



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월26일
(11) 등록번호 10-2282113
(24) 등록일자 2021년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1337 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)
C09K 19/54 (2006.01) G02F 1/1334 (2006.01)
G02F 1/1347 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02F 1/133711 (2013.01)
C08F 2/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7016235
(22) 출원일자(국제) 2018년01월23일
심사청구일자 2019년06월05일
(85) 번역문제출일자 2019년06월05일
(65) 공개번호 10-2019-0076037
(43) 공개일자 2019년07월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/002006
(87) 국제공개번호 WO 2018/139457
국제공개일자 2018년08월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-010532 2017년01월24일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006330309 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2고오
(72) 발명자
가시시타 코우지
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이
우치야마 카츠히로
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 14 항

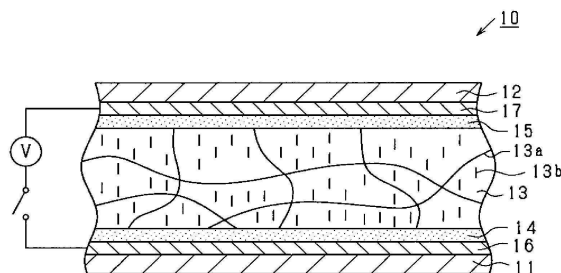
심사관 : 금복희

(54) 발명의 명칭 액정 소자 및 그의 제조 방법, 표시 장치, 그리고 액정 배향제

(57) 요약

액정 소자는, 대향 배치된 한 쌍의 기재와, 한 쌍의 기재의 서로 대향하는 면에 배치된 한 쌍의 투명 전극과, 한 쌍의 기재 간에 배치되고, 액정 및 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 경화하여 형성된 액정층과, 한 쌍의 기재의 적어도 한쪽의 전극 배치면에 형성된 액정 배향막을 구비한다. 액정 조성물은, 중합성 화합물로서, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 티올 화합물 및 스티렌계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유한다. 액정 배향막은, 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하는 액정 배향제에 의해 형성되어 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 19/54 (2013.01)

G02F 1/1334 (2021.01)

G02F 1/1347 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130108112 A*

KR1020160098654 A*

KR1020160106513 A*

JP2014026261 A*

JP2016184031 A*

W02016072498 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

대향 배치된 한 쌍의 기재와,

상기 한 쌍의 기재에 있어서 서로 대향하는 면에 각각 배치된 전극과,

상기 한 쌍의 기재 간에 배치되고, 액정 및 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 경화하여 형성된 액정층과,

상기 한 쌍의 기재의 적어도 한쪽의 전극 배치면상에 형성된 액정 배향막을 구비하는 액정 소자이며,

상기 액정 조성물은, 상기 중합성 화합물로서, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물을 포함하고,

상기 액정층은, 상기 중합성 화합물이 중합한 폴리머와 상기 액정이 층 중에 혼재된 고분자 분산형 액정층이며,

상기 액정 소자는, 편광판을 구비하고 있지 않고, 상기 전극 간에 전압이 인가되어 있지 않은 상태에서는 빛을 투과하는 투과 상태로 되고, 상기 전극 간에 전압이 인가되어 있는 상태에서는 빛을 산란시키는 불투과 상태로 되고,

상기 액정 배향막은, 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하는 액정 배향제에 의해 형성되어 이루어지고,

상기 폴리(메타)아크릴레이트는, 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴계 단량체를, 중합에 사용하는 단량체의 전체량에 대하여 1질량% 이상 이용하여 얻어지는 중합체인, 액정 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 액정 배향제 중의 폴리(메타)아크릴레이트의 함유 비율이, 상기 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분의 합계량에 대하여 3~99질량%인, 액정 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 액정 배향제는, 폴리실록산을 추가로 함유하는, 액정 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 액정 배향제는, 광 배향성기를 갖는 중합체를 함유하는, 액정 소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 액정 배향제는, 실란 화합물을 추가로 함유하는, 액정 소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 액정 배향제는, 가교성기를 갖는 화합물을 추가로 함유하는, 액정 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 액정 조성물은, 색소를 추가로 함유하는, 액정 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 색소는, 아조 화합물 및 안트라퀴논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 액정 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 액정 조성물은, 산화 방지제를 추가로 함유하는, 액정 소자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 액정 소자와, 비(非)표시 상태에서 투명해지는 투명 디스플레이를 구비하는 표시 장치.

청구항 11

각 기재면에 형성된 전극이 대향하도록 배치된 한 쌍의 기재와, 액정 및 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 경화하여 형성된 액정층을 구비하고, 상기 액정 조성물은 상기 중합성 화합물로서 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물을 포함하고, 상기 액정층은 상기 중합성 화합물이 중합한 폴리머와 상기 액정이 층 중에 혼재된 고분자 분산형 액정층이며, 상기 전극 간에 전압이 인가되어 있지 않은 상태에서는 빛을 투과하는 투과 상태로 되고, 상기 전극 간에 전압이 인가되어 있는 상태에서는 빛을 산란시키는 불투과 상태로 되는, 편광판을 구비하고 있지 않은 액정 소자의 액정 배향막을 형성하기 위한 액정 배향제로서, 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하고,

상기 폴리(메타)아크릴레이트는, 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴계 단량체를, 중합에 사용하는 단량체의 전체량에 대하여 1질량% 이상 이용하여 얻어지는 중합체인, 액정 배향제.

청구항 12

각 기재면에 형성된 전극이 대향하도록 배치된 한 쌍의 기재 간에, 액정 및 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 경화하여 형성된 액정층을 구비하는 액정 소자의 제조 방법으로서,

상기 한 쌍의 기재의 적어도 한쪽의 전극 배치면상에 액정 배향제를 도포하여 액정 배향막을 형성하는 공정과,

상기 액정 배향막의 형성 후에 상기 한 쌍의 기재를, 상기 액정 조성물을 포함하는 층을 개재하여 상기 전극이 대향하도록 배치하여 액정 셀을 구축하는 공정과,

상기 액정 셀의 구축 후에 상기 중합성 화합물을 경화시키는 공정을 포함하고,

상기 액정 조성물은, 상기 중합성 화합물로서, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물을 포함하고,

상기 액정층은, 상기 중합성 화합물이 중합한 폴리머와 상기 액정이 층 중에 혼재된 고분자 분산형 액정층이며,

상기 액정 소자는, 편광판을 구비하고 있지 않고, 상기 전극 간에 전압이 인가되어 있지 않은 상태에서는 빛을 투과하는 투과 상태로 되고, 상기 전극 간에 전압이 인가되어 있는 상태에서는 빛을 산란시키는 불투과 상태로 되고,

상기 액정 배향제는, 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하고,

상기 폴리(메타)아크릴레이트는, 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴계 단량체를, 중합에 사용하는 단량체의 전체량에 대하여 1질량% 이상 이용하여 얻어지는 중합체인, 액정 소자의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전극 배치면상에 도포한 액정 배향제를 160℃ 이하에서 가열하는, 액정 소자의 제조 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 한 쌍의 기재의 적어도 한쪽의 전극 배치면상에 상기 액정 배향제를 도포하여 도막을 형성하고, 상기 도막에 광 조사함으로써 상기 도막에 액정 배향능을 부여하는, 액정 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] [관련 출원의 상호 참조]

[0002] 본 출원은, 2017년 1월 24일에 출원된 일본 특허출원번호 2017-10532호에 기초하는 것으로, 여기에 그의 기재 내용을 인용한다.

[0003] 본 개시는, 액정 소자 및 그의 제조 방법, 그리고 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 액정 소자로서는, 최근, 투명 전극이 표면에 형성된 한 쌍의 필름 기재(基材)의 사이에, 액정과 고분자의 복합 재료로 이루어지는 액정층이 배치된 고분자 분산형 액정 소자가 알려져 있고, 이러한 고분자 분산형 액정 소자를 조광(調光) 소자로서 이용하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1이나 특허문헌 2 참조). 특허문헌 1 및 특허문헌 2의 조광 소자는, 투명 전극의 전압 인가/전압 무인가의 전환에 의해 투명성이 변화하여 조광 기능을 발현한다. 또한, 이러한 조광 기능을 이용하여, 쇼 윈도우나 스마트폰, 텔레비전, 모니터, 건축물, 가구 등에 있어서 새로운 기능을 부여하는 것이 검토되고 있다. 고분자 분산형 액정으로서, 예를 들면 PDLC(Polymer Dispersed Liquid Crystal)나 PNLC(Polymer Network Liquid Crystal) 등이 알려져 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 유기 EL 소자로 이루어지는 투명 디스플레이의 배면에 액정 표시 패널을 배치한 표시 장치가 제안되어 있다. 이 표시 장치에서는, 액정 표시 패널에 인가하는 전압을 제어함으로써 광 투과성을 제어하고, 이에 따라 투명 디스플레이의 표시의 시인성을 높이는 것이 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 4에는, 한 쌍의 전극 간에 전압을 인가하고 있지 않을 때에는 빛이 투과하여 투명한 상태가 되고, 전압 인가시에는 빛이 산란하여 비투명한 상태가 되는 리버스형 액정 소자에 대해서 개시되어 있다. 특허문헌 4에 기재된 리버스형 액정 소자는, 액정을 수직으로 배향시키는 배향막으로서 폴리이미드막을 갖고, 이 폴리이미드막에 의해, 액정층 중의 액정 분자의 배향 상태를 제어하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2013-3319호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2013-148744호
(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2008-083510호
(특허문헌 0004) 국제공개 제2015/022980호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 액정 TV 등의 액정 표시 패널에 있어서의 배향막 재료의 설계에 있어서, 액정 배향성이나 전기 특성 등의 특성 담보의 관점에서, 종래, 폴리이미드계 재료가 유효하게 이용되고 있다. 한편, 액정 표시 패널과 조광 소자에서는, 액정 배향막에 대하여 요구되는 각종 특성의 우선도가 상이하다. 예를 들면, 조광 소자로서 이용하는 경우

에는, 액정 배향성이나 전기 특성 등과 같은, 표시 품질에 관한 특성보다도, 액정 소자의 박형화나 형상의 다양성이 우수한 것이 요구된다.

[0008] 액정 소자의 박형화나 형상의 다양성을 개선하는 방법 중 하나로서, 기재의 박형화나, 재료의 선택의 폭을 넓히는 것을 들 수 있고, 예를 들면 고분자 재료로 이루어지는 기재를 적용하는 것이 생각된다. 또한, 고분자 재료로 이루어지는 기재를 적용 가능하게 하려면, 배향막 재료로서 이용하는 중합체에 대해서, 저비점 용매에 대한 용해성이 우수한 것이 요구된다. 그러나, 폴리이미드계 수지는 일반적으로 저비점 용매에 녹기 어렵고, 얻어지는 도막에 있어서 막두께 불균일이나 도공 불균일, 핀홀이 많아, 균질인 액정 배향막을 얻을 수 없는 것이 우려된다.

[0009] 또한, 폴리이미드계 수지를 이용한 액정 배향막은 착색되기 쉬워, 조광 소자에 적용한 경우에, 광 투과 상태에서의 투명성이 문제가 되는 경우가 있다. 또한, 조광 소자는 옥외에서의 사용 용도에 적용되는 것이 상정되기 때문에, 내후성이 우수한 것이 필요한 경우도 있다.

[0010] 본 개시는 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 고분자 재료로 이루어지는 기재를 적용하는 경우에 있어서, 액정 배향막이 균질이고 또한 투명성이 높고, 광 투과 특성 및 광 산란 특성이 양호하고, 조광 기능을 실현하는 데에 있어서 충분한 전기 특성을 나타내고, 또한 내후성이 우수한 액정 소자를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 개시는, 상기 과제를 해결하기 위해, 이하의 수단을 채용했다.

[0012] [1] 대향 배치된 한 쌍의 기재와, 상기 한 쌍의 기재에 있어서 서로 대향하는 면에 각각 배치된 전극과, 상기 한 쌍의 기재 간에 배치되고, 액정 및 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 경화하여 형성된 액정층과, 상기 한 쌍의 기재의 적어도 한쪽의 전극 배치면상에 형성된 액정 배향막을 구비하고, 상기 액정 조성물은, 상기 중합성 화합물로서, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 티올 화합물 및 스티렌계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 액정 배향막은, 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하는 액정 배향제에 의해 형성되어 이루어지는, 액정 소자.

[0013] [2] 상기 [1]의 액정 소자와, 비(非)표시 상태에서 투명해지는 투명 디스플레이를 구비하는 표시 장치.

[0014] [3] 각각의 기재면에 형성된 전극이 대향하도록 배치된 한 쌍의 기재 간에, 액정 및 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 경화하여 형성된 액정층을 구비하는 액정 소자의 액정 배향막을 형성하기 위한 액정 배향제로서, 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하는, 액정 배향제.

[0015] [4] 각각의 기재면에 형성된 전극이 대향하도록 배치된 한 쌍의 기재 간에, 액정 및 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 경화하여 형성된 액정층을 구비하는 액정 소자의 제조 방법으로서, 상기 한 쌍의 기재의 적어도 한쪽의 전극 배치면상에 액정 배향제를 도포하여 액정 배향막을 형성하는 공정과, 상기 액정 배향막의 형성 후에 상기 한 쌍의 기재를, 상기 액정 조성물을 포함하는 층을 개재하여 상기 전극이 대향하도록 배치하여 액정 셀을 구축하는 공정과, 상기 액정 셀의 구축 후에 상기 중합성 화합물을 경화시키는 공정을 포함하고, 상기 액정 조성물은, 상기 중합성 화합물로서, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 티올 화합물 및 스티렌계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 상기 액정 배향제는, 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하는, 액정 소자의 제조 방법.

