나 시간 등은 특별히 한정되지 않고, 액정 실링체의 조성 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 예컨대, 열에 의해 액정 실링체를 경화시키는 경우에는, 액정 실링체의 경화를 촉진시키는 관점에서, 가열온도를 40~90℃로 하고, 가열시간을 1~120분으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 한 번 액정 실링체를 가열경화시킨 후에, 110~150℃에서 30~90분의 애프터 큐어를 행할 수도 있다. 액정 실링체의 가열 수단의 예에는, 오븐, 핫플레이트 및 핫프레스 등의 공지의 가열장치가 포함되지만, 특별히 한정되지 않는다.
- <400> 본 발명은, (3)의 공정 후에, 포개진 2장의 기관을 감압하로부터 대기압으로 되돌리는 공정을 포함할 수도 있다. 이와 같이 감압하에서 포개진 기관끼리를 감압하로부터 대기압의 환경으로 되돌리면, 그 테두리의 내측과 외측에서 기압차가 발생하기 때문에, 2장의 기관이 그 양 외측으로부터 가압되어 기관끼리가 접합된다.
- <401> 또한, 최근의 액정 적하 방식에서는, 생산성의 향상을 목적으로 하여, 기관 상에 액정 실링체에 의해 복수의 테두리를 형성하고, 2장의 기관끼리를 접합시킨 후에 테두리의 외주를 절단함으로써, 각각의 액정 표시 패널을 잘라내는 방법이 채용되고 있다. 이러한 방법에도 본 발명은 적합하다.
- <402> 본 발명의 액정 실링제는, 점도 안정성이 높게 유지되어 있고, 액정에 대한 용해도가 낮고, 또한 경화성이 높은

(a)성분, 열잠재성을 갖는 경화제, 래디컬 중합 개시제, 및 필러가 포함되어 있다. 이러한 액정 실링제를 사용하여 액정 적하 방식에 의해 액정 표시 패널을 제조하면, 차광 영역이 있는 경우에도 경화가 충분히 진행되고, 또한 보존 안정성이나 도포성을 높게 유지하면서 작업을 진행시킬 수 있다. 이에 따라, 액정 실링제의 경화물 중에는 미경화 부분이 매우 적으므로, 결과적으로, 액정의 오염이 방지되고, 또한 액정 실링제의 경화물과 기판과의 접착 강도가 높은 액정 표시 패널을 얻을 수 있다.

<403> 액정 표시 패널에 있어서 액정이 오염되는 정도, 즉 액정 표시 패널의 액정 오염성은, NI점의 차인 ΔNI점에 의해 평가할 수 있다. NI점이란, 액정이 네마틱상으로부터 아이소트로픽상(등방상)으로 상전이할 때의 온도이다. 상전이 온도는 시차 열분석 장치를 사용하여 발열 피크의 변곡점으로부터 측정할 수 있다. ΔNI점은, 「오염되어 있지 않은 액정의 NI점」과 「오염된 액정의 NI점」의 차이이다. 액정 오염성이 높은 원료 또는 액정 실링제가 액정과 혼합되면, ΔNI점의 절대값은 커진다. 한편, 원료 또는 액정 실링제의 액정 오염성이 낮은 경우에는, ΔNI점의 절대값은 낮아진다. 따라서, ΔNI점이 작을수록 액정 오염성이 낮은 것을 의미한다.

실시예

<404> 이하에, 본 발명에 따른 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하에 나타내는 형태에 한정되는 것은 아니다.

<405> (a) 분자 내에 (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 포함하고, 수평균 분자량이 500~2000인 화합물

<406> (a)성분으로는, 하기의 합성예 1~10에서 합성한 화합물을 각각 사용했다. 이 중에서, 합성예 1~4에서 합성된 화합물은 상기 제 1의 (a)성분에 해당하고, 합성예 7~10에서 합성된 화합물은 상기 제 2의 (a)성분에 해당한다. 또한, 합성예 5, 6에서 합성된 화합물은 분자 내에 소정의 유기기를 갖고 있지만, 그의 수평균 분자량이 500~2000의 범위를 일탈하고 있다.

<407> 각 합성예에서는, 합성도중의 임의의 단계에서 채취한 반응 혼합물의 산가를 하기의 방법에 의해 산출하고, 산출된 산가의 값으로부터 반응 진행의 정도를 적절히 확인하면서 합성 반응을 진행시켰다. 당해 산가는, 반응 혼합물로부터 적절히 채취한 샘플을 다이에틸에터·에탄올 용액에 용해시키고, 또한 페놀프탈레인에탄올 용액을 첨가하고; 얻어진 용액이 무색이 될 때까지 KOH의 에탄올 용액(0.1N)을 적하하여; 소비된 KOH의 양으로부터 산출했다.

<408> 또한, 각 합성예에서 얻어진 최종 목적물의 수평균 분자량을 하기의 방법에 의해 측정했다. 수평균 분자량의 측정은, 1) 폴리스타이렌을 표준으로 하는 겔투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 측정 및 2) 전해 탈리 질량 분석법(FD-MS법)에 의한 측정을 행했다.

<409> [합성예 1]

<410> 합성예 1에서는, 글라이세롤아크릴레이트메타크릴레이트 변성 프탈산과 비스페놀 F 다이글라이시딜에터를 반응 시킴으로써, (메트)아크릴로일기와 글라이시딜기를 포함하는 화합물 A1을 합성했다.

<411> 우선, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에, 무수 프탈산 74g(0.5mol), 글라이세롤아크릴레이트 메타크릴레이트 271g(0.5mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 0.7g, 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.5g을 혼합하고, 80℃로 가온하여 1시간 반응시키고, 또한 130℃로 가온하여 2시간 반응시켰다.

<412> 이 반응 생성물 276g(0.4mol)에, 비스페놀 F형 에폭시 수지(에포토티 YDF-8170C 도토화성(주) 제품) 125g(0.4mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 0.6g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.1g을, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에 넣고, 80℃로 가열 혼합하고, 또한 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 이어서, 이 반응 생성물을 실리카겔로 질럼 분리하여, 화합물 A1을 얻었다. 얻어진 화합물 A1을, HPLC, NMR 분석한 결과, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 함유하는 화합물인 것을 확인했다.

<413> 또한, 화합물 A1의 수평균 분자량을 GPC에 의해 측정한 바, 단일 피크로서 얻어진 화합물 A1의 수평균 분자량은 689였다. 또한 화합물 A1의 수평균 분자량을 FD-MS법에 의해 측정한 바, 단일 피크이고 같은 분자량(689)이었다.

<414> [합성예 2]

<415> 합성예 2에서는, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 변성한 4-메타크릴로일옥시에틸트라이멜리트산과 비스페놀 F 다

이글라이시딜에터를 하기의 방법으로 반응시킴으로써, (메트)아크릴로일기와 글라이시딜기를 갖는 화합물 A2를 합성했다.

