

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5631376号
(P5631376)

(45) 発行日 平成26年11月26日(2014.11.26)

(24) 登録日 平成26年10月17日(2014.10.17)

(51) Int.Cl.		F I			
GO2F	1/1337	(2006.01)	GO2F	1/1337	525
CO8J	5/18	(2006.01)	CO8J	5/18	CFG
CO8G	73/10	(2006.01)	CO8G	73/10	

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2012-256648 (P2012-256648)	(73) 特許権者	500239823
(22) 出願日	平成24年11月22日(2012.11.22)		エルジー・ケム・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2009-532304 (P2009-532304) の分割		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128
原出願日	平成20年1月7日(2008.1.7)	(74) 代理人	110000040
(65) 公開番号	特開2013-100504 (P2013-100504A)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(43) 公開日	平成25年5月23日(2013.5.23)	(72) 発明者	ファン、シン・ツォン
審査請求日	平成24年11月29日(2012.11.29)		大韓民国、305-380 テジョン メ トロポリタン シティ、ユソン・グ、ムン ジードン、エルジー ケミカル ディベロ ップメント コーポレーション 104- 1
(31) 優先権主張番号	10-2007-0002387		
(32) 優先日	平成19年1月9日(2007.1.9)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なポリイミド共重合体、これを含む液晶配向膜、およびこれを含む液晶ディスプレイ

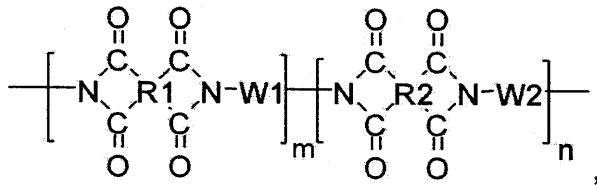
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- 1) 下記化学式6で示されるポリアミド酸共重合体を有機溶媒に溶解させて液晶配向液を製造した後、前記液晶配向液を基板表面上に塗布して塗膜を形成するステップ、
 - 2) 前記塗膜に含まれた溶媒を35～80で1時間以内に乾燥させるステップ、
 - 3) 前記乾燥した塗膜面に偏光紫外線を照射して配向処理するステップ、および
 - 4) 前記配向処理された塗膜を熱処理してイミド化するステップ、
- を含む下記化学式1のポリイミド共重合体を含む液晶配向膜の製造方法。

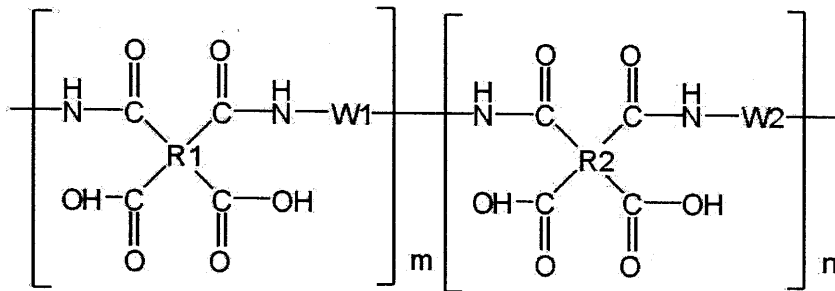
【化 2 7】

【化学式 1】



10

【化学式 6】



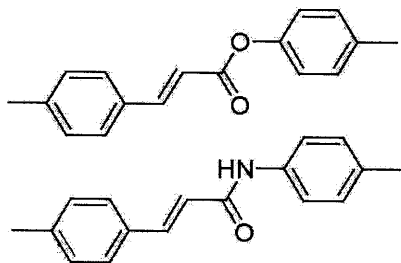
20

前記化学式 1 および 6 において、

m は、0 モル% より大きく 100 モル% 未満であり、n は、100 モル% 未満 0 モル% より大きく、

W1 および W2 は、互いに同一するか相違し、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択され、