발명의 효과

[0016] 상기 구성에 의하면, 한 쌍의 기재로서 고분자 재료로 이루어지는 기재를 적용한 경우에도, 균질이고 또한 투명성이 높은 액정 배향막을 갖는 액정 소자를 얻을 수 있다. 또한, 고분자 재료로 이루어지는 기재를 적용한 경우에도, 광 투과 특성 및 광 산란 특성이 양호하고, 조광 기능을 실현하는 데에 있어서 충분한 전기 특성을 나타내고, 또한 내후성이 우수한 액정 소자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 액정 소자의 개략 구성을 나타내는 도면이다.

도 2는 액정 소자의 기능을 설명하는 도면이다.

도 3은 액정 소자와 투명 디스플레이를 구비하는 표시 장치의 개략 구성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0019] 이하, 실시 형태에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다.

[0020] <액정 소자>

[0021] 본 실시 형태의 액정 소자(10)는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)로 이루어지는 한 쌍의 기재와, 제1 기재(11)와 제2 기재(12)의 사이에 배치된 액정층(13)을 구비하고 있다. 액정층(13)은, 폴리머(13a)와 액정 분자(13b)가 혼재된 고분자/액정 복합 재료층인 고분자 분산형 액정층이고, 본 실시 형태에서는, 층 중에 폴리머 네트워크가 형성된 폴리머 분산형 액정(PDLC)이다. 액정 소자(10)는, 폴리머 네트워크 중에 존재하고 있는 액정 분자(13b)의 배향을 전계에 의해 제어함으로써, 빛을 투과하는 투과 상태와, 빛을 산란시키는 불투과 상태가 전환되는 조광 소자이다.

[0022] 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)는, 고분자 재료로 이루어지는 투명 기재이다. 기재를 구성하는 고분자 재료로서는, 예를 들면, 실리콘, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리메틸메타크릴레이트 등의 재료를 들 수 있다. 또한, 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)를 유리 기판으로 해도 좋지만, 액정 소자의 박형화 및 경량화를 도모하기 위해, 플라스틱 기판인 것이 특히 바람직하다.

[0023] 제1 기재 및 제2 기재(12)에 있어서, 서로 대향하는 면에는, 투명 전극(16, 17)이 각각 배치되어 있고, 이들 투명 전극(16, 17)에 의해 전극쌍이 구축되어 있다. 본 실시 형태에 있어서, 투명 전극(16, 17)은 투명 도전막이고, 예를 들면 산화 주석(SnO_2)으로 이루어지는 NESA막(미국 PPG사 등록상표), 산화 인듐-산화 주석(In_2O_3 - SnO_2)으로 이루어지는 ITO막, 또는 탄소 재료로 이루어지는 막이다. 또한, 투명 전극(16, 17)은, 예를 들면 빛 산출 형상 등의 소정의 패턴을 갖고 있어도 좋다.

[0024] 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)의 각각의 전극 배치면상에는, 액정 배향막(14, 15)이 형성되어 있다. 액정 배향막(14, 15)은, 액정층(13) 중의 액정 분자의 배향 방위를 규제하는 유기 박막이고, 본 실시 형태에서는, 광 배향성기를 갖는 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 이용하여 형성되어 이루어지는 광 배향막이다. 또한, 액정 배향막(14, 15)은, 한 쌍의 기판의 적어도 한쪽에 형성되어 있으면 좋지만, 배향 안정성의 관점에서 양쪽의 기판에 형성하는 것이 바람직하다. 액정층(13)은, 한 쌍의 기재와, 한 쌍의 기재 간에 있어서 전극 배치면의 외연부를 둘러싸도록 배치된 시일제(도시 생략)에 의해 둘러싸인 공간에 액정 조성물을 배치한 후에 액정 조성물을 경화함으로써 형성되어 있다. 액정 조성물에는, 액정과 중합성 화합물이 포함되어 있다.

[0025] 또한, 액정 소자(10)는, 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)의 외측 표면에 편광판을 구비하고 있지 않다. 그 때문에, 빛의 흡수 손실이 적어, 빛의 이용 효율이 높은 점에서 우수하다.

[0026] 도 2는, 액정 소자(10)의 기능을 설명하기 위한 도면으로서, (a)는 투명 전극(16, 17) 간에 전압이 인가되어 있지 않은 상태를 나타내고, (b)는 투명 전극(16, 17) 간에 전압이 인가되어 있는 상태를 나타낸다. 액정 소자(10)는 리버스형 PDLC이고, 투명 전극(16, 17) 간에 전압이 인가되어 있지 않은 상태에서는, 입사광이 한 쌍의 기판의 한쪽으로부터 다른 한쪽으로 투과하여 투명한 상태가 되고, 투명 전극(16, 17) 간에 전압이 인가되어 있는 상태에서는, 액정 분자(13b)의 배향 상태가 변화함으로써, 입사광은 산란하여 비투명한 상태가 된다. 본 실시 형태에서는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 전압 무인가 상태에서는, 액정 분자(13b)의 장축 방향이 기판면에 대하여 수직인 방향이 됨으로써 액정 소자(10)는 투명한 상태가 되고, 전압 인가 상태에서는, 액정 분자(13b)가 기판면에 평행한 방향을 향하여 회전함으로써 액정 소자(10)는 비투명한 상태가 된다. 이러한 전압의 인가/무인가의 전환에 의해, 액정 소자(10)는 조광 기능을 발현한다. 액정 소자(10)는, 예를 들면 필름상이나 판상이다. 또한, 액정 소자(10)는, 인가 전압에 따라서 광 투과율을 가변으로 하는 것이라도 좋다.

[0027] <액정 조성물>

[0028] 다음으로, 액정층(13)의 형성에 이용하는 액정 조성물에 대해서 설명한다. 액정 조성물은, 액정과 중합성 화합물을 함유한다. 액정으로서, 네마틱 액정 및 스멕틱 액정을 들 수 있다.

[0029] 중합성 화합물로서는, 라디칼 중합성을 나타내는 화합물인 것이 바람직하고, 단관능 (메타)아크릴레이트

화합물, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 티올 화합물 및, 스티렌계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(이하, 「특정 중합성 화합물」이라고도 함)을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서 「(메타)아크릴레이트」는, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함하는 것을 의미한다.

- [0030] 중합성 화합물의 구체예로서는, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물로서, 예를 들면, (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트류; 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트 등의 사이클로알킬(메타)아크릴레이트류; 벤질(메타)아크릴레이트 등의 아릴(메타)아크릴레이트류;
- [0031] 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 3-메톡시부틸(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 2-페닐페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 에톡시화 o-페닐페놀(메타)아크릴레이트, 에틸디에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트 등의 에테르계 (메타)아크릴레이트류;
- [0032] 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 알코올계 (메타)아크릴레이트류; 2-(메타)아크릴로일옥시에틸숙신산, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸헥사하이드로프탈산 등의 카본산계 (메타)아크릴레이트류; 아크릴아미드, (메타)아크릴로일모르폴린, 이소부톡시메틸(메타)아크릴아미드, 비닐카프로락탐, N-비닐-2-피롤리돈 등의 질소 함유 불포화 화합물; 테트라브로모페닐(메타)아크릴레이트, 펜타클로로페닐(메타)아크릴레이트 등의 할로겐화 (메타)아크릴레이트류; 3-(메타)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 등을;
- [0033] 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물로서, 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴로일옥시피발릴(메타)아크릴로일옥시피발레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판(메타)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트 화합물(예를 들면, 페닐글리시딜에테르(메타)아크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트우레탄프리폴리머, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트우레탄프리폴리머, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트) 등을;
- [0034] 다관능 티올 화합물로서, 예를 들면, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올, 1,6-헥산디티올, 2,5-헥산디티올, 1,8-옥탄디티올, 1,9-노난디티올, 3,7-디티아-1,9-노난디티올, 1,4-비스(3-메르캅토프티릴옥시)부탄, 테트라에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디메르캅토벤젠, 1,2-디(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-디(메르캅토메틸)벤젠, 1,4-디(메르캅토메틸)벤젠, 1,3-디메르캅토-5-메틸-벤젠, 4,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 1,4-비스(2-메르캅토에틸)벤젠, 티올기 함유 카본산과 2가 알코올의 에스테르류 등의 디티올 화합물;
- [0035] 이소시아누르산, 트리메르캅토벤젠, 2,4,6-트리메르캅토-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3-메르캅토프티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토-부티레이트), 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 트리스[(3-메르캅토프로피오닐옥시)-에틸]-이소시아누레이트, 트리메틸올에탄트리스(3-메르캅토프티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 티올기를 갖는 다관능성 폴리머(예를 들면, 상품명으로, 티오클LP(등록상표), 폴리티올(등록상표)(이상, 토레이·파인케미칼(주) 제조)), 티올기 함유 카본산과 다가 알코올의 폴리에스테르류, 등의 폴리티올 화합물 등을;
- [0036] 스티렌계 화합물로서, 예를 들면 스티렌, 메틸스티렌 등을, 각각 들 수 있다.
- [0037] 중합성 화합물은, 1종을 단독으로 이용해도 좋지만, 광학 특성을 양호하게 하는 관점에서, 2종 이상을 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 액정 조성물은, 중합성 화합물로서 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물 및 다관능 티올 화합물을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물의 적어도 일부로서 우레탄(메타)아크릴레이트 화

합물이 함유되어 있는 것이 특히 바람직하다.

- [0038] 액정 조성물 중에 있어서의 중합성 화합물의 함유 비율은, 화합물의 종류에 따라서 적절하게 선택된다. 예를 들면, 단관능 (메타)아크릴레이트 화합물의 함유 비율은, 액정의 합계 100질량부에 대하여, 10~300질량부로 하는 것이 바람직하고, 20~200질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물의 함유 비율은, 액정의 합계 100질량부에 대하여, 1~200질량부로 하는 것이 바람직하고, 5~100질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 또한, 우레탄(메타)아크릴레이트 화합물을 함유시키는 경우, 그의 함유 비율은, 액정의 합계 100질량부에 대하여, 1~150질량부로 하는 것이 바람직하고, 5~100질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 다관능 티올 화합물의 함유 비율은, 액정의 합계 100질량부에 대하여, 0.5~50질량부로 하는 것이 바람직하고, 1~40질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 스티렌계 화합물의 배합 비율은, 액정의 합계 100질량부에 대하여, 0.1~30질량부로 하는 것이 바람직하고, 0.5~20질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 액정 조성물 중에 있어서의 중합성 화합물의 함유 비율(2종 이상 포함하는 경우에는 그의 합계량)은, 액정과 중합성 화합물의 합계량에 대하여, 1~90질량%로 하는 것이 바람직하고, 5~80질량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 10~75질량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0042] 특정 중합성 화합물의 사용 비율은, 액정 조성물에 함유시키는 중합성 화합물의 전체에 대하여, 70질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 80질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 액정 조성물에 함유시키는 중합성 화합물은, 특정 중합성 화합물로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.
- [0043] 액정 조성물은, 액정 및 중합성 화합물 이외의 그 외의 성분을 함유하고 있어도 좋다. 중합성 화합물의 중합성을 더욱 높여, 액정층(13) 중에 있어서의(바람직하게는, 액정층(13)의 전체에 걸쳐) 폴리머 네트워크의 형성을 촉진시키는 관점에서, 그 외의 성분으로서 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0044] 액정 조성물 중에 함유시키는 중합 개시제는, 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등의 방사선의 조사에 의해 중합성 화합물의 중합을 개시 가능한 화합물(광 개시제)인 것이 바람직하다. 광 개시제로서는, 광 조사에 의해 라디칼을 발생 가능한 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하고, 그의 구체예로서는, 예를 들면 아세토페논, 벤조페논, 2-벤조일벤조산, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 2-메톡시-2-페닐아세토페논, 2-이소부톡시-2-페닐아세토페논, 2-(1,3-벤조디옥솔-5-일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-1-프로판온, 아세토페논벤질케탈, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 벤즈알데히드, 플루오렌, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 카르바졸, 3-메틸아세토페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 벤질디메틸케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 2-이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 디페닐(2,4,6-트리메톡시벤조일)포스핀옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 2-하이드록시-1-[4-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)벤질)페닐]-2-메틸프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄온-1,2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 4-(디에틸아미노)벤조페논, 2-하이드록시-2-페닐아세토페논, 4,4'-디메톡시벤질, 디페닐에탄디온, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(모르폴리노)페닐]-1-부탄온 등을 들 수 있다.
- [0045] 액정 조성물 중에 있어서의 중합 개시제의 함유 비율은, 경화 반응을 신속하게 행하게 함과 함께, 과잉량의 첨가에 기인하는 경화성의 저하를 억제하는 관점에서, 액정 조성물 중에 포함되는 용매 이외의 성분(고형분)의 합계 질량에 대하여, 0.1~10질량%로 하는 것이 바람직하고, 0.5~8질량%로 하는 것이 보다 바람직하고, 1~7질량%로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 중합 개시제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0046] 액정 조성물에 배합되는 그 외의 성분으로서, 색소를 이용해도 좋다. 색소를 이용함으로써, 액정층(13) 중에 색소가 분산된 액정 소자(10)를 얻을 수 있다. 또한, 본 개시의 액정 소자(10)에 의하면, 액정층(13) 중에 색소를 분산시킨 경우에도, 전압의 인가/무인가의 전환에 의한 광 차광성/광 투과성의 변화가 명료하고, 또한, 반복 구동한 경우의 내구성도 양호한 점에서 바람직하다.
- [0047] 색소로서는, 2색성 색소를 바람직하게 이용할 수 있다. 사용하는 2색성 색소는 특별히 한정되지 않고, 공지의 화합물을 적절하게 이용할 수 있지만, 예를 들면, 폴리요오드, 아조 화합물, 안트라퀴논 화합물, 디옥사진 화합

물 등을 들 수 있다. 이들 중, 내광성이 우수하고, 게다가 2색비가 높은 점에서, 아조 화합물 및 안트라퀴논 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 아조 화합물이 특히 바람직하다. 또한, 색소는, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합해도 좋다.