<416> 우선, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 1000ml의 4구 플라스크에, 4-메타크릴로일옥시에틸트라이멜리트산 무수물 152g(0.5mol)에 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 58g(0.5mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 0.7g, 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.5g을 혼합하고, 80℃로 가온하여 1시간 반응시키고, 또한, 130℃로 가온하여 2시간 반응시켰다. 이어서, 이 반응 생성물 168g(0.4mol), 비스페놀 F형 에폭시 수지(에포토티 YDF-8170C 도토화성(주) 제품) 125g(0.4mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 0.6g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.1g을, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에 가했다. 얻어진 혼합물을 80℃로 가온한 후, 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다.

<417> 이 반응물을 아세트산에틸 1000g으로 희석하고, 초순수에 의한 수세를 5회 반복한 후에 농축했다. 이어서, 이 반응 생성물을 실리카겔로 컬럼 분리하여 화합물 A2를 얻었다. 얻어진 화합물 A2를 HPLC, NMR 분석한 결과, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 함유하는 화합물인 것을 확인했다. 또한, 화합물 A2를 GPC분석한 결과, 단일 피크로서 얻어진 화합물 A2의 수평균 분자량은 733이었다. 화합물 A2의 수평균 분자량은, FD-MS법에서도 단일 피크이고 같은 분자량인 것을 확인했다.

<418> [합성예 3]

<419> 합성예 3에서는, 2-하이드록시메타크릴레이트 변성 프탈산과 비스페놀 F 다이글라이시딜에터를 하기의 방법으로 반응시킴으로써, 메타크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖는 화합물 A3을 합성했다.

<420> 우선, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에, 무수 프탈산 74g(0.5mol), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 65g(0.5mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 0.7g, 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.5g을 혼합하고, 80℃로 가온하여 1시간 반응시키고, 또한 130℃로 가온하여 2시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 아세트산에틸 1000g으로 희석하고, 초순수에 의한 수세를 5회 반복한 후에 농축했다. 이 반응 생성물 111g(0.4mol), 비스페놀 F형 에폭시 수지(에포토티 YDF-8170C 도토화성(주) 제품) 125g(0.4mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 0.6g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.1g을, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에 가했다. 얻어진 혼합물을 80℃로 가온한 후, 또한 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다.

<421> 이 반응물을 아세트산에틸 1000g으로 희석하고, 초순수에 의한 수세를 5회 반복한 후에 농축했다. 이어서, 이 반응 생성물을 실리카겔로 컬럼 분리하여, 화합물 A3을 얻었다. 얻어진 화합물 A3의 조성을 HPLC, NMR에 의해 분석한 결과, 메타크릴로일기 및 글라이시딜기를 함유하는 화합물인 것을 확인했다. 또한, 화합물 A3을 GPC분석한 결과, 단일 피크로서 얻어진 화합물 A3의 수평균 분자량은 591이었다. 화합물 A3의 수평균 분자량은, FD-MS법에서도, 단일 피크이고 같은 분자량인 것을 확인했다.

<422> [합성예 4]

<423> 합성예 4에서는, 카복실산 유도체와 비스페놀시에탄올플루오렌다이글라이시딜에터를 반응시킴으로써, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖는 화합물 A4를 합성했다.

<424> 우선, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트의 6-헥산올라이드(hexanolide) 부가물(다이셀화학 제품·상품명 플라크셀 FA3)을 실리카겔을 사용하여 컬럼 정제했다. 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관, 로트관을 구비한 1000ml의 5구 플라스크에, 나트륨하이드라이드 48g과 톨루엔 200g을 가하여 질소기류하에서 냉냉했다. 정제한 2-하이드록시에틸 아크릴레이트의 6-헥산올라이드 부가물 229g(0.5mol)을 톨루엔 200g 중에 녹인 용액을 2시간에 걸쳐 적하했다.

<425> 그리고, 당해 용액의 적하가 완료된 반응 혼합물을 냉냉하면서 1시간 유지한 후에, 이 반응 혼합물을 여과하여 미반응의 나트륨하이드라이드를 제거했다. 그런 다음, 반응 혼합물에, 에피클로로하이드린 185g(2mol), 테트라메틸암모늄클로라이드 5g, 하이드로퀴논모노메틸에터 0.1g을 가하여 혼합한 후, 건조 공기를 불어넣으면서 70℃에서 3시간 교반했다.

<426> 그런 다음, 반응이 종료된 반응 혼합물을 초순수로 5회 세정한 후에, 120℃에서 가열 감압함으로써, 과잉의 에피클로로하이드린 등의 불순물을 증류 제거하여, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트의 6-헥산올라이드 부가물과 에피클로로하이드린의 반응 생성물(A4a)을 얻었다. 이어서, 이 반응 생성물(A4a) 206g(0.4mol), 미리 컬럼 정제

한 6-((6-아크릴로일옥시)헥사노일옥시)헥세인산(알로닉스 M-5300 도아합성(주) 제품)(분자량 300) 120g(0.4mol), 촉매로서 트라이뷰틸암모늄브로마이드 0.6g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.1g을 혼합하고, 80℃로 가온한 후, 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켜, 반응 생성물(A4b)을 얻었다.

<427> 이어서, 얻어진 반응 생성물(A4b) 163g(0.2mol), 4-메타크릴로일옥시에틸트라이멜리트산 무수물 61g(0.2mol), 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.5g을 혼합하고, 80℃로 가온하여 1시간 반응시킨 후, 추가로 130℃로 가온하여 2시간 반응시킴으로써, 반응 생성물(A4c)을 얻었다. 그리고, 이 반응 생성물(A4c) 112g(0.1mol), 비스페놀시에탄올플루오렌다이에글라이시딜에터(BPEF-G 오사카가스화학(주) 제품, 분자량 550) 55g(0.1mol), 촉매로서 트라이뷰틸암모늄브로마이드 0.2g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.1g을, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 300ml의 4구 플라스크 내에 넣어 혼합하고, 80℃로 가온했다. 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 반응시켰다. 얻어진 반응 생성물을 실리카겔로 컬럼 분리하여 화합물 A4를 얻었다.

<428> 얻어진 화합물 A4를 HPLC, NMR 분석한 결과, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 함유하는 화합물인 것을 확인했다. 또한, 화합물 A4를 GPC분석한 결과, 단일 피크로서 얻어진 화합물 A4의 수평균 분자량은 1670이었다. 또한, 화합물 A4의 수평균 분자량은, FD-MS법에서도, 단일 피크이고 같은 분자량인 것을 확인했다.

<429> [합성예 5]

<430> 합성예 5에서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지를 메타크릴로일 변성시킨 에폭시 수지를 합성했다.