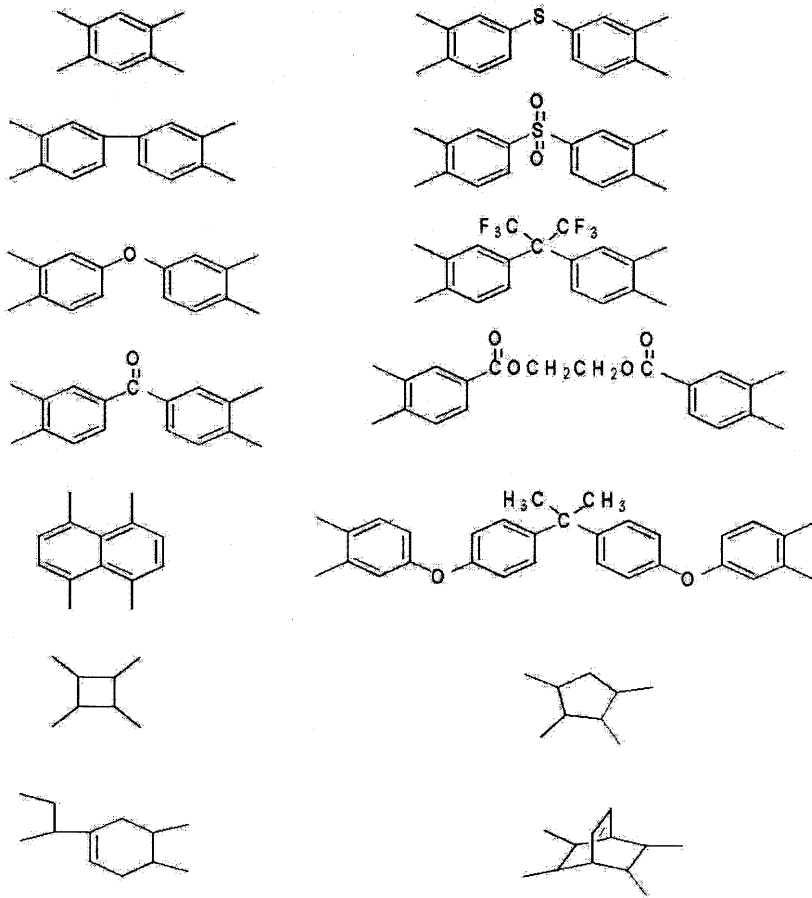
【化 2 8】



30

前記化学式 1 および 6 の R1 および R2 は、互いに相違した 4 価の有機基であり、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択される。