[0048] 색소의 배합 비율(2종 이상 배합되는 경우에는, 그의 합계량)은, 액정 조성물 중의 고형분의 합계 질량에 대하여, 0.05~5질량%로 하는 것이 바람직하고, 0.1~3질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0049] 액정 조성물은, 액정 및 중합성 화합물, 그리고 필요에 따라서 첨가되는 그 외의 성분이 혼합됨으로써 조제된다. 이들 성분을 혼합하는 처리는, 상온에서 행해도 좋고, 승온하면서 행해도 좋다. 또한, 적당한 유기 용매에 각 성분을 용해하고, 그 후, 예를 들면 증류 조작에 의해 용매를 제거하는 것도 가능하다.

[0050] <액정 배향제>

[0051] 다음으로, 액정 배향막(14, 15)을 형성하기 위해 이용하는 액정 배향제에 대해서 설명한다. 당해 액정 배향제는, 중합체 성분으로서 폴리(메타)아크릴레이트를 함유한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「폴리(메타)아크릴레이트」는, 폴리(아크릴레이트) 및 폴리메타크릴레이트를 포함하는 의미이다.

[0052] (폴리(메타)아크릴레이트)

[0053] 폴리(메타)아크릴레이트는, 예를 들면, (메타)아크릴로일기를 갖는 단량체(이하, 「(메타)아크릴계 단량체」라고도 함)를 중합 개시제의 존재하에서 반응시키는 방법을 들 수 있다. 액정 배향제의 조제에 사용하는 폴리(메타)아크릴레이트는, 중합에 사용하는 단량체의 전체량에 대한 (메타)아크릴계 단량체의 사용 비율이, 바람직하게는 20질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 30질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 50질량% 이상이다.

[0054] 중합에 사용하는 (메타)아크릴계 단량체는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, (메타)아크릴산, α -에틸아크릴산, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 비닐벤조산 등의 불포화 카본산; (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 알릴, (메타)아크릴산 사이클로헥실, (메타)아크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일, (메타)아크릴산 디사이클로펜타닐, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산-2-에틸헥실, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산 트리메톡시실릴프로필, (메타)아크릴산 2,2,2-트리플루오로에틸, (메타)아크릴산 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필, (메타)아크릴산 메톡시에틸, (메타)아크릴산-N,N-디메틸아미노에틸, (메타)아크릴산 메톡시폴리에틸렌글리콜, (메타)아크릴산 테트라하이드로프로푸릴, (메타)아크릴산 2-하이드록시에틸, (메타)아크릴산 글리시딜, (메타)아크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸, (메타)아크릴산 3,4-에폭시부틸, 아크릴산 4-하이드록시부틸글리시디에테르 등의 불포화 카본산에스테르: 무수 말레인산, 무수 이타콘산, 시스-1,2,3,4-테트라하이드로프탈산 무수물 등의 불포화 다가 카본산 무수물, 등을 들 수 있다. 또한, (메타)아크릴계 단량체는, 이들 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0055] 중합에 사용하는 (메타)아크릴계 단량체는, 얻어지는 액정 소자(10)의 액정 배향성 및 전기 특성, 그리고 기재에 대한 액정 배향막의 접착성을 양호하게 하는 관점에서, 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴계 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴계 단량체의 비율은, 중합에 사용하는 단량체의 전체량에 대하여, 1질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 또한, 중합시에 있어서는, (메타)아크릴계 단량체 이외의 다른 단량체를 사용해도 좋다. 다른 단량체로서는, 예를 들면 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 등의 공액 디엔 화합물; 스티렌, 메틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 방향족 비닐 화합물; 말레이미드기 함유 화합물 등을 들 수 있다. 다른 단량체의 비율은, 폴리(메타)아크릴레이트의 합성에 사용하는 단량체의 전체량에 대하여, 80질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 70질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0057] 액정 배향제 중에 함유되는 폴리(메타)아크릴레이트는, 이하에 나타내는 (a)~(e)로 이루어지는 군에 포함되는 측쇄 구조(이하, 「특정 측쇄 구조」라고도 함)를 갖고 있지 않는 것이 바람직하다.

[0058] (a) 탄소수 8~22의 알킬기

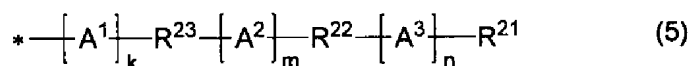
[0059] (b) 탄소수 6~18의 불소 함유 알킬기

[0060] (c) 벤젠환, 사이클로헥산환 및 복소환 중 어느 것의 환과, 탄소수 1~20의 알킬기 또는 불소 함유 알킬기가 결합한 기

[0061] (d) 벤젠환, 사이클로헥산환 및 복소환으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 환을 함께 2개 이상 갖는 기

[0062] (e) 스테로이드 골격을 갖는 탄소수 17~51의 기

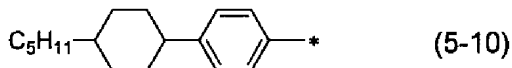
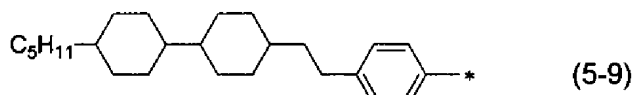
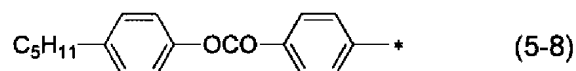
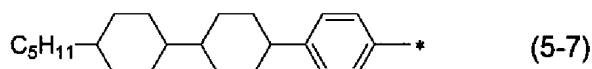
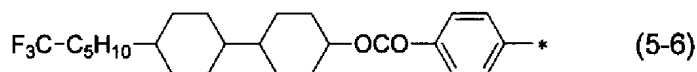
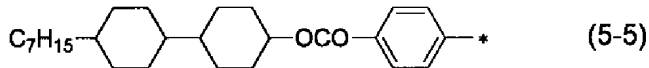
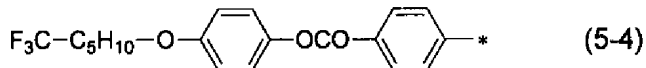
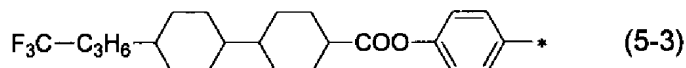
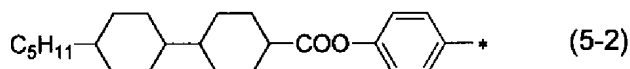
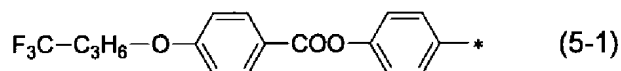
[0063] 특정 측쇄 구조의 구체예로서는, (a)의 알킬기로서, 예를 들면 n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기 등을; (b)의 불소 함유 알킬기로서, 예를 들면 상기 (a)의 알킬기 중 적어도 1개의 수소 원자를 불소 원자로 치환한 기 등을; (c)의 기 및 (d)의 기로서, 예를 들면 하기식 (5)로 나타나는 기 등을; (e)의 기로서, 예를 들면 콜레스타닐기, 콜레스테릴기, 라노스타닐기 등을, 각각 들 수 있다.



[0064]

[0065] (식 (5) 중, $A^1 \sim A^3$ 은, 각각 독립적으로, 페닐렌기 또는 사이클로헥실렌기이고, 환 부분에 치환기를 갖고 있어도 좋다. R^{21} 은, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 불소 함유 알킬기, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 불소 함유 알콕시기, 또는 불소 원자이고, R^{22} 및 R^{23} 은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -COO-, -OCO- 또는 탄소수 1~3의 알칸디일기이다. k, m 및 n은, $1 \leq k+m+n \leq 4$ 를 충족하는 0 이상의 정수이다. R^{21} 이 수소 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 또는 불소 원자인 경우, $k+m+n \geq 2$ 를 충족한다. 「*」는 결합손을 나타낸다.)

[0066] 상기식 (5)로 나타나는 기의 구체예로서는, 예를 들면 하기식 (5-1)~식 (5-10)의 각각으로 나타나는 기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. $A^1 \sim A^3$ 이 환 부분에 갖고 있어도 좋은 치환기로서는, 예를 들면 불소 원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 알콕시기 등을 들 수 있다. $k+m+n$ 은, 2~4의 정수인 것이 바람직하다.



[0067]

[0068]

(식 중, 「*」는 결합손을 나타낸다.)

[0069]

(메타)아크릴계 단량체를 이용한 중합 반응은, 라디칼 중합에 의해 행하는 것이 바람직하다. 당해 중합 반응시에 있어서 사용하는 중합 개시제로서는, 예를 들면 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물; 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1'-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산 등의 유기 과산화물; 과산화수소; 이들 과산화물과 환원제로 이루어지는 레독스형 개시제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아조 화합물이 바람직하다. 중합 개시제는, 이들을 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 중합 개시제의 사용 비율은, 반응에 사용하는 단량체의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~50질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1~40질량부이다.

[0070]

(메타)아크릴계 단량체의 중합 반응은, 바람직하게는 유기 용매 중에 있어서 행해진다. 당해 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들면 알코올, 에테르, 케톤, 아마이드, 에스테르, 탄화수소 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 알코올 및 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하고, 다가가 알코올의 부분 에테르를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 그의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다. 또한, 유기 용매로서는, 이들 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0071]

(메타)아크릴계 단량체의 중합 반응시에 있어서, 반응 온도는, 30~120℃로 하는 것이 바람직하고, 60~110℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 반응 시간은, 1~36시간으로 하는 것이 바람직하고, 2~24시간으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 유기 용매의 사용량 (a)는, 반응에 사용하는 단량체의 합계량 (b)가, 반응 용액의 전체량 (a+b)에 대하여, 0.1~50질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 폴리(메타)아크릴레이트를 함유하는 반응 용액은, 그대로 액정 배향제의 조제에 제공해도 좋고, 반응 용액 중에 포함되는 폴리(메타)아크릴레이트를 단리한 후에 액정 배향제의 조제에 제공해도 좋다.

- [0072] 폴리(메타)아크릴레이트에 대해서, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)은, 형성되는 액정 배향막의 액정 배향성을 양호하게 함과 함께, 그 액정 배향성의 시간 경과적 안정성을 확보하는 관점에서, 250~500,000인 것이 바람직하고, 500~100,000인 것이 보다 바람직하고, 1,000~50,000인 것이 더욱 바람직하다.
- [0073] 액정 배향제 중의 폴리(메타)아크릴레이트의 함유 비율은, 저비점 용매를 이용한 경우의 도공성의 개선 효과를 충분히 얻음과 함께, 투명성이 충분히 높은 액정 소자(10)를 얻는 관점에서, 액정 배향제의 중합체 성분의 합계량에 대하여, 3~99질량%인 것이 바람직하다. 당해 함유 비율의 하한값에 대해서, 보다 바람직하게는 5질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 20질량%이고, 특히 바람직하게는 50질량%이다. 또한, 폴리(메타)아크릴레이트의 함유 비율의 상한값에 대해서, 폴리(메타)아크릴레이트와는 상이한 중합체에 의한 각종 특성의 개선 효과를 얻는 경우, 보다 바람직하게는 95질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 90질량% 이하이다. 또한, 폴리(메타)아크릴레이트는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0074] (그 외의 성분)
- [0075] 액정 배향막(14, 15)의 형성에 이용하는 액정 배향제는, 내후성이 높은 액정 소자(10)를 얻을 수 있는 점에서, 폴리(메타)아크릴레이트와 함께, 실란 화합물 및 폴리실록산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다. 내후성의 개선 효과가 높고, 또한 포스트베이킹 온도의 더 한층의 저온화를 도모할 수 있는 점에서, 액정 배향제는 폴리실록산을 함유하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 기재에 대한 밀착성을 보다 높게 할 수 있는 점에서, 액정 배향제는 실란 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0076] (폴리실록산)
- [0077] 폴리실록산은, 예를 들면 가수분해성의 실란 화합물을 가수분해·축합함으로써 얻을 수 있다. 실란 화합물로서는, 예를 들면, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 등의 테트라알콕시실란 화합물; 메틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란 등의 알킬기 또는 아릴기 함유 알콕시실란 화합물;
- [0078] 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 메르캅토메틸트리메톡시실란 등의 황 함유 알콕시실란 화합물;
- [0079] 글리시독시메틸트리메톡시실란, 글리시독시메틸트리메톡시실란, 2-글리시독시에틸트리메톡시실란, 2-글리시독시에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기 함유 알콕시실란 화합물;
- [0080] 3-(메타)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메타)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 비닐트리메톡시실란 등의 불포화 결합 함유 알콕시실란 화합물;
- [0081] 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, n-에톡시카보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 질소 함유 알콕시실란 화합물;
- [0082] 트리메톡시실릴프로필숙신산 무수물 등의 산 무수물기 함유 알콕시실란 화합물; 등을 들 수 있다. 가수분해성 실란 화합물은, 이들 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 「(메타)아크릴옥시」는, 「아크릴옥시」 및 「메타크릴옥시」를 포함하는 의미이다.
- [0083] 상기의 가수분해·축합 반응은, 상기와 같은 가수분해성 실란 화합물의 1종 또는 2종 이상과 물을, 바람직하게는 적당한 촉매 및 유기 용매의 존재하에서 반응시킴으로써 행한다. 반응시에 있어서, 물의 사용 비율은, 가수분해성 실란 화합물(합계량) 1몰에 대하여, 바람직하게는 1~30몰이다. 사용하는 촉매로서는, 예를 들면 산, 알칼리 금속 화합물, 유기 염기, 티탄 화합물, 지르코늄 화합물 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량은, 촉매의 종류, 온도 등의 반응 조건 등에 따라 상이하여, 적절하게 설정되어야 하지만, 예를 들면 실란 화합물의 합계량에 대하여, 바람직하게는 0.01~3배몰이다. 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들면 탄화수소, 케톤, 에스테르, 에테르, 알코올 등을 들 수 있고, 이들 중, 비수용성 또는 난수용성의 유기 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 유기 용매의 사용 비율은, 반응에 사용하는 실란 화합물의 합계 100질량부에 대하여, 바람직하게는 10~10,000질량부이다.
- [0084] 상기의 가수분해·축합 반응은, 예를 들면 유욕 등에 의해 가열하여 실시하는 것이 바람직하다. 그 때, 가열 온도는, 130℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 가열 시간은, 0.5~12시간으로 하는 것이 바람직하다. 반응 종료 후에 있어서, 반응액으로부터 분취한 유기 용매층을, 필요에 따라서 건조제로 건조한 후, 용매를 제거함으로써,