<431> 우선, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에, 비스페놀 A형 에폭시 수지(에피크론 850CRP 다이니폰인크화학공업(주) 제품) 175g, 메타크릴산 43g, 촉매로서 트라이에탄올아민 0.2g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.2g을 혼합하고, 건조 공기를 불어넣으면서, 110℃, 5시간 가열 교반하여 메타크릴 변성 비스페놀 A형 에폭시 수지를 얻었다. 얻어진 수지를 초순수로 12회 세정 처리를 반복함으로써, 화합물 A5를 얻었다. 얻어진 화합물 A5를 HPLC, NMR로 분석한 결과, 에폭시기의 50%가 메타크릴로일 변성된 비스페놀 A형 에폭시 수지인 것을 확인했다. 또한, 얻어진 화합물 A5를 GPC분석한 결과, 수평균 분자량은 427이었다.

<432> [합성예 6]

<433> 합성예 6에서는, 비스페놀 F형 에폭시 수지를 아크릴로일 변성시킨 에폭시 수지를 합성했다.

<434> 우선, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에, 비스페놀 F형 에폭시 수지(에피크론 850CRP 다이니폰인크화학공업(주) 제품) 175g, 아크릴산 37g, 촉매로서 트라이에탄올아민 0.2g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.2g을 혼합하고, 건조 공기를 불어넣으면서, 110℃, 12시간 가열 교반하여 아크릴 변성 비스페놀 A형 에폭시 수지를 얻었다. 얻어진 수지를 초순수로 12회 세정 처리를 반복했다. 이 수지를 HPLC, NMR로 분석한 결과, 에폭시기의 50%가 아크릴로일 변성된 비스페놀 A형 에폭시 수지(화합물 A6)를 얻었다. 얻어진 화합물 A6을 GPC분석한 결과, 수평균 분자량은 412였다.

<435> [합성예 7]

<436> 합성예 7에서는, 페놀노볼락형 3작용 에폭시 수지와 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖는 화합물 A7을 합성했다.

<437> 우선, 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 2000ml의 4구 플라스크에, 상기 화학식 i-1로 표시되는 화합물로서 페놀노볼락형 3작용 에폭시 수지(SR-HP3 사카모토약품공업(주) 제품, FD-MS에 의한 수평균 분자량 474) 142.4g(0.3mol), 메타크릴산 20.7g(0.3mol), 후술하는 화합물 B1 73.3g(0.3mol), 촉매로서 트라이뷰틸암모늄브로마이드 1.45g, 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.01g을 넣고, 80℃에서 가열 혼합하고, 또한 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 15시간 반응시켰다. 여기서 사용한 화합물 B1은 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트와 무수 석신산의 반응 생성물이다.

<438> 얻어진 반응액 232g을, 톨루엔 900g 및 아세트산에틸 300g으로 희석했다. 희석한 반응액을 초순수 300g/1회에 의해 수세하는 작업을 10회 반복하고, 수상(水相)의 전기 전도도가 1μs/cm 이하가 될 때까지 농축함으로써, 222g의 화합물 A7을 얻었다. 얻어진 화합물 A7을 FD-MS분석한 결과, 수평균 분자량은 804였다.

<439> [합성예 8]

- <440> 합성에 8에서는, 페놀노볼락형 4작용 에폭시 수지와 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖는 에폭시 수지를 합성했다.
- <441> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 2000ml의 4구 플라스크에, 상기 화학식 i-2로 표시되는 화합물로서 페놀노볼락형 4작용 에폭시 수지(YL-7284 저펜에폭시레진(주) 제품, 수평균 분자량 636) 318g(0.5mol), 후술하는 화합물 B1 104g(0.45mol) 및 화합물 B2 110g(0.45mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 2.1g, 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.05g을 넣고, 80℃에서 가열 혼합했다. 또한, 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 15시간 반응시켰다. 여기서 사용한 화합물 B2는 4-하이드록시부틸 아크릴레이트와 무수 석신산의 반응 생성물이다.
- <442> 얻어진 반응액 530g을, 톨루엔 1200g 및 아세트산에틸 600g을 사용하여 희석했다. 그리고, 이 희석한 반응액을 초순수 500g/1회에 의해 수세하는 작업을 10회 반복하고, 수상의 전기 전도도가 1 μ s/cm 이하가 될 때까지 농축함으로써, 509g의 화합물 A8을 얻었다. 얻어진 화합물 A8을 FD-MS분석한 결과, 수평균 분자량은 1111이었다.
- <443> [합성에 9]
- <444> 합성에 9에서는, 하기의 방법으로 페놀노볼락형 4작용 에폭시 수지와 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖는 에폭시 수지를 합성했다.
- <445> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 2000ml의 4구 플라스크에, 상기 화학식 i-2로 표시되는 화합물로서 페놀노볼락형 4작용 에폭시 수지(YL-7284 저펜에폭시레진(주) 제품, FD-MS법에 의한 수평균 분자량 636) 318g(0.5mol), 후술하는 화합물 B3 425g(0.9mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 2.1g, 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.05g을 넣고, 80℃에서 가열 혼합하고, 또한 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mgKOH/g 이하가 될 때까지 15시간 반응시켰다. 여기서 사용한 화합물 B3은 카프로락톤 3몰 변성 메타크릴레이트와 무수 석신산의 반응 생성물이다.
- <446> 얻어진 반응액 740g을, 톨루엔 1200g 및 아세트산에틸 600g을 사용하여 희석했다. 그리고, 이 희석한 반응액을 초순수 600g/1회에 의해 수세하는 작업을 10회 반복하고, 수상의 전기 전도도가 1 μ s/cm 이하가 될 때까지 농축함으로써 730g의 화합물 A9를 얻었다. 얻어진 화합물 A9를 FD-MS분석한 결과, 수평균 분자량은 1770이었다.
- <447> [합성에 10]
- <448> 합성에 10에서는, 3작용 에폭시 수지와 (메트)아크릴산 유도체를 반응시킴으로써, (메트)아크릴로일기 및 글라이시딜기를 갖는 에폭시 수지를 합성했다.
- <449> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 2000ml의 4구 플라스크에, 상기 화학식 i-4로 표시되는 화합물로서 3작용 에폭시 수지인 VG-3102(미쓰이화학(주) 제품, FD-MS법에 의한 수평균 분자량 460) 184g(0.40mol), 후술하는 화합물 B1 92g(0.40mol) 및 화합물 B2 97.6g(0.40mol), 촉매로서 트라이부틸암모늄브로마이드 2.0g, 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.05g을 넣고, 80℃에서 가열 혼합했다. 건조 공기를 불어넣으면서 산가가 2mg KOH/g 이하가 될 때까지 8시간 반응시켰다.
- <450> 얻어진 반응액 370g을 톨루엔 900g 및 아세트산에틸 300g을 사용하여 희석했다. 그리고, 이 희석한 반응액을 초순수 300g/1회에 의해 수세하는 작업을 10회 반복하고, 수상의 전기 전도도가 3 μ s/cm 이하가 될 때까지 농축함으로써, 361g의 화합물 A10을 얻었다. 얻어진 화합물 A10을 FD-MS분석한 결과, 수평균 분자량은 934였다.
- <451> 이하, 상술한 합성예에서 사용한 (메트)아크릴산 유도체(B1~B3)의 합성예를 설명한다.
- <452> [화합물 B1의 합성]
- <453> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 2000ml의 4구 플라스크에 무수 석신산 420g(4.2mol), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 656g(5.0mol), 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.05g을 혼합하고, 110℃로 가온하여 5시간 반응시켰다. 이 반응 생성물을 톨루엔 2500g으로 희석하고, 초순수 800g에 의한 수세를 6회 반복한 후에 농축하여, 850g의 화합물 B1을 얻었다. 얻어진 화합물 B1을 HPLC, NMR 분석한 결과, 원하는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트와 무수 석신산의 반응 생성물인 화합물 B1이 얻어져 있는 것을 확인했다.
- <454> [화합물 B2의 합성]
- <455> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 2000ml의 4구 플라스크에 무수 석신산 480g(4.8mol), 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 577g(4mol), 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.05g을 혼합하고, 110℃로 가온하여 5시간