【化29】

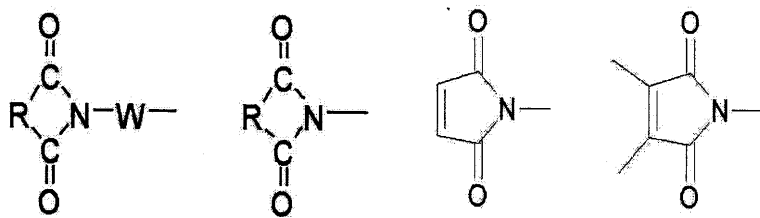


10

20

前記化学式1および6で示される共重合体の両末端が、下記の構造式でキャッピング(capping)される。

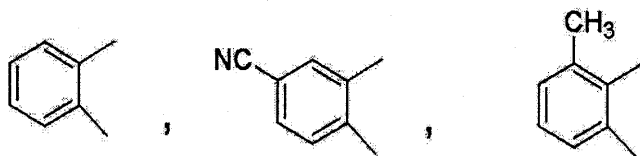
【化30】



30

前記構造式において、Rは、下記構造式からなる群から選択され、

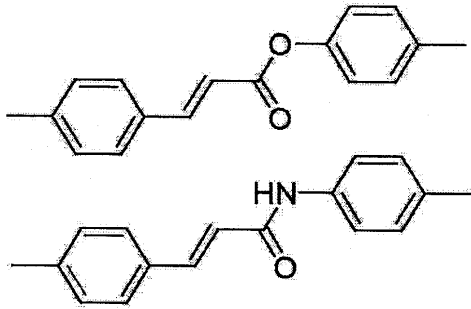
【化31】



40

Wは、下記構造式からなる群から選択される。

【化 3 2】



10

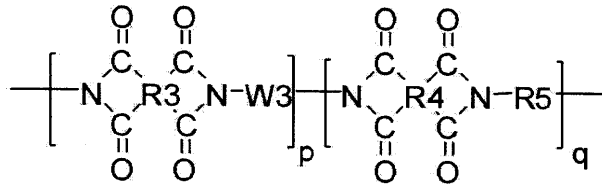
【請求項 2】

- 1) 下記化学式 7 で示されるポリアミド酸共重合体を有機溶媒に溶解させて液晶配向液を製造した後、前記液晶配向液を基板表面上に塗布して塗膜を形成するステップ、
 - 2) 前記塗膜に含まれた溶媒を 35 ~ 80 で 1 時間以内に乾燥させるステップ、
 - 3) 前記乾燥した塗膜面に偏光紫外線を照射して配向処理するステップ、および
 - 4) 前記配向処理された塗膜を熱処理してイミド化するステップ、
- を含む下記化学式 2 のポリイミド共重合体を含む液晶配向膜の製造方法。

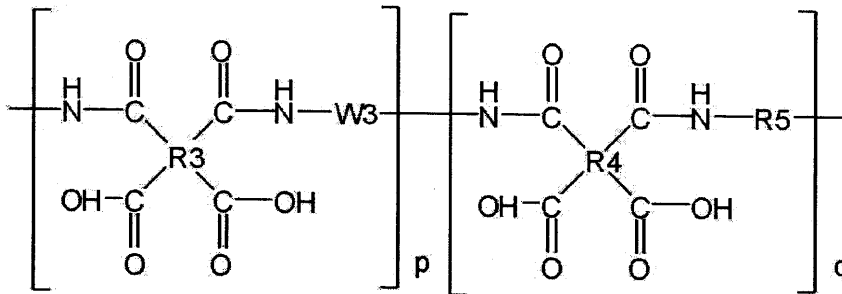
【化 3 3】

[化学式 2]

20



[化学式 7]