목적으로 하는 폴리실록산이 얻어진다. 또한, 폴리실록산의 합성 방법은 상기의 가수분해·축합 반응에 한정하지 않고, 예를 들면 가수분해성 실란 화합물을 옥살산 및 알코올의 존재하에서 반응시키는 방법 등에 의해 행해도 좋다.

[0085] 광 배향성기나 프리틸트각 부여기(예를 들면, 이하에 나타내는 수직 배향성기 등) 등의 기능성기를 측쇄에 갖는 폴리실록산을 액정 배향제에 함유시켜도 좋다. 이러한 기능성기를 갖는 폴리실록산은, 예를 들면, 원료의 적어도 일부에, 에폭시기 함유의 가수분해성 실란 화합물을 이용한 중합에 의해, 에폭시기를 측쇄에 갖는 폴리실록산을 합성하고, 이어서 에폭시기를 갖는 폴리실록산과, 기능성기를 갖는 카본산을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 혹은, 기능성기를 갖는 가수분해성의 실란 화합물을 모노머에 이용한 중합에 의한 방법을 채용해도 좋다.

[0086] 에폭시기 함유 폴리실록산과 카본산의 반응은, 바람직하게는 촉매 및 유기 용매의 존재하에서 행해진다. 카본산의 사용 비율은, 에폭시기 함유 폴리실록산이 갖는 에폭시기에 대하여, 바람직하게는 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 10~80몰%이다. 상기 촉매로서는, 예를 들면 유기 염기, 에폭시 화합물의 반응을 촉진하는 소위 경화 촉진제로서 공지의 화합물 등을 이용할 수 있다. 촉매의 사용 비율은, 에폭시기 함유 폴리실록산 100질량부에 대하여, 바람직하게는 100질량부 이하이다.

[0087] 사용하는 유기 용매의 바람직한 구체예로서는, 2-부탄온, 2-헥산온, 메틸이소부틸케톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온 및 아세트산 부틸 등을 들 수 있다. 유기 용매는, 고형분 농도가 5~50질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 반응에 있어서의 반응 온도는, 바람직하게는 0~200℃이고, 반응 시간은, 바람직하게는 0.1~50시간이다. 반응 종료 후에 있어서는, 반응액으로부터 분취한 유기 용매층을, 필요에 따라서 건조제로 건조한 후, 용매를 제거함으로써, 기능성기를 갖는 폴리실록산을 얻을 수 있다.

[0088] 폴리실록산은, 액정 분자를 수직 배향시키는 것이 가능한 기(이하, 「수직 배향성기」라고도 함)를 갖고 있는 것이 바람직하다. 수직 배향성기로서 구체적으로는, 예를 들면, 탄소수 8~22의 알킬기, 탄소수 6~18의 불소 함유 알킬기, 상기식 (5)로 나타나는 기 및, 스테로이드 골격을 갖는 탄소수 17~51의 기 등을 들 수 있다. 수직 배향성기를 갖는 폴리실록산을 액정 배향제에 함유시킨 경우, 얻어지는 액정 소자의 광 투과성 및 광 산란성을 한층 양호하게 할 수 있어 적합하다.

[0089] 폴리실록산에 대해서, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은, 500~1,000,000인 것이 바람직하고, 1,000~100,000인 것이 보다 바람직하고, 추가로 1,000~50,000인 것이 바람직하다.

[0090] 액정 배향제 중의 폴리실록산의 함유 비율은, 얻어지는 액정 소자(10)의 내후성을 충분히 높게 하는 관점에서, 액정 배향제 중의 중합체 성분의 합계량에 대하여, 1질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 2질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 5질량% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리실록산의 함유 비율의 상한값은, 97질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 90질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 폴리실록산은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0091] (실란 화합물)

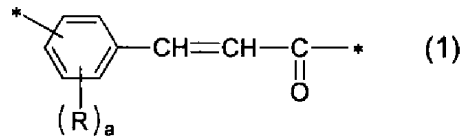
[0092] 액정 배향제 중에 함유시키는 실란 화합물은, 탄소-규소 결합을 갖는 유기 규소 화합물이고, 그의 구체예로서는, 폴리실록산의 합성에 사용하는 실란 화합물로서 예시한 가수분해성 실란 화합물 등을 들 수 있다. 당해 실란 화합물은, 알콕시실릴기($-\text{Si}(\text{OR})_r\text{R}_{3-r}$ (R은 알킬기이고, r은 1~3의 정수이다. 복수의 R은 서로 동일해도 상이해도 좋다.))를 갖는 것이 바람직하고, 에폭시기, 아미노기 및 티올기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물이 보다 바람직하고, 에폭시기 함유 알콕시실란 화합물이 특히 바람직하다.

[0093] 실란 화합물을 액정 배향제에 배합하는 경우, 그의 배합 비율은, 기재에 대한 밀착성 및 액정 소자(10)의 내후성의 개선 효과를 충분히 얻는 관점에서, 중합체의 합계 100질량부에 대하여, 0.5질량부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 1~30질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 실란 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0094] (광 배향성기를 갖는 중합체)

[0095] 액정 배향막(14, 15)의 형성에 이용하는 액정 배향제는, 광 배향성기를 갖는 중합체를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 여기에서, 「광 배향성기」란, 광 조사에 의한 광 이성화 반응이나 광 2량화 반응, 광 분해 반응, 광

프리스 전위 반응에 의해 막에 이방성을 부여하는 관능기를 의미한다. 광 배향성기의 구체예로서는, 예를 들면 아조벤젠 또는 그의 유도체를 기본 골격으로서 포함하는 아조벤젠 함유기, 신남산 또는 그의 유도체를 기본 골격으로서 포함하는 신남산 구조 함유기, 칼콘 또는 그의 유도체를 기본 골격으로서 포함하는 칼콘 함유기, 벤조페논 또는 그의 유도체를 기본 골격으로서 포함하는 벤조페논 함유기, 쿠마린 또는 그의 유도체를 기본 골격으로서 포함하는 쿠마린 함유기, 사이클로부탄 또는 그의 유도체를 기본 골격으로서 포함하는 사이클로부탄 함유 구조 등을 들 수 있다. 이들 중, 빛에 대한 감도가 높은 점에서, 신남산 구조 함유기가 바람직하고, 예를 들면, 하기식 (1)로 나타나는 부분 구조를 갖는 기 등을 들 수 있다.



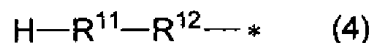
[0096]

[0097]

(식 (1) 중, R은, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 불소 함유 알킬기, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~10의 불소 함유 알콕시기, 또는 불소 원자이다. a는 0~4의 정수이다. a가 2 이상인 경우, 복수의 R은 동일해도 상이해도 좋다. 「*」는 결합손을 나타낸다.)

[0098]

상기식 (1)로 나타나는 부분 구조에 있어서, 2개의 결합손 「*」의 한쪽은, 하기식 (4)로 나타나는 기에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 얻어지는 액정 소자의 광 투과성 및 광 산란성을 높일 수 있어 적합하다.



[0099]

[0100]

(식 (4) 중, R¹¹은, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 사이클로헥실렌기 또는 비사이클로헥실렌기이고, 환 부분에, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 불소 함유 알킬기, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 탄소수 1~20의 불소 함유 알콕시기, 또는 불소 원자를 갖고 있어도 좋다. R¹²는, 식 (1) 중의 벤젠환에 결합하고 있는 경우에는, 단결합, 탄소수 1~3의 알칸디일기, 산소 원자, 황 원자, -CH=CH-, -NH-, -COO- 또는 -OCO-이고, 식 (1) 중의 카보닐기에 결합하고 있는 경우에는, 단결합, 탄소수 1~3의 알칸디일기, 산소 원자, 황 원자 또는 -NH-이다. 「*」는 결합손을 나타낸다.)

[0101]

광 배향성기는, 폴리(메타)아크릴레이트가 갖고 있어도 좋지만, 폴리(메타)아크릴레이트와는 상이한 중합체가 갖고 있어도 좋다. 광 배향성기를 갖는 중합체의 주골격으로서, 예를 들면, 폴리암산, 폴리암산 에스테르, 폴리아미드, 폴리실록산, 폴리아미드 등을 들 수 있다. 액정 소자(10)의 신뢰성 및 내후성을 확보하는 관점에서, 광 배향성기를 갖는 폴리실록산을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0102]

광 배향성기를 갖는 중합체를 합성하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 중합체의 주골격에 따라서 적절하게 선택하면 좋다. 구체예로서는, (1) 광 배향성기를 갖는 모노머를 이용하여 중합하는 방법, (2) 제1 관능기(예를 들면 에폭시기 등)를 측쇄에 갖는 중합체를 합성하고, 이어서 제1 관능기와 반응할 수 있는 제2 관능기(예를 들면 카복실기 등) 및 광 배향성기를 갖는 반응성 화합물과, 제1 관능기를 갖는 중합체를 반응시키는 방법, 등을 들 수 있다. 광 배향성기를 갖는 중합체가 폴리실록산인 경우, 측쇄로의 도입 효율이 높은 점에서, (2)의 방법에 의하는 것이 바람직하다.

[0103]

액정 배향제가, 광 배향성기를 갖는 중합체와, 광 배향성기를 갖지 않는 중합체를 함유하는 경우, 광 배향성기를 갖는 중합체의 함유 비율은, 액정 배향제를 이용하여 형성한 도막에 대하여 방사선 조사에 의해 충분한 배향능을 부여하는 관점에서, 액정 배향제 중의 중합체 성분의 함계량에 대하여, 1질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5~99질량%로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0104]

액정 배향제에 함유되는 중합체 성분은, 전술한 폴리(메타)아크릴레이트 및 폴리실록산에 한정되지 않고, 그 외의 중합체를 포함하고 있어도 좋다. 그 외의 중합체로서는, 예를 들면, 폴리암산, 폴리아미드, 폴리암산 에스테르, 폴리아미드, 폴리에스테르, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, 폴리(스티렌페닐말레이미드) 유도체 등을 들 수 있다. 그 외의 중합체로서는, 이들 중, 폴리암산 및 폴리암산 에스테르로 이루어지는

군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 폴리암산이 보다 바람직하다.

[0105] 상기 그 외의 중합체의 배합 비율은, 액정 배향제 중의 중합체 성분의 함계량에 대하여, 20질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 10질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 5질량% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 그 외의 중합체는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.

[0106] (가교제)

[0107] 액정 배향제는, 그 외의 성분으로서, 가교성기를 갖는 화합물(이하, 가교제라고도 함)을 함유하는 것이 바람직하다. 가교성기는, 빛이나 열에 의해 동일 또는 상이한 분자 간에 공유 결합을 형성 가능한 기이고, 예를 들면 (메타)아크릴로 일기, 비닐기를 갖는 기(알케닐기, 비닐페닐기 등), 에티닐기, 에폭시기(옥시라닐기, 옥세타닐기), 카복실기, (보호)이소시아네이트기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응성이 높은 점에서, (메타)아크릴로일기가 특히 바람직하다. 또한, 「(메타)아크릴로」는, 아크릴로 및 메타크릴로를 포함하는 의미이다. 가교제가 갖는 가교성기의 수는, 1개라도 좋고, 복수개라도 좋다. 액정 소자의 신뢰성을 충분히 높게 하는 점에서, 바람직하게는 2개 이상이고, 2~6개가 보다 바람직하다.