반응시켰다. 이 반응 생성물을 톨루엔 2000g으로 희석하고, 초순수 1000g에 의한 수세를 5회 반복한 후에 농축하여, 920g의 화합물 B2를 얻었다. 얻어진 화합물 B2를 HPLC, NMR로 분석한 결과, 원하는 4-하이드록시부틸 아크릴레이트와 무수 석신산의 반응 생성물인 화합물 B2가 얻어져 있는 것을 확인했다.

<456> [화합물 B3의 합성]

<457> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 2000ml의 4구 플라스크에, 무수 석신산 120g(1.2mol), 정제된 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트의 6-헥산올라이드 3몰 부가물 472g(1.0mol), 중합 금지제로서 페노싸이아진 0.05g을 혼합하고, 110℃로 가온하여 5시간 반응시켰다. 정제된 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트의 6-헥산올라이드 3몰 부가물이란, 시판품인 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트의 6-헥산올라이드 3몰 부가물(플라크셀 FM3 다이셀화학(주) 제품)의 컬럼 정제물이다.

<458> 이 반응 생성물을 톨루엔 2000g으로 희석하고, 초순수 1000g에 의한 수세를 10회 반복한 후에 농축하여, 584g의 화합물 B3을 얻었다. 얻어진 화합물 B3을 HPLC, NMR 분석한 결과, 원하는 카프로락톤 3몰 변성 메타크릴레이트와 무수 석신산의 반응 생성물인 화합물 B3이 얻어져 있는 것을 확인했다.

<459> (b) 열잠재성 경화제

<460> 열잠재성 경화제로서, (i) 1,3-비스(하이드라지노카보에틸)-5-아이소프로필하이단토인(아미큐어 VDH-J 아지노모토파인테크노(주) 제품), (ii) 아디프산다이하이드라자이드(ADH 니혼파인켄(주) 제품)의 2종류를 적절히 선택하여 사용했다.

<461> (c) 래디컬 중합 개시제

<462> 래디컬 중합 개시제로는, 광래디컬 중합 개시제로서 작용하는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(이르가큐어 184 치마스페실리티·케미컬즈(주) 제품)을 사용했다.

<463> (d) 필터

<464> 필터로는, 구상 실리카(일차 평균 입자 직경 0.7 μ m)(아드마파인 A-802 아드마텍스(주) 제품)를 사용했다.

<465> (e) 에폭시 수지

<466> 에폭시 수지로는, o-크레졸노볼락형 고휘 에폭시 수지(EOCN-1020-75 니혼카야쿠(주) 제품)를 사용했다.

<467> (f) 아크릴 화합물

<468> (f)성분으로는, (i) 비스페놀 A형 수지인 다이메타크릴레이트(에폭시 에스터 3000M 교에이샤화학(주) 제품)를 톨루엔 및 초순수를 사용하여 희석, 세정을 12회 반복함으로써 고순도화 처리한 화합물, (ii) 비스페놀 A, EO 부가물 다이아크릴레이트(비스코트 #700 오사카유기화학공업(주) 제품)를 톨루엔 및 초순수를 사용하여 희석, 세정을 12회 반복함으로써 고순도화 처리한 화합물을 적절히 선택하여 사용했다.

<469> (g) 그 밖의 첨가제

<470> 첨가제로는, 실레인 커플링제로서 시판되고 있는 γ -글라이시독시트라이메톡시실레인(KBM 403 신에츠화학공업(주) 제품)을 사용했다.

<471> 또한, 각 실시예 및 비교예에서는, 액정 실링제의 점도 안정성, 액정 실링제의 접착 강도, 액정 표시 패널의 표시성을 각각 측정, 평가하여, 액정 실링제의 특성을 평가했다. 각 측정의 자세한 내용을 이하에 나타낸다. 상기 액정 실링제의 접착 강도는, (1) 광 및 열경화시킨 액정 실링제의 접착 강도, (2) 열경화시킨 액정 실링제의 접착 강도의 2종류를 측정, 평가했다. 또한, 액정 표시 패널의 표시성은, 샘플로서 (1) 통상 방법대로 제작한 액정 표시 패널의 표시성, (2) 차광 영역을 붙인 액정 표시 패널의 표시성, (3) 열경화만으로 제작한 액정 표시 패널의 표시성의 세가지 패턴을 측정, 평가했다.

<472> [액정 실링제의 점도 안정성]

<473> E형 점도계를 사용하여 액정 실링제의 25℃에서의 점도값을 측정했다. 점도측정시에는, 액정 실링제 100질량부를 폴리에틸렌제 용기에 넣고 밀봉한 후에, 25℃에서 5일간 보관했다. 이어서, 소정 기간 경과 후에, E형 점도계로 25℃의 점도값을 측정했다. 그리고, 측정된 값을 사용하여, 밀봉 전의 점도값을 100으로 한 경우의 25℃/5일 경과 후에 있어서의 점도값의 변화율을 산출했다. 이 때, 이러한 변화율이 20% 이하인 경우를, 점도 안정성이 높아 양호하다(○)라고 하고, 20%를 넘는 변화가 있었던 경우를, 점도 안정성이 낮아 불량하다(×)라고 하

여, 액정 실링제의 점도 안정성을 2단계로 평가했다.