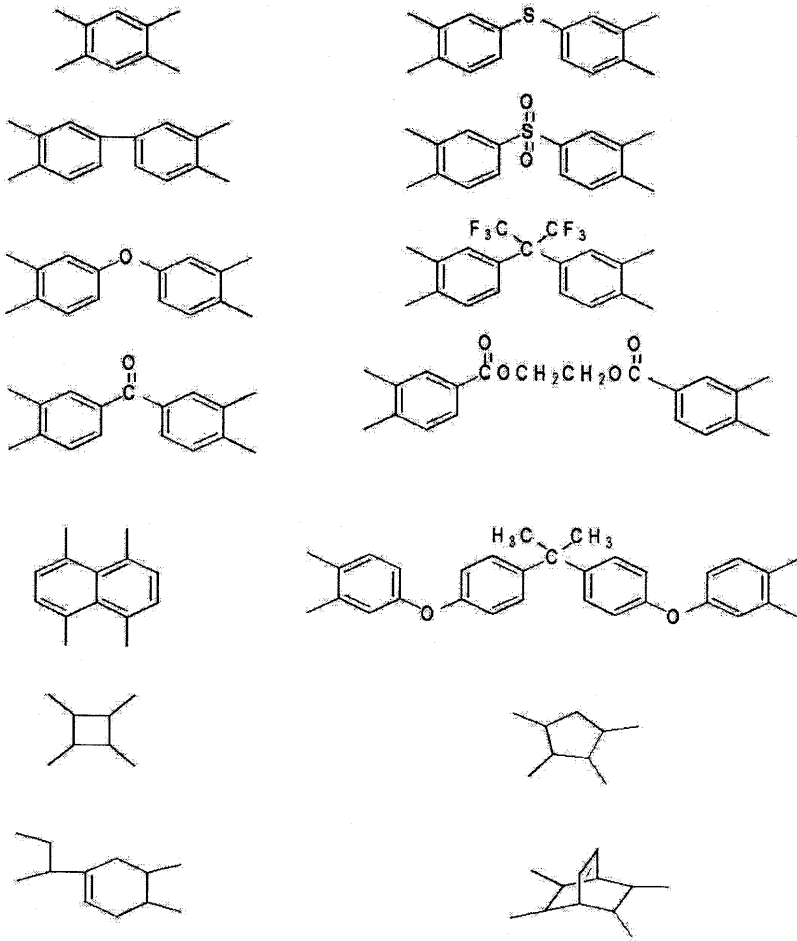


30

- 前記化学式 2 および 7 において、
 p は、1 モル% 以上 100 モル% 未満であり、q は、99 モル% 以下 0 モル% より大きく、
 R3 および R4 は、互いに同一するか相違した 4 価の有機基であり、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択され、