[0108] 가교제의 구체예로서는, 예를 들면, 프탈산 디알릴 등의 알릴기 함유 화합물;

[0109] 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판(메타)아크릴레이트, 에폭시화 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜트리(메타)아크릴레이트, 폴리에테르(메타)아크릴레이트, 에폭시화 비스페놀 A 디(메타)아크릴레이트, 트리아이클로데칸디메탄올디(메타)아크릴레이트, 2-메틸-1,8-옥탄디올디(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴계 화합물;

[0110] 말레인산, 이타콘산, 트리멜리트산, 테트라카본산, 시스-1,2,3,4-테트라하이드로프탈산, 에틸렌글리콜비스트리메이트, 프로필렌글리콜비스트리메이트, 4,4'-옥시디프탈산, 트리멜리트산 무수물 등의 카본산;

[0111] 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜- α -자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)사이클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N-디글리시딜-벤질아민, N,N-디글리시딜-아미노메틸사이클로헥산, N,N-디글리시딜-사이클로헥실아민 등의 에폭시 화합물;

[0112] 톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 디페닐메틸렌다이소시아네이트 등의 다가 이소시아네이트를 보호기로 보호한 (보호)이소시아네이트 화합물, 등을 들 수 있다. 가교제로서는, 이들 중에서도, 다관능 (메타)아크릴레이트 화합물이 바람직하다.

[0113] 가교제의 배합 비율은, 액정 배향성 및 전기 특성의 개선 효과를 충분히 얻는 관점에서, 액정 배향제의 조제에 사용하는 중합체 성분 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.5질량부 이상, 보다 바람직하게는 1~40질량부, 더욱 바람직하게는 5~30질량부이다. 또한, 가교제는, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0114] (산화 방지제)

[0115] 액정 배향제는, 그 외의 성분으로서, 산화 방지제(중합 금지제라고도 함)를 함유하는 것이 바람직하다. 산화 방지제는, 자외선이나 열 등의 에너지가 계기가 되어 발생한 라디칼이나 과산화물을 무효화하여, 중합을 지연 또는 금지하는 기능을 갖는다. 이러한 산화 방지제를 배향막 중에 함유시킴으로써, 배향막 표면 근방에 존재하는 액정 조성물 중의 중합성 화합물의 중합 반응을 억제하여, 액정의 배향성의 저하를 억제하는 효과를 얻을 수 있는 점에서 바람직하다. 산화 방지제의 구체예로서는, 예를 들면, 아민 구조(바람직하게는, 힌더드아민 구조)를 갖는 화합물, 페놀 구조(바람직하게는, 힌더드페놀 구조)를 갖는 화합물, 알킬포스페이트 구조를 갖는 화합물(인계 산화 방지제), 티오에테르 구조를 갖는 화합물(황계 산화 방지제) 및, 이들의 혼합물(블렌드계 산화 방지제) 등을 들 수 있다.

[0116] 산화 방지제의 바람직한 예로서는, 아민 구조를 갖는 화합물로서, 예를 들면 아데카스타브 LA-52, LA-57, LA-63, LA-68, LA-72, LA-77, LA-81, LA-82, LA-87, LA-402, LA-502(이상, ADEKA 제조), CHIMASSORB 119,

CHIMASSORB 2020, CHIMASSORB 944, TINUVIN 622, TINUVIN 123, TINUVIN 144, TINUVIN 765, TINUVIN 770, TINUVIN 111, TINUVIN 783, TINUVIN 791(이상, BASF제팬 제조) 등을;

- [0117] 페놀 구조를 갖는 화합물로서, 예를 들면 아테카스타브 AO-20, 동(同)AO-30, 동AO-40, 동AO-50, 동AO-60, 동AO-80, 동AO-330(이상, ADEKA 제조), IRGANOX 1010, IRGANOX 1035, IRGAOX 1076, IRGANOX 1098, IRGANOX 1135, IRGANOX 1330, IRGANOX 1726, IRGANOX 1425, IRGANOX 1520, IRGANOX 245, IRGANOX 259, IRGANOX 3114, IRGANOX 3790, IRGANOX 5057, IRGANOX 565, IRGAMOD 295(이상, BASF제팬 제조) 등을;
- [0118] 인계 산화 방지제로서, 예를 들면 아테카스타브 PEP-4 C, 동PEP-8, 동PEP-36, HP-10, 2112(이상, ADEKA 제조), GSY-P 101(이상, 사카이카가쿠코교 제조), IRGAFOS 168, IRGAFOS 12, IRGAFOS 126, IRGAFOS 38, IRGAFOS P-EPQ(이상, BASF제팬 제조) 등을;
- [0119] 황계 산화 방지제로서, 예를 들면 아테카스타브 AO-412, 동AO-503(이상, ADEKA 제조), IRGANOX PS 800, IRGANOX PS 802(이상, BASF제팬 제조) 등을;
- [0120] 블렌드계 산화 방지제로서, 예를 들면 아테카스타브 A-611, 동A-612, 동A-613, 동AO-37, 동AO-15, 동AO-18, 328(이상, ADEKA 제조), TINUVIN 111, TINUVIN 783, TINUVIN 791(이상, BASF제팬 제조) 등을, 각각 들 수 있다. 산화 방지제는, 이들 중 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0121] 액정 배향제 중에 있어서의 산화 방지제의 함유 비율은, 액정 배향제의 조제에 사용하는 중합체 성분 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~15질량부이고, 보다 바람직하게는 0.01~10질량부이고, 특히 바람직하게는 0.1~10질량부이다.
- [0122] 액정 배향제에 함유되는 그 외의 성분으로서는, 예를 들면, 금속 킬레이트 화합물, 경화 촉진제, 계면 활성제, 충전제, 분산제, 광 증감제 등을 들 수 있다. 이들 그 외의 성분의 배합 비율은, 본 개시의 효과를 해치지 않는 범위에서, 각 화합물에 따라서 적절하게 선택할 수 있다.
- [0123] (용매)
- [0124] 액정 배향제는, 중합체 성분 및 필요에 따라서 사용되는 그 외의 성분이, 바람직하게는 적당한 용매 중에 용해되어 이루어지는 액상의 조성물로서 조제된다.
- [0125] 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 1,2-디메틸-2-이미다졸리딘, γ-부티로락톤, γ-부티로락탐, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 락트산 부틸, 아세트산 부틸, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 에틸렌글리콜-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜-i-프로필에테르, 에틸렌글리콜-n-부틸에테르(부틸셀로솔브), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디이소부틸케톤, 이소아밀프로피오네이트, 이소아밀이소부티레이트, 디이소펜틸에테르, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0126] 액정 배향제의 조제에 사용하는 유기 용매는, 포스트베이킹 온도를 낮게 한 경우(예를 들면, 160℃ 이하로 한 경우)에도 양호한 소자 특성을 나타내는 액정 배향막을 얻기 위해, 이들 중, 1기압에 있어서의 비점이 160℃ 이하인 화합물을, 용매의 함계량에 대하여 40질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 50질량% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0127] 액정 배향제에 있어서의 고형분 농도(액정 배향제의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에 차지하는 비율)는, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절하게 선택되지만, 바람직하게는 1~10질량%의 범위이다. 고형분 농도가 1질량% 미만인 경우에는, 도막의 막두께가 과소해져 양호한 액정 배향막을 얻기 어려워진다. 한편, 고형분 농도가 10질량%를 초과하는 경우에는, 도막의 막두께가 과대해져 양호한 액정 배향막을 얻기 어렵고, 또한, 액정 배향제의 점성이 증대하여 도포성이 저하하는 경향이 있다.
- [0128] <액정 소자의 제조 방법>
- [0129] 다음으로, 액정 소자(10)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 액정 소자(10)는, 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)의 각각의 전극 배치면에 액정 배향제를 도포하여 액정 배향막(14, 15)을 형성하는 공정 A와, 액정 배향막(14, 1

5)을 갖는 한 쌍의 기재를, 액정 조성물의 층을 개재하여 서로의 전극 배치면이 대향하도록 배치하여 액정 셀을 구축하는 공정 B와, 액정 셀의 구축 후에 중합성 화합물을 경화시키는 공정 C를 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0130] (공정 A)

[0131] 액정 배향제의 도포는, 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)의 각각의 전극 배치면상에, 예를 들면 오프셋 인쇄법, 스퀀 코팅법, 롤 코터법, 잉크젯 인쇄법, 바 코터법, 플렉소 인쇄법 등의 공지의 도포 방법에 의해 행한다. 액정 배향제를 도포한 후에는, 도포한 액정 배향제의 액 흐름 방지 등의 목적으로, 바람직하게는 예비 가열(프리베이킹)이 실시된다. 프리베이킹 온도는, 기재의 종류에 따라서 설정되지만, 140℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 120℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 100℃ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 프리베이킹 온도의 하한 값에 대해서는, 30℃ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 40℃ 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 프리베이킹 시간은, 바람직하게는 0.25~10분이다.

[0132] 그 후, 용매를 완전하게 제거하고, 필요에 따라서 가교 반응을 촉진시키는 것을 목적으로 하여 소성(포스트베이킹) 공정이 실시되는 것이 바람직하다. 이때의 소성 온도(포스트베이킹 온도)는, 고분자 재료로 이루어지는 기재를 이용하는 경우, 160℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 150℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 110℃ 이하로 하는 것이 특히 바람직하다. 액정 배향제의 중합체 성분의 적어도 일부를 폴리(메타)아크릴레이트로 함으로써 저비점 용매로의 용해성을 개선할 수 있고, 이에 따라, 포스트베이킹 온도를 낮게 한 경우에도, 균질한 배향막을 얻을 수 있어, 액정 소자(10)의 액정 배향성 및 전압 보전율을 확보하는 것이 가능해진다. 포스트베이킹 시간은, 바람직하게는 5~200분이고, 보다 바람직하게는 10~120분이다.

[0133] (광 배향 처리)

[0134] 액정 배향제를 이용하여 형성한 도막에 대해서는, 러빙 처리나 광 배향 처리등을 행함으로써 액정 배향능을 부여하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태에서는, 광 조사함으로써 액정 배향능을 부여하는 광 배향 처리를 행한다.

[0135] 광 배향 처리에 있어서, 도막에 대한 광 조사는, 예를 들면 150~800nm의 파장의 빛을 포함하는 자외선 및 가시광선 등의 방사선을 이용할 수 있다. 방사선은 편광이라도 비편광이라도 좋고, 또는 이들을 조합하여 조사해도 좋다. 노광 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 직선 편광을 기재면에 수직인 방향 또는 경사 방향으로부터 조사하는 방법, 비편광을 경사 방향으로부터 조사하는 방법 등을 들 수 있다.

[0136] 사용하는 광원으로서, 예를 들면 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 중수소 램프, 메탈할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 제논 램프, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다. 바람직한 파장 영역의 자외선은, 광원을, 예를 들면 필터, 회절 격자 등과 병용하는 수단 등에 의해 얻을 수 있다. 방사선의 조사량은, 바람직하게는 10~50,000J/m²이고, 보다 바람직하게는 20~10,000J/m²이다. 광 배향 처리를 위한 광 조사는, 포스트베이킹 공정 후의 도막에 대하여 조사하는 방법, 프리베이킹 공정 후로서 포스트베이킹 공정 전의 도막에 대하여 조사하는 방법, 프리베이킹 공정 및 포스트베이킹 공정 중 적어도 어느 한쪽에 있어서, 가열 중에 도막에 대하여 조사하는 방법 등에 의해 행할 수 있다.

[0137] (공정 B)

[0138] 공정 B에서는, 액정 배향막을 갖는 기재를 2매 준비하고, 액정 배향막이 상대되도록 대향 배치한 2매의 기재 간에, 액정 및 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물의 층을 배치하여 액정 셀을 제조한다. 구체적으로는, 제1 기재(11) 및 제2 기재(12)의 주변부를 시일제에 의해 접합하고, 기재 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정 조성물을 주입 충전한 후, 주입공을 봉지하는 방법; 한쪽의 기재의 액정 배향막측의 주변부에 시일제를 도포하고, 추가로 액정 배향막면상의 소정의 수 개소에 액정 조성물을 적하한 후, 액정 배향막이 대향하도록 다른 한쪽의 기재를 접합함과 함께 액정을 기재의 전체면에 펼치고, 그 후 시일제를 경화하는 방법(ODF 방식) 등을 들 수 있다. 시일제로서는, 예를 들면 경화제 및 스페이서로서의 산화 알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 등을 이용할 수 있다.

[0139] (공정 C)

[0140] 공정 C에서는, 가열 및 광 조사로부터 선택되는 1종 이상의 처리를 실시함으로써, 액정 조성물을 경화시키는 처리를 행한다. 경화 반응시의 가열 온도는, 사용하는 중합성 화합물 및 액정의 종류에 따라 적절하게 선택되지만, 예를 들면 40~80℃의 범위의 온도에서 가열한다. 가열 시간은, 바람직하게는 0.5~5분이다. 광 조사에

의해 경화시키는 경우, 조사광으로서, 200~500nm의 범위의 파장을 갖는 비편광의 자외선을 바람직하게 사용할 수 있다. 빛의 조사량으로서, 50~10,000mJ/cm²로 하는 것이 바람직하고, 100~5,000mJ/cm²로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0141] 액정 소자(10)는 여러 가지의 용도에 적용 가능하고, 예를 들면, 건물의 창이나, 실내외의 칸막이(파티션), 쇼윈도우, 차량(자동차, 항공기, 선박, 철도 등)의 창, 실내외의 각종 광고, 안내 표지, 가전 기기, 휴대 전화, 스마트 폰, 각종 모니터, 시계, 휴대형 게임, 퍼스널컴퓨터, 안경, 선글래스, 의료기기, 가구 등의 각종 조광 소자로서 유효하게 사용할 수 있다. 액정 소자(10)는, 소자의 두께나 경도, 형상, 용도 등에 따라서, 그대로 사용해도 좋고, 유리나 투명 수지 등에 접착하여 사용해도 좋다.