[액정 실링제의 접착 강도]

1. 광 및 열경화시킨 액정 실링제의 접착 강도

우선, 5 μ m의 유리 섬유를 1질량% 첨가한 액정 실링제를, 25mm \times 45mm \times 두께 5mm의 무알칼리 유리 상에 직경 1mm의 원 모양으로 스크린 인쇄했다. 다음으로, 이 기관과 쌍이 되는 동일한 유리를 십(十)자로 접합시키고 나서 지그(jig)로 고정된 부분에, 자외선 조사 장치(우시오전기(주) 제품)를 사용하여, 100mW/cm²의 자외선을 조사하여 액정 실링제를 경화시켰다. 이 때, 자외선의 조사 에너지를 2000mJ로 했다.

광에 의해 액정 실링제를 경화시킨 시험편을, 오븐을 사용하여 120 $^{\circ}$ C, 60분 가열 처리함으로써 시험편을 제작했다. 완성된 시험편의 평면 인장강도를, 인장시험기(모델 210 인테스코(주) 제품)를 사용하여, 인장속도를 2mm/분으로 하여, 유리 바닥면에 대하여 평행한 방향으로 벗김으로써 평면 인장강도를 측정했다. 여기서, 이러한 접착 강도는 평면 인장강도의 크기에 따라 2단계로 평가했다. 즉, 인장강도가 10MPa 이상이 되는 경우를 접착 강도가 양호하다(○)라고 하고, 인장강도가 10MPa 미만인 경우를 접착 강도가 낮아 뒤떨어진다(×)라고 했다.

2. 열경화시킨 액정 실링제의 접착 강도

우선, 5 μ m의 유리 섬유를 1질량% 첨가한 액정 실링제를, 25mm \times 45mm \times 두께 5mm의 무알칼리 유리 상에 직경 1mm의 원 모양으로 스크린 인쇄하고, 쌍이 되는 동일한 유리를 십자로 접합시켜 고정했다. 다음으로, 이 접합시킨 2장의 기관을 오븐을 사용하여 120 $^{\circ}$ C, 60분 가열 처리하여, 열경화만으로 액정 실링제를 경화시킴으로써 시험편을 제작했다.

완성된 시험편의 평면 인장강도를, 인장 시험기(모델 210 인테스코(주) 제품)를 사용하여 측정했다. 이 때, 평면 인장강도의 측정, 측정 결과의 평가는 전술한 (A) 광 및 열경화시킨 액정 실링제의 접착 강도에서 설명한 방법과 같게 했다.

[액정 표시 패널의 표시성]

1. 광 및 열경화시켜서 제작한 액정 표시 패널의 표시성

투명 전극 및 배향막을 붙인 40mm \times 45mm 유리 기관(RT-DM88PIN EHC(주) 제품) 상에, 5 μ m의 유리 섬유를 1질량% 첨가한 액정 실링제를 사용하여, 0.5mm의 선폭, 50 μ m의 두께로 35mm \times 40mm의 테두리형을 묘화(描畵)했다. 묘화에는 디스펜서(샷마스터 무사시엔지니어링(주) 제품)를 사용했다.

다음으로, 기관끼리를 접합시킨 후의 패널 내용량에 상당하는 액정 재료(MLC-11900-000 메르크(주) 제품)를, 실링 패턴을 형성한 기관과 쌍이 되는 유리 기관에 디스펜서로 정밀하게 적하했다. 이어서, 90Pa의 감압하에서, 2장의 유리 기관을 액정이 밀봉되도록 포개고 나서, 자외선 조사 장치(우시오전기(주) 제품)를 사용하여 100mW/cm²의 자외선을 조사하여 액정 실링제를 경화시켰다. 이 때, 자외선의 조사 에너지를 2000mJ로 했다. 광원으로는 메탈할라이드 램프를 사용했다. 적산 광량의 측정에는, 300~390nm의 측정 파장 범위를 갖고, 피크 감도 파장이 365nm인 자외선 적산 광량계(UVR-T35 탑콘(주) 제품)를 사용했다. 또한, 광에 의해 액정 실링제를 경화시킨 후에는, 추가로 120 $^{\circ}$ C, 60분 가열 처리함으로써 액정 실링제를 경화시켰다.

접합된 2장의 기관의 양면에, 각각 편향 필름을 부착하여 액정 표시 패널로 했다. 이 액정 표시 패널에 대하여, 직류 전원 장치로 5V의 전압을 거는 것에 의해 액정 표시 패널을 구동시켰다. 이 때, 액정 실링제에 의해 형성된 실 근방의 액정 표시 기능이 구동 초기부터 정상적으로 기능하는지 여부를 육안에 의해 관찰하여, 소정의 기준에 따라 액정 표시 패널의 표시성을 2단계로 평가했다. 여기서, 실의 가장자리까지 액정 표시 기능이 발휘되고 있는 경우를 표시성이 양호하다(○)라고 하고, 실의 가장자리 부근으로부터 테두리의 내측을 향하여 0.3mm 이상 떨어진 곳까지 표시 기능이 발휘되고 있지 않은 경우를 표시성이 현저하게 나쁘다(×)라고 했다.

2. 차광 영역을 붙인 액정 표시 패널의 표시성

투명 전극 및 배향막을 붙인 40mm \times 45mm 유리 기관(RT-DM88PIN ECH(주) 제품) 상에, 5 μ m의 유리 섬유를 1질량% 첨가한 액정 실링제를 사용하여, 0.5mm의 선폭, 50 μ m의 두께로 35mm \times 40mm의 테두리형을 묘화했다. 묘화에는 디스펜서(샷마스터 무사시엔지니어링(주) 제품)를 사용했다.

다음으로, 접합 후의 패널 내용량에 상당하는 액정 재료(MLC-11900-000 메르크(주) 제품)를 디스펜서로 정밀하게 적하했다. 이어서, 90Pa의 감압하에서 2장의 유리 기관을 포개고 나서, 하중을 걸어 고정하고, 또한, 앞면

이 되는 기관의 실 부분을 알루미늄 테이프를 사용하여 자외선이 직접 조사되지 않도록 피복했다. 그리고, 상기 액정 표시 패널의 측정 방법과 같은 방법에 의해, 액정 실링제를 광 및 열에 의해 경화시킴으로써 차광 영역을 붙인 액정 표시 패널을 제작했다.