40

【化34】

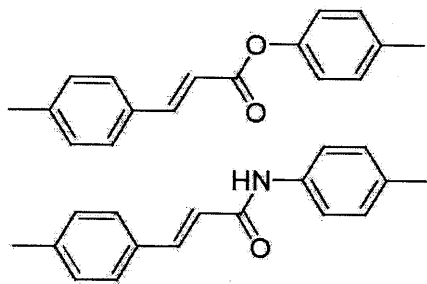


10

20

W3は、下記構造式からなる群から選択され、

【化35】

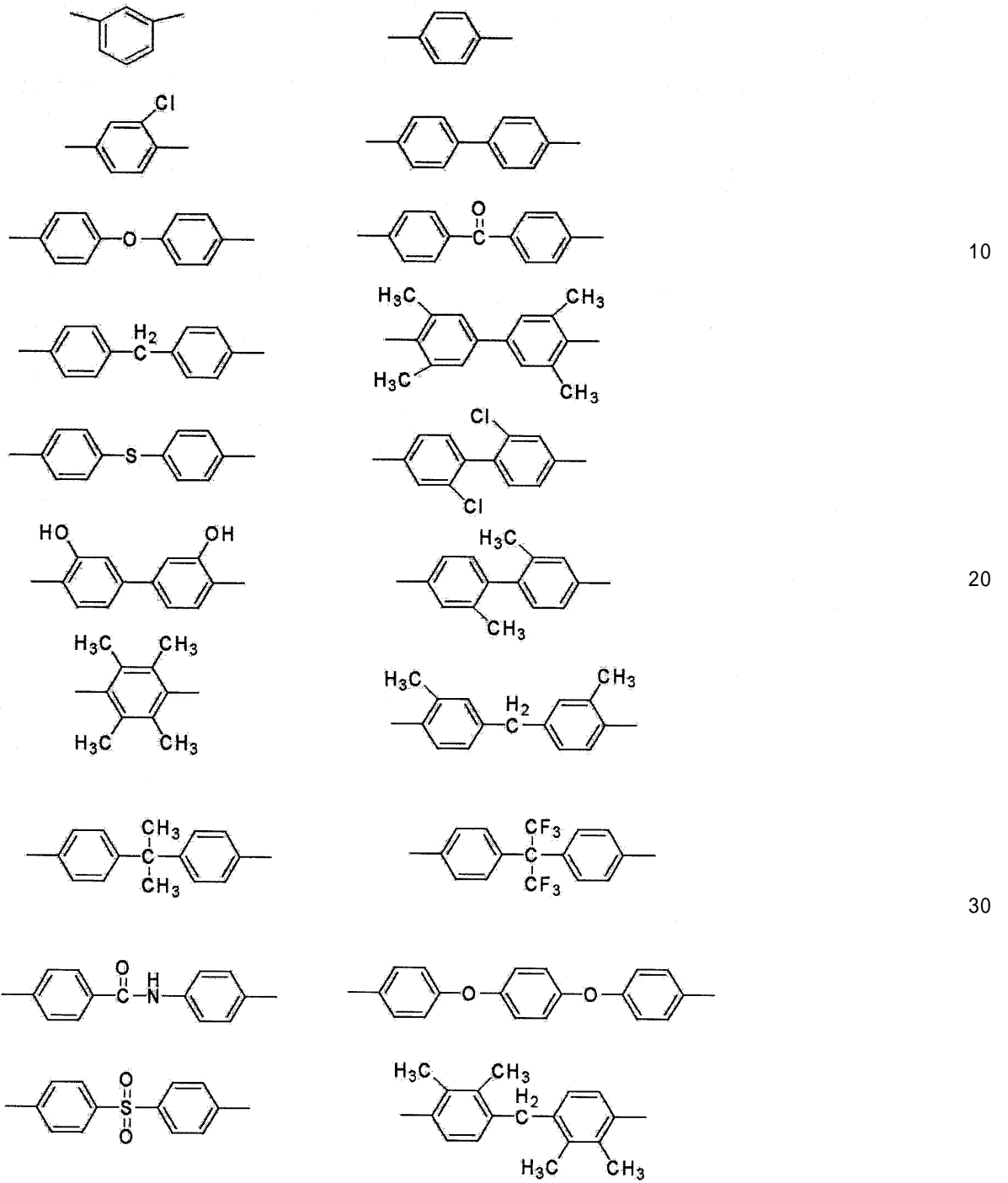


30

R5は、2価の有機基であり、下記構造式からなる群から選択される。

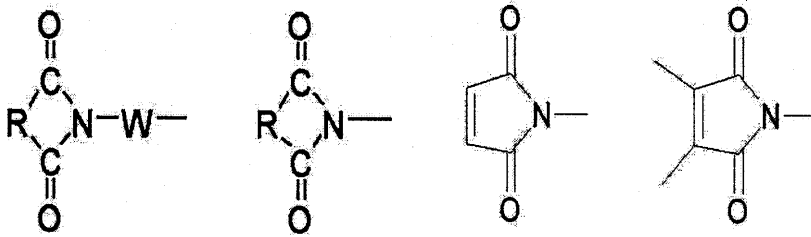
40

【化 3 6】



前記化学式 2 および 7 で示される共重合体の両末端が、下記の構造式でキャッピング (capping) される。

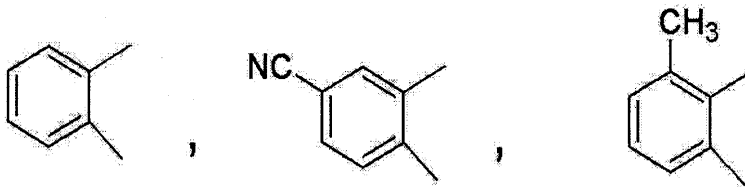
【化 3 7】



前記構造式において、Rは、下記構造式からなる群から選択され、

10

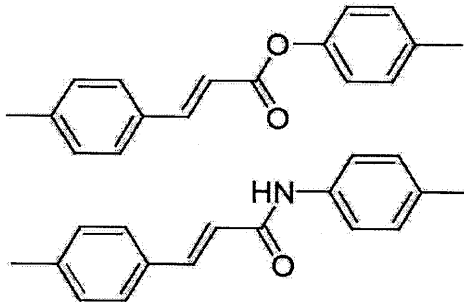
【化 3 8】



Wは、下記構造式からなる群から選択される。

【化 3 9】

20



30

【請求項 3】

前記 1) ステップの有機溶媒は、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N - メチルピロリドン、DMF (ジメチルホルムアミド)、THF (テトラヒドロフラン)、 CCl_4 、およびこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 4】

前記有機溶媒にエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選択される有機溶媒を追加して用いることを特徴とする請求項 3 に記載の液晶配向膜の製造方法。

40

【請求項 5】

前記 4) ステップにおいて、配向処理された塗膜を $80 \sim 300$ で 15 分以上加熱することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法によって製造された液晶配向膜。

【請求項 7】

膜厚さが $0.002 \sim 2 \mu m$ であることを特徴とする請求項 6 に記載の液晶配向膜。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の液晶配向膜を含む液晶ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリイミド共重合体とその製造方法、これを含む液晶配向膜とその製造方法、およびこれを含む液晶ディスプレイに関する。

【0002】

本出願は、2007年1月9日に韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2007-2387号の出願日の利益を主張し、その内容の全ては本明細書に含まれる。