[0142] (액정 장치)

[0143] 본 개시의 표시 장치는, 전술한 액정 소자와, 비표시 상태에서 투명해지는 투명 디스플레이를 구비한다. 구체적으로는, 도 3에 나타내는 바와 같이, 표시 장치(20)은, 투명 디스플레이(30)의 배면에 액정 소자(10)가 배치된 구조로 되어 있고, 액정 소자(10)가 조광 소자로서 기능함으로써, 투명 디스플레이(30)의 표시의 시인성이 변화하는 것으로 되어 있다.

[0144] 투명 디스플레이(30)는, 예를 들면 유기 일렉트로 루미네선스 소자(유기 EL 소자)이고, 한 쌍의 유리 기판과, 투명 전극 재료로 형성된 양극 전극 및 음극 전극과, 양극 전극과 음극 전극의 사이에 형성된 정공 수송층 및 발광층을 구비하고 있다. 투명 디스플레이(30)는, 전압 무인가의 비표시 상태에서는 전체면이 투명하고, 전압 인가됨으로써, 전압 인가된 화소가 발광하여, 문자나 화상 등이 표시된다.

[0145] 도 3의 표시 장치(20)에 있어서, 액정 소자(10) 및 투명 디스플레이(30)가 전압 무인가인 상태에서는, 표시 장치(20)의 전체면이 투명해진다. 그 때문에, 예를 들면 표시 장치(20)가 쇼윈도우의 전면 유리나 후면 유리로서 적용된 경우, 진열장에 진열된 상품이나, 점 내의 모습을 옥외로부터 시인하는 것이 가능해진다. 또한, 액정 소자(10)를 전압 무인가로 한 상태 그대로, 투명 디스플레이(30)에 전압이 인가됨으로써, 투명 디스플레이(30)에 표시된 문자나 화상 등은 유리에 떠오른 상태로 표시되게 된다.

[0146] 한편, 액정 소자(10)에 전압이 인가된 상태에서는, 투명 디스플레이(30)의 배면이 차광된다. 이 경우, 표시 장치(20)에 표시된 문자나 화상 등과, 표시 장치(20)의 배후의 물체가 겹치지 않도록 할 수 있어, 투명 디스플레이(30)의 표시가 보기 쉬워진다. 또한, 장식성을 높일 수도 있다. 혹은, 표시 장치(20)의 전면이나 배면의 밝기에 따라서, 액정 소자(10)의 인가 전압을 제어함으로써, 표시 장치(20)의 전면으로부터 배면으로의 빛의 투과 정도를 가변으로 하는 구성으로 해도 좋다.

[0147] 또한, 도 3의 표시 장치(20)에 있어서, 투명 디스플레이(30)의 일부의 영역에만 액정 소자(10)를 배치하는 구성으로 해도 좋다. 혹은, 투명 디스플레이(30)의 표시 영역을 복수로 분할하고, 표시 영역마다 조광 소자를 배치함으로써, 표시 영역마다 투과율을 변경 가능한 구성으로 해도 좋다.

[0148] 상기 실시 형태에서는, 액정 배향막(14, 15)을 광 배향막으로 했지만, 광 배향 처리를 실시하지 않는 것으로 해도 좋다. 이 경우에도, 액정 소자(10)의 기재로서 고분자 재료로 이루어지는 기재를 이용한 경우에 있어서, 액정 배향막이 균질이고, 액정 배향막의 투명성이 높고, 광 투과 특성과 광 산란 특성이 양호하고, 조광 기능을 실현하는 데에 있어서 충분한 전기 특성을 나타내고, 또한 내후성이 우수한 액정 소자를 얻을 수 있다.

[0149] 실시예

[0150] 이하, 본 개시의 내용을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 개시의 내용은, 이들 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0151] 이하의 예에 있어서, 중합체의 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn) 및 에폭시 당량, 그리고 중합체 용액의 용액 점도는 이하의 방법에 의해 측정했다. 이하의 실시예에서 이용한 원료 화합물 및 중합체의 필요량은, 하기의 합성예에 나타내는 합성 스케일에서의 합성을 필요에 따라서 반복함으로써 확보했다.

[0152] [중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)]

[0153] Mw 및 Mn은, 이하의 조건에 있어서의 GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산값이다.

[0154] 칼럼: 도소(주) 제조, TSKgelGRCXLII

[0155] 용매: 테트라하이드로푸란

[0156] 온도: 40℃

[0157] 압력: 68kgf/cm²

[0158] [에폭시 당량]

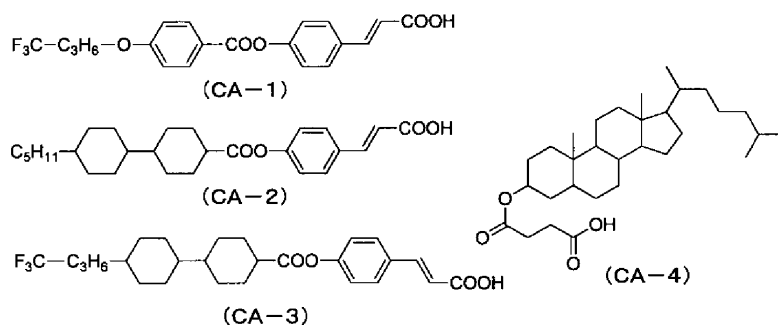
[0159] 에폭시 당량은, JIS C 2105에 기재된 염산-메틸에틸케톤법에 의해 측정했다.

[0160] [중합체 용액의 용액 점도]

[0161] 중합체 용액의 용액 점도(mPa·s)는, E형 회전 점도계를 이용하여 25℃에서 측정했다.

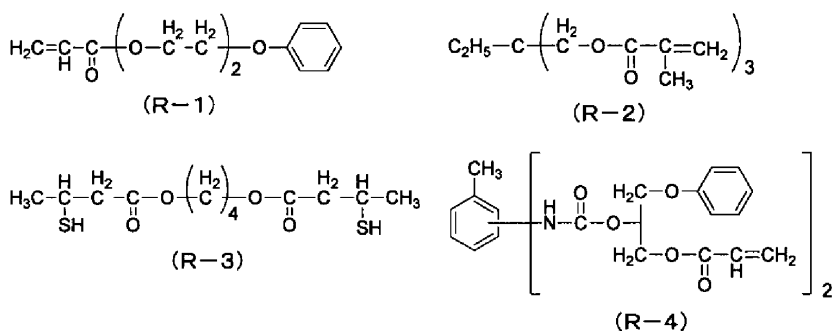
[0162] 이하의 예에서 사용한 화합물의 약칭과 구조식의 관계는 이하와 같다. 또한, 이하에서는 편의상, 「식 (X)로 나타나는 화합물」을 간단히 「화합물 (X)」라고 나타낸다.

[0163] (카본산)



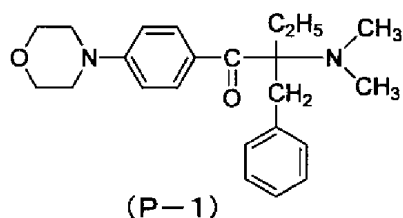
[0164]

[0165] (중합성 화합물)



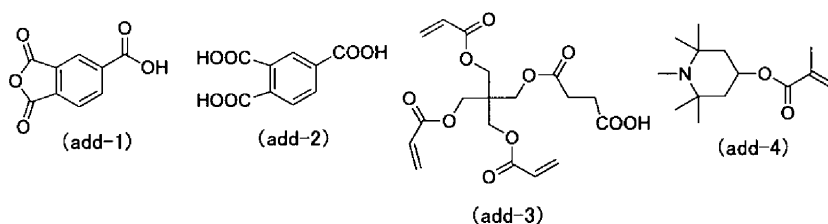
[0166]

[0167] (광 개시제)



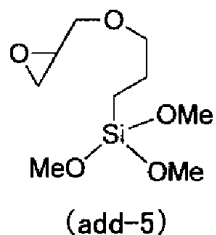
[0168]

[0169] (가교제)



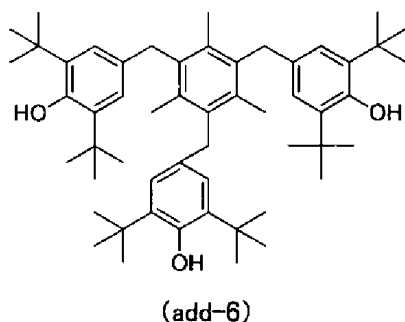
[0170]

[0171] (실란 화합물)



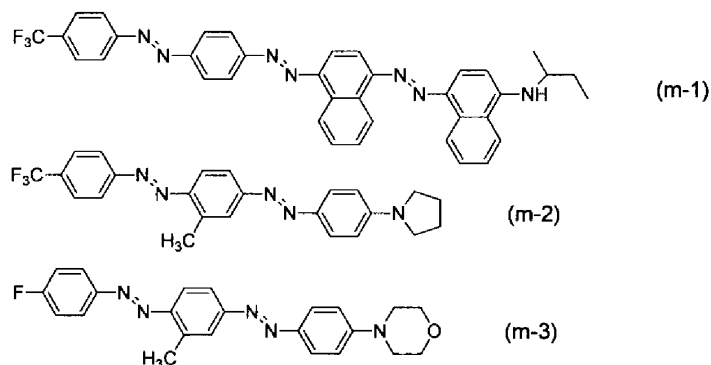
[0172]

[0173] (산화 방지제)



[0174]

[0175] (2색성 색소)



[0176]

[0177] <폴리(메타)아크릴레이트의 합성>

[0178] [합성예 1]

[0179] 냉각관과 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.2질량부 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 200질량부를 투입했다. 계속해서, 메타크릴산 글리시딜 80질량부 및 스티렌 20질량부를 투입하고, 질소 치환한 후, 천천히 교반을 시작했다. 용액 온도를 95℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지(保持)하여, 중합체 (Pac-1)을 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 또한, 중합체 용액의 고형분 농도의 측정 결과로

부터 산출된 반응 종료 후의 모노머 소비율(消費率)은 99%였다.

[합성예 2]

냉각관과 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.2질량부 및 프로필렌글리콜모노메틸테르아세테이트 200질량부를 투입했다. 계속해서, 메타크릴산 글리시딜 50질량부 및 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일=메타크릴레이트 50질량부를 투입하고, 질소 치환한 후, 천천히 교반을 시작했다. 용액 온도를 95℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여, 중합체 (Pac-2)를 포함하는 중합체 용액을 얻었다. 또한, 중합체 용액의 고형분 농도의 측정 결과로부터 산출된 반응 종료 후의 모노머 소비율은 99%였다.

<에폭시기를 갖는 폴리실록산의 합성>

[합성예 3]

교반기, 온도계, 적하 깔때기 및 환류 냉각관을 구비한 반응 용기에, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란(ECETS) 100.0g, 메틸이소부틸케톤 500g 및 트리에틸아민 10.0g을 투입하고, 실온에서 혼합했다. 이어서, 탈이온수 100g을 적하 깔때기로부터 30분에 걸쳐 적하한 후, 환류하에서 혼합하면서, 80℃에서 6시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 유기층을 취출하여, 0.2질량% 질산 암모늄 수용액에 의해 세정 후의 물이 중성이 될 때까지 세정한 후, 감압하에서 용매 및 물을 증류제거함으로써, 에폭시기를 갖는 폴리실록산을 점조한 투명 액체로서 얻었다. 이 에폭시기를 갖는 폴리실록산에 대해서, ¹H-NMR 분석을 행한 결과, 화학 시프트(δ)=3.2ppm 부근에 에폭시기에 기초하는 피크가 얻어지고, 반응 중에 에폭시기의 부반응이 일어나고 있지 않은 것이 확인되었다. 합성예 3에서 얻어진 에폭시기를 갖는 폴리실록산 (SEp-1)의 중량 평균 분자량(Mw)은 Mw=2,200이고, 에폭시 당량은 186g/몰이었다.

<기능성기를 갖는 폴리실록산의 합성>

[합성예 4]

100mL의 3구 플라스크에, 합성예 3에서 얻은 에폭시기를 갖는 폴리실록산 (SEp-1) 18.4g, 메틸이소부틸케톤 70.8g, 신남산 유도체로서의 카본산 (CA-1) 3.45g(폴리오르가노실록산 (SEp-1)이 갖는 에폭시기 100몰부에 대하여 15몰부), 신남산 유도체로서의 카본산 (CA-2) 6.21g(폴리실록산 (SEp-1)이 갖는 에폭시기 100몰부에 대하여 25몰부) 및 테트라부틸암모늄브로마이드 1.03g을 투입하고, 80℃에서 12시간 교반했다. 반응 종료 후, 디에틸렌글리콜디에틸테르 40g 및 사이클로헥산 60g을 추가하고, 이 용액을 6회분액 세정에 의해 물 세정한 후, 디에틸렌글리콜디에틸테르를 추가로 100g 추가하고, 고형분 농도 10질량%가 되도록 용매를 증류 제거했다. 이에 따라, 기능성기를 갖는 폴리실록산인 중합체 (S-1)을 함유하는 고형분 농도 10질량%의 디에틸렌글리콜디에틸테르 용액을 얻었다. 중합체 (S-1)의 중량 평균 분자량 (Mw)은 17,000이었다.

[합성예 5 및 합성예 6]

반응에 이용하는 카본산의 종류 및 양을 하기표 1에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외는, 합성예 4와 동일하게 합성하여, 기능성기를 갖는 폴리실록산으로서 중합체 (S-2), (S-3)을 얻었다. 또한, 표 1 중의 숫자는, 폴리실록산 (SEp-1)이 갖는 에폭시기 100몰부에 대한 몰부수를 나타낸다.