- <489> 완성된 액정 표시 패널의 표시 기능을, 전술한 「1. 광 및 열경화시켜서 제작한 액정 표시 패널의 표시성의 평가방법」과 같은 방법으로 측정, 평가했다. 여기서, 액정 표시 패널의 표시성을 평가하는 기준은 전술한 바와 같으므로 상세한 설명은 생략한다.
- <490> 3. 열경화만으로 제작한 액정 표시 패널의 표시성
- <491> 투명 전극 및 배향막을 붙인 40mm×45mm 유리 기관(RT-DM88PIN ECH(주) 제품) 상에, 5 μ m의 유리 섬유를 1질량% 첨가한 액정 실링제를 사용하여, 0.5mm의 선폭, 50 μ m의 두께로 35mm×40mm의 테두리형을 묘화했다. 묘화에는, 디스펜서(샷마스터 무사시엔지니어링(주) 제품)를 사용했다.
- <492> 다음으로, 접합 후의 패널 내용량에 상당하는 액정 재료(MLC-11900-000 메르크(주) 제품)를 디스펜서로 정밀하게 적하했다. 이어서, 90Pa의 감압하에서 2장의 유리 기관을 포개고 나서, 오븐을 사용하여 120℃, 60분 가열하여 액정 실링제를 경화시켰다.
- <493> 접합된 2장의 기관의 양면에, 각각 편향 필름을 부착하여 액정 표시 패널로 했다. 이 액정 표시 패널에 대하여, 직류 전원 장치로 5V의 전압을 거는 것에 의해 액정 표시 패널을 구동시켰다. 이 때, 액정 실링제에 의해 형성된 실 근방의 액정 표시 기능이 구동 초기부터 정상적으로 기능하는지 여부를 육안에 의해 관찰하여, 소정의 기준에 따라 액정 표시 패널의 표시성을 2단계로 평가했다. 여기서, 액정 표시 패널의 표시성을 평가하는 기준은 전술한 방법과 같으므로 설명은 생략한다.
- <494> [실시에 1]
- <495> (e)성분으로서 α -크레졸노볼락 에폭시 수지(EOCN-1020-75 니혼카야쿠(주) 제품) 5질량부를, 고순도 처리한 에폭시 에스터(3000M 교에이샤화학(주) 제품) 10질량부에 가열 용해시켜서 균일 용액을 조제했다. 냉각된 이 용액에, (a)성분으로서, 화합물 A1 52질량부, (c)성분으로서, 광래디컬 개시제로서 작용하는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(이르가큐어184 치바스페셜리티·케미컬즈(주) 제품) 2질량부, (b) 성분으로서, 1,3-비스(하이드라지노카보에틸)-5-아이소프로필하이단토인(아미큐어 VDH-J 아지노모토판인테크노(주) 제품) 10질량부, (d) 성분으로서, 구상 실리카(아드마파인 A-802, 아드마텍스(주) 제품) 20질량부, (g) 성분으로서, γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인(KBM 403 신에츠화학공업(주) 제품) 1질량부를 가하고, 믹서로 예비 혼합했다. 또한, 트리플 롤(triple roll)로 고체 원료가 5 μ m 이하가 될 때까지 혼련하고, 메시 10 μ m의 필터(MSP-10-E10S ADVANTEC(주) 제품)로 여과했다. 얻어진 여과액을 진공 탈포 처리함으로써, 액정 실링제(P1)를 조제했다.
- <496> [실시에 2]
- <497> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A2를 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시에 1과 같이 하여 액정 실링제(P2)를 조제했다.
- <498> [실시에 3]
- <499> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A3을 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시에 1과 같이 하여 액정 실링제(P3)를 조제했다.
- <500> [실시에 4]
- <501> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A4를 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시에 1과 같이 하여 액정 실링제(P4)를 조제했다.
- <502> [실시에 5]
- <503> (e)성분으로서, α -크레졸노볼락 에폭시 수지(EOCN-1020-75 니혼카야쿠(주) 제품) 5질량부를, 고순도 처리한 에폭시 에스터(3000M 교에이샤화학(주) 제품) 24질량부에 가열 용해시켜서 균일 용액을 조제했다. 냉각된 이 용액에, (a)성분으로서, 화합물 A2 20질량부, (c)성분으로서, 광래디컬 중합 개시제로서 작용하는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(이르가큐어184 치바스페셜리티·케미컬즈(주) 제품) 5질량부, (b)성분으로서, 1,3-비스(하이드라지노카보에틸)-5-아이소프로필하이단토인(아미큐어 VDH-J 아지노모토판인테크노(주) 제품) 15질량부, (d) 성분으로서, 구상 실리카(아드마파인A-802 아드마텍스(주) 제품) 30질량부 및 (g) 그 밖의 첨가제로서, γ -

글라이시독시프로필트라이메톡시실레인(KBM 403 신에츠화학공업(주) 제품) 1질량부를 가하고, 믹서로 예비 혼합했다. 이어서, 트리플 물을 사용하여 고체 원료가 5 μ m 이하가 될 때까지 혼련한 후에, 메시 10 μ m의 필터(MSP-10-E10S ADVANTEC(주) 제품)로 혼련물을 여과했다. 얻어진 여과액을 진공 탈포 처리함으로써, 액정 실링제(P5)를 조제했다.

<504> [실시예 6]

<505> (e)성분으로서, o-크레졸노볼락 에폭시 수지(EOCN-1020-75 니혼카야쿠(주) 제품) 6질량부를, 고순도 처리한 에폭시 에스터(3000M 교에이샤화학(주) 제품) 6질량부에 가열 용해시켜서 균일 용액을 조제했다. 냉각된 이 용액에, (a)성분으로서, 화합물 A2 9질량부, 화합물 A5 26질량부, 화합물 A6 26질량부, (c)성분으로서, 광래디컬 중합 개시제로서 작용하는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(이르가큐어184 치바스페셜티티·케미컬즈(주) 제품) 2질량부, (b) 성분으로서, 1,3-비스(하이드라지노카보에틸)-5-아이소프로필하이단토인(아미큐어 VDH-J 아지노모토판인테크노(주) 제품) 10질량부, (d) 성분으로서, 구상 실리카(아드마파인 A-802, 아드마텍스사 제품) 14질량부 및 (g) 성분으로서, γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인(KBM 403 신에츠화학공업(주) 제품) 1질량부를 가하고, 믹서로 예비 혼합했다. 이어서, 트리플 물을 사용하여 고체 원료가 5 μ m 이하가 될 때까지 혼련한 후에, 이 혼련물을 메시 10 μ m의 필터(MSP-10-E10S ADVANTEC(주) 제품)로 여과했다. 얻어진 여과액을 진공 탈포 처리함으로써, 액정 실링제(P6)를 조제했다.

<506> [실시예 7]

<507> (a)성분으로서, 화합물 A2 81질량부, (b) 성분으로서, 1,3-비스(하이드라지노카보에틸)-5-아이소프로필하이단토인(아미큐어 VDH-J 아지노모토판인테크노(주) 제품) 10질량부, (d) 성분으로서, 구상 실리카(아드마파인 A-802 아드마텍스(주) 제품) 8질량부 및 (g) 성분으로서, γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인(KBM 403 신에츠화학공업(주) 제품) 1질량부를, 믹서로 예비 혼합했다. 이어서, 트리플 물을 사용하여 고체 원료가 5 μ m 이하가 될 때까지 혼련한 후에, 이 혼련물을 메시 10 μ m의 필터(MSP-10-E10S ADVANTEC(주) 제품)로 여과했다. 얻어진 여과액을 진공 탈포 처리함으로써, 액정 실링제(P7)를 조제했다.