표 1

카본산 종류	중합체		
	합성예 4 S-1	합성예 5 S-2	합성예 6 S-3
CA-1	15	-	-
CA-2	25	15	-
CA-3	-	15	-
CA-4	-	-	15

<폴리아민산의 합성>

- [0192] [합성에 7]
- [0193] 테트라카본산 2무수물로서 2,3,5-트리카복시사이클로펜틸아세트산 2무수물 121.35g(합성에 사용한 디아민의 전 체량 100몰부에 대하여 90몰부), 그리고 디아민 화합물로서 3,5-디아미노벤조산 콜레스타닐을 94.34g(동 30몰부) 및 4,4'-디아미노디페닐에테르 84.3g(동 70몰부)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 1200g에 용해하고, 30℃에 서 6시간 반응을 행했다. 이어서, 반응 혼합물을 대과잉의 메탄올 중에 붓고, 반응 생성물을 침전시켰다. 회 수한 침전물을 메탄올로 세정한 후, 감압하 40℃에 있어서 15시간 건조함으로써, 폴리암산(이하, 중합체 (PAA-1)이라고 함)을 290g 얻었다. 얻어진 중합체 (PAA-1)을 NMP로 20질량%가 되도록 조제하고, 이 용액의 점도를 측정 한 결과 1310mPa·s였다. 또한, 이 중합체 용액을 20℃에 있어서 3일간 정치한 결과, 겔화하는 일은 없고, 보존 안정성은 양호했다.
- [0194] <폴리이미드의 합성>
- [0195] [합성에 8]
- [0196] 테트라카본산 2무수물로서 2,4,6,8-테트라카복시바이사이클로[3.3.0]옥탄-2:4,6:8-2무수물 3.19g(12.8mmol), 그리고 디아민 화합물로서 1,3-디아미노-4-[4-(트랜스-4-n-헵틸사이클로헥실)페녹시메틸]벤젠 4.59g(11.6mmol) 및 3,5-디아미노벤조산 2.16g(14.2mmol)을 NMP 24.9g에 용해하고, 80℃에서 5시간 반응을 행한 후, 테트라카본 산 2무수물로서 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물 2.50g(12.8mmol) 및, NMP 12.4g을 더하고, 40℃에 서 8시간 반응을 행하여, 중합체 농도가 25질량%인 폴리암산 용액을 얻었다. 얻어진 폴리암산 용액 30.0g에 NMP를 더하여 6질량%로 희석한 후, 무수 아세트산 3.95g 및 피리딘 2.40g을 더하고, 50℃에서 2시간 반응시켰 다. 이어서, 반응 혼합물을 대과잉의 메탄올 중에 붓고, 반응 생성물을 침전시켰다. 회수한 침전물을 메탄올 로 세정한 후, 감압하 100℃에서 건조함으로써, 폴리이미드(이하, 중합체 (PI-1)이라고 함)를 얻었다. 얻어진 폴리이미드의 이미드화율은 55%이고, 중량 평균 분자량은 48,000이었다.
- [0197] <액정 조성물의 조제>
- [0198] 1. 액정 조성물 I의 조제
- [0199] 액정(MLC-6608, 머크사 제조)을 1.20g, 중합성 화합물로서 화합물 (R-1)을 1.20g, 화합물 (R-2)를 0.60g, 화합 물 (R-3)을 0.12g 및 화합물 (R-4)를 0.36g, 그리고, 광 개시제로서 화합물 (P-1)을 0.012g을 혼합하고, 가열 한 후에 25℃까지 냉각하여 액정 조성물 I을 얻었다.
- [0200] 2. 액정 조성물 II의 조제
- [0201] 액정(MLC-6608, 머크사 제조)을 1.20g, 하기에 나타내는 2색성 색소를 0.024g, 중합성 화합물로서 화합물 (R-1)을 1.20g, 화합물 (R-2)를 0.60g, 화합물 (R-3)을 0.12g 및 화합물 (R-4)를 0.36g, 그리고, 광 개시제로서 화합물 (P-1)을 0.012g을 혼합하고, 가열한 후에 25℃까지 냉각하여 액정 조성물 II를 얻었다.
- [0202] (2색성 색소)
- [0203] 화합물 (m-1)을 6.0질량부, 화합물 (m-2)를 2.0질량부 및, 화합물 (m-3)을 2.0질량부를 혼합한 것을 이용했다.
- [0204] [실시에 1]
- [0205] <액정 배향제의 조제>
- [0206] 중합체 성분으로서, 합성에 4에서 얻은 중합체 (S-1)을 함유하는 디에틸렌글리콜디에틸에테르 용액을, 중합체 (S-1)로 환산하여 20질량부에 상당하는 양 및, 합성에 1에서 얻은 중합체 (Pac-1)을 함유하는 용액을, 중합체 (Pac-1)로 환산하여 80질량부에 상당하는 양, 그리고 화합물 (add-2)를 5질량부 혼합하고, 이것에 용매로서, 프 로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 디에틸렌글리콜디에틸에테르(DEDG), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이 트(PGMEA)를 더하여, 고형분 농도가 4질량%, 각 용매의 중량비가 PGME:DEDG:PGMEA=30:20:50이 되도록 조제했 다. 이어서, 이 얻어진 용액을 공경 0.2 μ m의 필터로 여과함으로써 액정 배향제 (A-1)을 조제했다.
- [0207] <액정 배향제 및 액정 소자의 평가>
- [0208] 1. 도공성의 평가
- [0209] 상기에서 조제한 액정 배향제 (A-1)을, 기재 표면에 ITO 전극을 갖는 PET 필름 기재(PET-ITO 기재)의 전극 배치 면상에 바 코터를 이용하여 도포하고, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행한 후, 고(庫) 내를 질소

치환한 120℃의 오븐에서 2분간 가열(포스트베이킹)함으로써, 평균 막두께 0.1 μ m의 도막을 형성했다. 이 도막을 육안 및 배율 100배의 현미경으로 관찰하여, 막두께 불균일, 도공 불균일 및 핀홀의 유무를 조사했다. 평가는, 육안 및 100배의 현미경으로 관찰해도 막두께 불균일, 도공 불균일 및 핀홀이 모두 관찰되지 않은 경우를 도공성 「양호」, 100배의 현미경에서는 핀홀이 관찰되었지만, 육안으로 도막 표면의 도공 불균일이 관찰되지 않은 경우를 도공성 「가능」, 육안에 의해 막두께 불균일, 도공 불균일 및 핀홀 중 적어도 어느 것이 명확하게 관찰된 경우를 도공성 「불량」으로 하여 행했다. 본 실시예에서는, 육안 및 100배의 현미경으로도, 막두께 불균일, 도공 불균일 및 핀홀의 어느 것도 관찰되지 않아, 도공성은 「양호」였다.

[0210] 2. 도막의 투명성의 평가

[0211] 상기 1.에서 얻은 도막에 대하여, 분광 광도계(히타치세이사쿠쇼(주) 제조의 150-20형 더블 빔)를 이용하여, 파장 400nm에 있어서의 광선 투과율(%)에 의해 도막의 투명성을 평가했다. 평가는, 광선 투과율이 97% 이상이었던 경우를 투명성 「양호」, 97% 미만이었던 경우를 투명성 「불량」으로 했다. 그 결과, 이 도막의 광선 투과율은 98.1%이고, 투명성은 「양호」였다.

[0212] 3. 액정 소자의 제조

[0213] 상기 1.에서 제작한 도막 표면에, Hg-Xe 램프 및 글렌테일러 프리즘을 이용하여, 313nm의 휘선을 포함하는 편광 자외선 20mJ/cm²를, 기판 법선으로부터 20° 기울어진 방향으로부터 조사하여 액정 배향막을 얻었다. 동일한 조작을 반복하여, 액정 배향막을 갖는 기재를 한 쌍(2매) 작성했다. 이어서, 한쪽의 기재의 액정 배향막을 갖는 면에 6 μ m의 스페이서를 도포하고, 그 후, 스페이서를 도포한 액정 배향막면에, 상기에서 조제한 액정 조성물 I 을 적하했다. 이어서, 다른 한쪽의 기재의 액정 배향막면이 마주보도록, 2매의 기재를 시일체에 의해 접합하여, 액정 셀을 얻었다. 이 액정 셀에, 자외선 발광 다이오드를 광원으로 하는 자외선 조사 장치를 이용하여, 파장 365nm, 자외선 강도 15mW/cm², 조사 시간 15초, 기재 표면 온도 20℃의 조건으로 자외선을 조사하여 액정 조성물 I 을 경화시켜, 도 1에 나타내는 액정 소자(10)를 얻었다.

[0214] 4. 광 투과성의 평가

[0215] 전압 무인가 상태에서의 액정 소자의 헤이즈(HAZE)를 측정함으로써, 전압 무인가시의 투명성을 평가했다. 측정은, 분광식 헤이즈미터(도코덴쇼쿠사 제조)를 이용하여 행했다. 헤이즈값이 낮을수록 투명성이 양호한 것을 의미한다. 그 결과, 본 실시예에서는, 헤이즈값=2%이고, 전압 무인가 상태에서의 투명성이 우수했다.

[0216] 5. 광 산란성의 평가

[0217] 전압 인가 상태에서의 액정 소자의 헤이즈(HAZE)를 측정함으로써, 전압 인가시의 광 산란성에 대해서 평가했다. 측정은, 상기 3.에서 제조한 액정 소자에 대하여, 교류 구동으로 20V 인가하고, 상기 4.와 동일하게, 분광식 헤이즈미터(도코덴쇼쿠사 제조)를 이용하여 행했다. 헤이즈값이 높을수록 광 산란성이 양호한 것을 의미한다. 그 결과, 본 실시예에서는, 헤이즈값=92%이고, 전압 인가 상태에서의 광 산란성이 우수했다.

[0218] 6. 전압 보전율의 평가

[0219] 상기 3.에서 제조한 액정 소자에 대하여, 23℃에 있어서 5V의 전압을 60마이크로초의 인가 시간, 167밀리초의 스캔으로 인가한 후, 인가 해제로부터 1670밀리초 후의 전압 보전율(VHR_{BF})을 측정할 결과, 전압 보전율은 80.4 %였다. 또한, 측정 장치로서는, (주)토요테크ніка 제조, VHR-1을 사용했다.

[0220] 7. 내후성의 평가

[0221] 상기 3.에서 제조한 액정 소자에 대하여, 내광성 시험기(SUNTEST CPS+: 도요세이키사 제조)에 의해 제논 램프 광(조도 250W/m²(300-800nm))을 200시간 조사했다. 광 조사 후의 액정 소자에 대해서, 상기 6.과 동일한 방법에 의해 전압 보전율을 측정했다. 이 값을 광 조사 후 전압 보전율(VHR_{AFXe})로 했다. 전압 보전율의 감소율 Δ VHR_{Xe}(%)를 하기 수식 (EX-1)로부터 구하여, 감소율 Δ VHR_{Xe}에 기초하여 내후성을 평가했다.

[0222]
$$\Delta \text{VHR}_{\text{Xe}} = ((\text{VHR}_{\text{BF}} - \text{VHR}_{\text{AFXe}}) \div \text{VHR}_{\text{BF}}) \times 100 \cdots (\text{EX-1})$$

[0223] Δ VHR_{Xe}가 5% 미만이었던 경우를 내후성 「양호」, 5% 이상 10% 미만이었던 경우를 「가능」, 10% 이상이었던 경우를 「불량」이라고 판단했다. 그 결과, 본 실시예의 액정 소자의 Δ VHR_{Xe}는 3.5%이고, 내후성은 「양호」였다.