<508> [실시예 8]

<509> (e)성분으로서, o-크레졸노볼락 에폭시 수지(EOCN-1020-75 니혼카야쿠(주) 제품) 5질량부를, (f)성분인 고순도 처리한 비스페놀 A, E0 부가물 다이아크릴레이트(비스코트#V700 오사카유기화학공업(주) 제품) 10질량부에 가열 용해시켜서 균일 용액으로 했다. 냉각된 이 용액에, (a)성분으로서, 화합물 A7 52질량부, (c)성분으로서, 광래디컬 중합 개시제로서 작용하는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(이르가큐어184 치바스페셜티티·케미컬즈(주) 제품) 2질량부, (b) 성분으로서, 아디프산다이하이드라자이드(아미큐어 ADH 니혼파인켄(주) 제품) 10질량부, (d) 성분으로서, 구상 실리카(아드마파인 A-802 아드마텍스(주) 제품) 20질량부 및 (g) 성분으로서, γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인(KBM 403 신에츠화학공업(주) 제품) 1질량부를 가하고, 믹서로 예비 혼합했다. 이어서, 트리플 물을 사용하여 고체 원료가 5 μ m 이하가 될 때까지 혼련한 후에, 이 혼련물을 메시 10 μ m의 필터(MSP-10-E10S ADVANTEC(주) 제품)로 여과했다. 얻어진 여과액을 진공 탈포 처리함으로써, 액정 실링제(P8)를 조제했다.

<510> [실시예 9]

<511> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A8을 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(P9)를 조제했다.

<512> [실시예 10]

<513> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A9를 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(P10)를 조제했다.

<514> [실시예 11]

<515> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A10을 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(P11)를 조제했다.

<516> [실시예 12]

<517> (e)성분으로서, o-크레졸노볼락 에폭시 수지(EOCN-1020-75 니혼카야쿠(주) 제품) 15질량부를, 고순도 처리한 비스페놀 A, E0 부가물 다이아크릴레이트(비스코트#V700 오사카유기화학공업(주) 제품) 22질량부에 가열 용해시켜

서 균일 용액으로 하고, 더 냉각했다. 냉각된 용액에, (a)성분으로서, 화합물 A7 20질량부, (c)성분으로서, 광래디칼 개시제로서 작용하는 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤(이르가큐어184 치바스페셀리티·케미컬즈(주) 제품) 2질량부, (b) 성분으로서, 아디프산다이하이드라자이드(아미큐어 ADH 니혼 파인켄(주) 제품) 15질량부, (d) 성분으로서, 구상 실리카(아드마파인 A-802 아드마텍스(주) 제품) 25질량부 및 (g) 성분으로서, γ -글라이시독시프로필트라이메톡시실레인(KBM 403 신에츠화학공업(주) 제품) 1질량부를 가지고, 믹서로 예비 혼합했다. 이어서, 트리플 물을 사용하여 고체 원료가 5 μ m 이하가 될 때까지 혼련한 후에, 이 혼련물을 메시 10 μ m의 필터(MSP-10-E10S ADVANTEC(주) 제품)로 여과했다. 얻어진 여과액을 진공 탈포 처리함으로써, 액정 실링제(P12)를 조제했다.

<518> [비교예 1]

<519> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A5를 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(Q1)를 조제했다.

<520> [비교예 2]

<521> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A6을 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(Q2)를 조제했다.

<522> [비교예 3]

<523> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 화합물 A5 26질량부 및 화합물 A6 26질량부를 사용한 것 외에는, 전부 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(Q3)를 조제했다.

<524> [비교예 4]

<525> (a)성분으로서, 실시예 1에서 사용한 화합물 A1과 에폭시 에스터 3000M 대신에 에폭시 에스터 3000M을 62질량부 사용한 것 외에는, 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(Q4)를 조제했다.

<526> [비교예 5]

<527> (a)성분으로서, 화합물 A7 대신에 하기의 합성법에 의해 합성한 화합물 C1을 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 8과 같이 하여 액정 실링제(Q5)를 조제했다.

<528> [화합물 C1의 합성]

<529> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에, 비스페놀 A형 에폭시 수지(에피크론 850CRP 다이니폰인크화학공업사 제품) 175g, 메타크릴산 43g, 촉매로서 트라이에탄올아민 0.2g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.2g을 혼합하고, 건조 공기를 불어넣으면서 혼합물을 110 $^{\circ}$ C, 5시간 가열 교반함으로써, 화합물 C1을 얻었다. 이 얻어진 화합물 C1에 대해 초순수로 12회 세정 처리를 반복했다. 화합물 C1을 HPLC, NMR 분석한 결과, 에폭시기의 50%가 메타크릴로일 변성된 비스페놀 A형 에폭시 수지인 것을 확인했다. 또한, 화합물 C1을 FD-MS분석한 결과, 수평균 분자량은 426이었다.

<530> [비교예 6]

<531> (a)성분으로서, 화합물 A7 대신에 하기의 합성법에 의해 합성한 화합물 C2를 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 8과 같이 하여 액정 실링제(Q6)를 조제했다.

<532> [화합물 C2의 합성]

<533> 교반기, 기체 도입관, 온도계, 냉각관을 구비한 500ml의 4구 플라스크에, 비스페놀 A형 에폭시 수지(에피크론 850CRP 다이니폰인크화학공업사 제품) 175g, 아크릴산 37g, 촉매로서 트라이에탄올아민 0.2g, 중합 금지제로서 하이드로퀴논모노메틸에터 0.2g을 혼합했다. 건조 공기를 불어넣으면서, 혼합물을 110 $^{\circ}$ C, 12시간 가열 교반하여, 화합물 C2를 얻었다. 얻어진 화합물 C2에 대해 초순수로 12회 세정 처리를 반복했다. 화합물 C2를 HPLC, NMR 분석한 결과, 에폭시기의 50%가 아크릴로일 변성된 비스페놀 A형 에폭시 수지인 것을 확인했다. 또한, 화합물 C2를 FD-MS분석한 결과, 수평균 분자량은 412였다.

<534> [비교예 7]

<535> (a)성분으로서, 화합물 A1 대신에 상기 화합물 C1을 26질량부, 화합물 C2를 26질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 1과 같이 하여 액정 실링제(Q7)를 조제했다.

<536>

[비교예 8]

<537>

실시예 8에서 사용한 화합물 A7 대신에 비스페놀 A형 에폭시 수지의 다이아크릴레이트인 에폭시 에스터(3000A 교에이사화학(주) 제품)를 52질량부 사용한 것 외에는, 전부 실시예 8과 같이 하여 액정 실링제(Q8)를 조제했다.

<538>

실시예 1~12, 비교예 1~8에서 얻어진 액정 실링제에 따른 각 평가 결과를 표 1, 2에 정리하여 나타낸다.