- [0224] 또한, 200시간 광 조사한 후의 액정 소자에 대해서, 상기 4.와 동일한 방법에 의해 전압 무인가 상태에서의 헤이즈값을 측정하고, 헤이즈값에 기초하여 내후성을 평가했다. 그 결과, 본 실시예의 액정 소자에서는, 광 조사 후도 헤이즈값은 2%이고, 광 조사의 전후에서 투명성은 변하지 않았다.
- [0225] [실시예 2~7 및 비교예 1]
- [0226] 하기표 2에 나타내는 종류 및 배합량의 각 성분을 이용한 것 이외는, 액정 배향제 (A-1)의 조제와 동일하게 조작하여, 각 액정 배향제 (A-2)~(A-8)을 조제했다. 또한, 각 액정 배향제 (A-2)~(A-8)을 이용하여, 실시예 1과 동일하게 액정 소자의 평가를 행했다. 그 결과를 하기표 3에 나타냈다.
- [0227] [실시예 8]
- [0228] 1. 액정 소자의 제조 및 평가
- [0229] 액정 조성물 I에 대신하여 액정 조성물 II를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 액정 소자를 제조했다. 또한, 얻어진 액정 소자를 이용하여, 실시예 1과 동일한 평가를 행했다. 그 결과를 하기표 3에 나타냈다.
- [0230] 실시예 8에서는, 상기 1.에서 제조한 액정 소자를 이용하여, 추가로 이하에 나타내는 평가(광 투과성의 평가, 광 차단성의 평가 및, 반복 구동 내구 시험의 평가)를 행했다.
- [0231] 2. 광 투과성의 평가
- [0232] 전압 무인가 상태에서의 액정 소자의 투과율을 측정함으로써, 전압 무인가시의 투명성을 평가했다. 측정은, 분광 광도계(히타치세이사쿠쇼(주) 제조의 150-20형 더블 빔)를 이용하여, 파장 400nm에 있어서의 광선 투과율(%)에 의해 광 투과성을 평가했다. 투과율값이 높을수록 투명성이 양호한 것을 의미한다. 그 결과, 본 실시예에서는 투과율=93%이고, 전압 무인가 상태에서의 투명성이 우수했다.
- [0233] 3. 광 차단성의 평가
- [0234] 전압 인가 상태에서의 액정 소자의 투과율을 측정함으로써, 전압 인가시의 광 차단성에 대해서 평가했다. 측정은, 상기 1.에서 제조한 액정 소자에 대하여, 교류 구동으로 40V 인가하고, 상기 2.와 동일하게, 분광 광도계(히타치세이사쿠쇼(주) 제조의 150-20형 더블 빔)를 이용하여 행했다. 투과율값이 낮을수록 광 차단성이 양호한 것을 의미한다. 그 결과, 본 실시예에서는 투과율=5%이고, 전압 인가 상태에서의 광 차단성이 우수했다.
- [0235] 4. 반복 구동 내구 시험의 평가
- [0236] 액정 소자에 대하여, 40V의 전압을 1초간 인가하고, 그 후 1초간, 무인가 상태로 했다. 이 조작을 1800회 반복한 후에, 상기 2. 및 상기 3.과 동일하게 하여 광 투과성 및 광 차단성을 평가함으로써, 반복 구동 내구 시험의 평가를 행했다. 그 결과, 본 실시예에서는, 전압 무인가시의 투과율=93%, 전압 인가시의 투과율=7%이고, 구동의 전후에 있어서, 전압 무인가시에서는 투과율의 변화가 보이지 않고, 전압 인가시에는 투과율의 증가는 2%뿐이었다. 이 결과로부터, 본 실시예의 액정 소자는 반복 구동 내구성이 우수하다고 할 수 있다.

표 2

	배향제 명칭	중합체 (배향량부)		기교제 (배향량부)		실린 화합물 (배향량부)		신화 방지제 (배향량부)		용매 (배향량부)	
		종류	배향량 (질량부)	종류	배향량 (질량부)	종류	배향량 (질량부)	종류	배향량 (질량부)	종류	배향량 (질량부)
실시예 1	A-1	Pac-1	80	add-2	5	-	-	-	-	PGME/DEDG/PGMEA	30/20/50
실시예 2	A-2	S-1	20	add-1	20	-	-	-	-	PGME/DEDG/PGMEA	40/10/50
		Pac-2	95								
실시예 3	A-3	S-2	5	add-1	1	-	-	-	-	PGME/DEDG/PGMEA	5/50/45
		Pac-2	3								
실시예 4	A-4	S-1	97	add-3	5	-	-	-	-	PGME/NMP/PGMEA	50/5/45
		Pac-1	99	add-1	10						
실시예 5	A-5	PAA-1	1	add-4	10	add-5	5	-	-	PGME/DEDG/PGMEA	5/50/45
		Pac-2	5	add-1	10						
실시예 6	A-6	S-3	95	-	-	-	-	-	-	PGME/PGMEA	50/50
		Pac-1	100								
실시예 7	A-7	Pac-1	99	add-1	10	-	-	add-6	5	PGME/NMP/PGMEA	50/5/45
		PAA-1	1	add-4	10						
비교예 1	A-8	PI-1	100	-	-	-	-	-	-	GBL/PGME	10/90

[0237]

[0238] 표 2 중의 배합량의 수치는, 액정 배향제의 조제에 사용한 중합체 성분의 합계 100질량부에 대한 각 화합물의 배합 비율(질량부)을 나타낸다.

[0239]

표 2 중, 약호는 이하와 같다.

[0240]

PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0241]

PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0242]

DEDG: 디에틸렌글리콜디에틸에테르

[0243]

NMP: N-메틸-2-피롤리돈

[0244]

GBL: γ -부티로락톤

표 3

	배향제	액정 조성물	도막		액정 소자						
			도공성	도막의 투과율	헤이즈값 [%]		전기 특성	내후성			
판정	[%]	판정	전압 무인가	전압 인가	VHR _{BF} [%]	$\Delta VHR_{x\%}$ [%]	전압 보전율에 기초하는 평가	헤이즈값에 기초하는 평가 (전압 무인가)			
실시예 1	A-1	I	양호	98.1	양호	2	92	80.4	3.5	양호	2
실시예 2	A-2	I	양호	98.2	양호	1	93	85.1	2.7	양호	1
실시예 3	A-3	I	가능	98.4	양호	3	85	70.2	4.8	양호	5
실시예 4	A-4	I	양호	98.0	양호	2	87	78.9	4.1	양호	4
실시예 5	A-5	I	양호	97.6	양호	2	87	78.2	4.7	양호	4
실시예 6	A-6	I	양호	97.2	양호	4	80	76.3	6.8	가능	6
실시예 7	A-7	I	양호	98.0	양호	1	88	76.9	2.7	양호	1
실시예 8	A-1	II	양호	98.0	양호	3	89	80.2	2.7	양호	3
비교예 1	A-8	I	불량	92.1	불량	15	86	80.1	4.9	양호	38

[0245]

[0246]

표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 폴리(메타)아크릴레이트를 포함하는 액정 배향막은, 포스트베이킹 온도를 저온(120℃)으로 한 경우에도, 균질이고 또한 투명성이 높고, 또한, 액정 소자의 광 투과 특성 및 광 산란 특성이 양호했다. 더하여, 얻어진 액정 소자는, 전압 보전율도 충분히 높고, 내후성도 양호했다. 특히, 폴리(메타)아크릴레이트와 폴리실록산을 액정 배향막에 포함하고, 폴리(메타)아크릴레이트의 비율이 높은 실시예 1 및 2는, 도공성, 광 투과성, 광 산란성, 전기 특성 및 내후성이 특히 우수했다. 또한, 액정 배향막 중에 산화 방지제를 포함하는 실시예 7은, 얻어진 액정 소자에 있어서, 전압 무인가시의 헤이즈값이나 내후성 평가 후의 헤이즈값이, 산화 방지제를 액정 배향막 중에 포함하지 않는 실시예 4와 비교하여 우수했다.

[0247]

또한, 액정층에 색소(2색성 색소)를 분산시킨 실시예 8에 있어서도, 얻어진 액정 소자의 전압 보전율은 충분히 높고, 내후성도 양호했다. 또한, 액정 소자를 전압 인가/무인가를 반복하여 행한 후에도 광 차광성 및 광 투과성이 모두 양호하고, 구동 내구성이 우수했다. 이 거동은, 배향막측으로부터의 어시스트에 의한 것이라고 생각된다.

[0248]

이에 대하여, 폴리이미드로 이루어지는 액정 배향막으로 한 비교예 1은, 도막의 도공성 및 투과율, 그리고 액정 소자의 광 투과성 및 내후성(헤이즈값)이 실시예보다도 뒤떨어져 있었다.

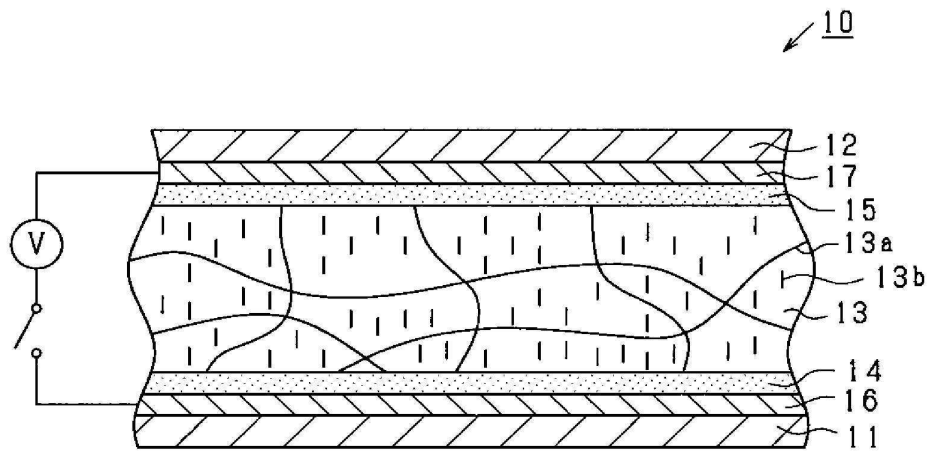
- [0249] <투명 디스플레이와 조합했을 때의 표시 시험>
- [0250] [실시예 9]
- [0251] 투명 디스플레이의 한쪽의 외측 표면에, 실시예 2에서 제조한 액정 소자를 서로 겹친 표시 장치를 제작하여, 투명 디스플레이의 표시를 행한 결과, 액정 소자의 전압 무인가 상태에 있어서 투과성이 양호하고, 투명 디스플레이의 표시의 시인성은 「양호」라고 판단되었다.
- [0252] [비교예 2]
- [0253] 실시예 9의 액정 소자를 대신하여, 편광판 방식의 액정 소자를 이용한 것 이외는 실시예 9와 동일하게 표시 시험을 행했다. 편광판 방식의 액정 소자로서는, 한 쌍의 유리 기판의 대향하는 면의 각각에 투명 전극 및 액정 배향막이 형성되어 있고, 한 쌍의 기판 간에 액정이 충전되고, 주변에 시일제를 배치한 액정 셀의 유리 기판의 외측에 편광판을 배치한 것을 이용했다. 그 결과, 비교예 2에서는, 액정 소자의 광 투과성이 나빠, 투명 디스플레이의 표시의 시인성은 「불량」이라고 판단되었다. 이는, 아크릴 수지를 이용한 PDL 소자의 광 투과성이 양호한 것을 나타내는 것이라고 할 수 있다. 한편, 편광판 방식의 액정 소자에서는, 편광판에서의 빛의 흡수가 존재하기 때문에, 이론적으로 투과율은 50% 이상이 되지 않아, 투명 디스플레이의 시인성이 뒤떨어진다. 이상로부터, 투명 디스플레이에 서로 겹치는 표시 소자로서, 폴리(메타)아크릴레이트를 포함하는 액정 배향막을 갖는 액정 소자(10)는 특히 우수하다고 할 수 있다.
- [0254] 본 개시는, 실시 형태에 준거하여 기술되었지만, 본 개시는 상기 실시 형태나 구조에 한정되는 것은 아니라고 이해된다. 본 개시는, 여러 가지 변형예나 균등 범위 내의 변형도 포함한다. 더하여, 여러 가지 조합이나 형태, 나아가서는, 그들에 한 요소만, 그 이상, 혹은 그 이하를 포함하는 다른 조합이나 형태도, 본 개시의 범주나 사상 범위에 들어가는 것이다.

부호의 설명

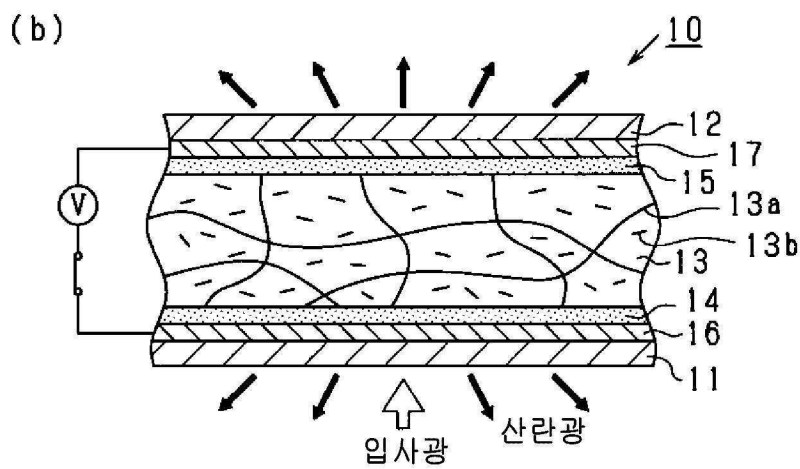
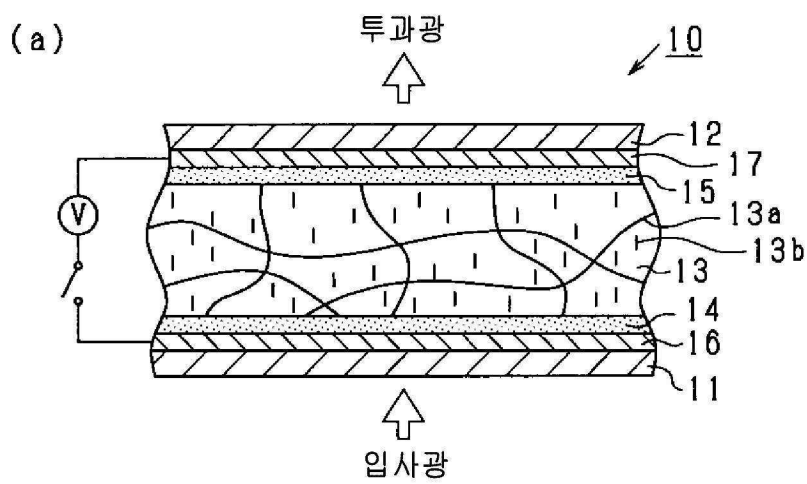
- [0255] 10 : 액정 소자
- 11 : 제1 기재
- 12 : 제2 기재
- 13 : 액정층
- 14, 15 : 액정 배향막
- 16, 17 : 투명 전극
- 20 : 표시 장치
- 30 : 투명 디스플레이

도면

도면1



도면2



도면3