표 1

실시예	액정 실링제	점도 안정성		점착 강도				액정 표시 패널의 표시성					
		결과	평가	1. 광/열경화		2. 열경화		1. 광/열경화		2. 차광 영역 부착		3. 열경화	
				결과	평가	결과	평가	결과	평가	결과	평가	결과	평가
실시예 1	P 1	115%	○	17MPa	○	15MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 2	P 2	110%	○	18MPa	○	16MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 3	P 3	119%	○	16MPa	○	14MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 4	P 4	110%	○	16MPa	○	13MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 5	P 5	115%	○	15MPa	○	12MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 6	P 6	119%	○	16MPa	○	12MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 7	P 7	105%	○	17MPa	○	15MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 8	P 8	105%	○	27MPa	○	25MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 9	P 9	106%	○	28MPa	○	26MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 10	P 1 0	107%	○	26MPa	○	24MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 11	P 1 1	109%	○	26MPa	○	23MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○
실시예 12	P 1 2	108%	○	25MPa	○	22MPa	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○	표시불량 발생없음	○

<539>

표 2

	액정 실링제	점도 안정성		접착 강도				액정 표시 패널의 표시성					
		결과	평가	1. 광/열경화		2. 열경화		1. 광/열경화		2. 차광 영역 부착		3. 열경화	
비교예 1	Q 1	185%	×	10MP a	○	5MP a	×	0.5mm의 불균일성	×	1.0mm의 불균일성	×	2.8mm의 불균일성	×
비교예 2	Q 2	190%	×	12MP a	○	5MP a	×	0.5mm의 불균일성	×	1.0mm의 불균일성	×	3.0mm의 불균일성	×
비교예 3	Q 3	210%	×	12MP a	○	5MP a	×	0.5mm의 불균일성	×	1.2mm의 불균일성	×	3.2mm의 불균일성	×
비교예 4	Q 4	210%	×	5MP a	×	2MP a	×	표시불량 발생없음	○	2.0mm의 불균일성	×	4.0mm의 불균일성	×
비교예 5	Q 5	135%	×	10MP a	○	4MP a	×	0.7mm의 불균일성	×	1.5mm의 불균일성	×	3.0mm의 불균일성	×
비교예 6	Q 6	152%	×	12MP a	○	4MP a	×	0.5mm의 불균일성	×	1.2mm의 불균일성	×	2.2mm의 불균일성	×
비교예 7	Q 7	145%	×	12MP a	○	6MP a	×	표시불량 발생없음	○	1.2mm의 불균일성	×	2.2mm의 불균일성	×
비교예 8	Q 8	175%	×	7MP a	×	2MP a	×	표시불량 발생없음	○	2.0mm의 불균일성	×	5.0mm의 불균일성	×

<540>

<541>

표 1, 2에 표시되는 바와 같이, 본 발명에 따른 액정 실링제 P1-P12를 적용한 액정 실링제는, 상기 점도 안정성, 접착 강도 및 그것을 사용한 액정 표시 패널의 실 근방의 표시성, 차광 영역의 실 근방의 표시성의 각 항목에서 양호한 평가결과가 확인되었다. 또한, 이러한 액정 실링제를 열만으로 경화시킨 경우에도, 접착 강도가 높고, 또한 액정 표시 패널의 표시성이 우수한 것이 확인되었다.

<542>

이에 비하여, 비교예 1~6과 같이, (메트)아크릴기 및 에폭시기를 함께 가진 화합물이기는 하지만, 수평균 분자량이 500을 하회하는 화합물을 원료로 한 액정 실링제는, 모두 점도 안정성이 낮고, 또한 실 근방에 액정의 표시 불균일이 발생했기 때문에 표시성이 낮아, 각 실시예보다 뒤떨어지는 것이 확인되었다. 또한, 비교예 4, 8과 같이, 본 발명의 구조와는 다른 메타크릴화 에폭시 수지를 원료로 한 액정 실링제는, 모두 점도 안정성 및 접착 강도가 함께 낮아, 현저히 뒤떨어져 있는 것이 확인되었다.

산업상 이용 가능성

<543>

본 발명의 액정 실링제는 점도 안정성이나 경화성이 높아 양호하다. 그 때문에, 실링 패턴의 선폭이 가늘어지거나 디스펜서 등의 장치에 액정 실링제를 교체하는 횟수가 늘어나거나 할 가능성이 낮게 억제되므로, 수율을 높여 액정 표시 패널의 경화 시간의 단축을 도모하면서 제조할 수 있다. 또한, 이러한 액정 실링제는 액정에 대한 용해도가 낮게 억제되어 있으므로, 액정 적하 방식에도 적합하다.

<544>

본 출원은, 2006년 9월 7일 출원한 출원번호 JP2006-243057, JP2006-243059 및 2006년 12월 26일 출원한 출원

번호 JP2006-350198, JP2006-350317에 기초한 우선권을 주장한다. 이들 출원 명세서에 기재된 내용은 전부 본 원 명세서에 원용된다.

专利名称(译)	液晶密封剂，使用其制造液晶显示面板的方法，以及液晶显示面板		
公开(公告)号	KR1020090067159A	公开(公告)日	2009-06-24
申请号	KR1020097007123	申请日	2007-09-06
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三井化学(株)制		
当前申请(专利权)人(译)	三井化学(株)制		
[标]发明人	MIYAWAKI TAKAHISA 미야와키다카히사 TANEICHI DAIKI 다네이치다이키 NARUSE HIROSHI 나루세히로시 ICHIKAWA SHINICHIRO 이치카와신이치로 KAWASAKI NOBORU 가와사키노보루 TAKAGI MASATOSHI 다카기마사토시		
发明人	미야와키다카히사 다네이치다이키 나루세히로시 이치카와신이치로 가와사키노보루 다카기마사토시		
IPC分类号	G02F1/1339 C07D301/08 C07D303/26 C08F20/32		
CPC分类号	C08F220/32 C07D301/08 C07D303/26		
优先权	2006243057 2006-09-07 JP 2006243059 2006-09-07 JP 2006350198 2006-12-26 JP 2006350317 2006-12-26 JP		
其他公开文献	KR101060877B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种可应用于LCD面板的液晶密封胶。本发明的液晶密封剂含有在(a)分子内具有的数均分子量(无光泽)丙烯酸基和字母的化合物为500~2000，(b)热势固化剂，(c)自由基聚合起始剂和(d)填料。反应性高，而(a)组分是聚合物。此外，它具有潜在的淬透性。因此，它们一起具有高的稳定性，其中液晶的溶解度低，并且硬化性高。因此，如果使用该液晶密封剂制造LCD面板，同时保持高生产率，则基板和液晶密封剂的固化产物的剥离强度高。液晶污染性低下。因此，良好的高品质LCD面板具有高的表现性并且可以制造。