【背景技術】

【0003】

液晶ディスプレイは、ディスプレイ産業の発達と共に、低い駆動電圧、高解像度の実現、モニタ体積の減少、平面型モニタを提供するため、その需要が大きく増加しつつある。このような液晶表示装置技術における核心技術のうちの1つは、液晶を所望する方向にうまく配向させる技術である。

【0004】

この頃のLCD(Liquid Crystal Display)産業において液晶を配向させる通常の方法としては、ガラスなどの基板にポリイミドのような高分子膜を塗布して、その表面をナイロンやポリエステルのような繊維で一定の方向にこする接触式ラビング方法を用いている。上記のような接触式ラビング方法による液晶配向は、簡単で、かつ安定した液晶の配向性能を得ることができるという長所があるが、繊維質と高分子膜が摩擦する時に微細なホコリや静電気放電(electrostatic Discharge:ESD)が生じて基板が損傷することがあり、工程時間の増加およびガラスの大型化により、大型化したロール(roll)によるラビング強度(rubbing strength)の不均一など、工程上の難しさによって液晶パネルを製造する時に深刻な問題が生じ得る。

【0005】

前記のような接触式ラビング方法の問題点を解決するために、最近では新しい方法である非接触式配向膜の製造に関する研究が活発に行われている。非接触式の配向膜の製造方法としては、光配向法、エネルギービーム配向法、蒸気蒸着配向法、リソグラフィを用いたエッチング法などがある。しかし、接触式ラビング配向膜に比べて非接触式配向膜は、低い熱安定性と残像の問題があってその産業化の面で困難がある。

【0006】

特に光配向膜の場合、熱的安全性が顕著に落ち、残像が長い間残るため、工程上の技術の便宜性があるにもかかわらず、実際に生産には適用できずにいる。

【0007】

上記のような熱安定性を改善するために、大韓民国登録特許第10-0357841号(特許文献1)には、光反応性エテン基を有するクマリンおよびキノリノール誘導体の新規な線形および環状重合体またはオリゴマ、およびこれらの液晶配向層としての用途について記載されている。しかし、この場合、主鎖についている棒状のメソゲンによって残像に非常に脆弱である問題点がある。

【0008】

上記のように残像に非常に脆弱であるといった問題点を改善するために、大韓民国登録特許第10-0258847号(特許文献2)には、熱硬化性樹脂と混合するか、熱硬化が可能な官能基を導入した液晶配向膜について記載されている。しかし、この場合にも、配向性に優れず、熱安定性にも優れていないという問題点がある。

【0009】

紫外線照射による光反応としては、シンナメート、クマリンなどの光重合反応、シストランス異性化の光異性化反応、および分子鎖の切断による分解などが既に知られている。このような紫外線による分子の光反応を、適切な配向膜分子の設計と紫外線の照射条件の最適化を通じて紫外線照射による液晶配向に応用した事例がある。代表的な特許としては、1991年GibbonsとSchadtの特許を初めとして、LCD産業に関りの

10

20

30

40

50

ある日本、韓国、ヨーロッパ、米国などで多数発表された。ところが、初期アイデアが導き出されてから15年が過ぎた今日にもこの技術がLCDには実際適用できずにいる。これは、前記光反応によって単なる液晶配向を誘導するのは可能であるが、外部の熱、光、物理的な衝撃、および化学的な衝撃などの側面で安定した液晶配向特性を維持したり提供したりすることができないためである。このような問題点の主な原因としては、ラビング方法に比べて低いアンカリングエネルギー(anchoring energy)、低い液晶の配向安定性、および残像などが挙げられる。

【0010】

したがって、今までの研究と特許は、感光性の官能基の設計を通じて前記問題点を克服することに焦点を置いて、多様な分子構造の変形を試みたのが主流であった。しかし、結果的に効果的な解決策が未だ提示されずにいるということは、1次的な光反応単独では安定した液晶配向を維持し難いことに対する反証になると判断される。

10

【0011】

また、従来のポリイミドを用いた液晶配向膜では、ラビング方法と紫外線を用いた方法の両方において、イミド化が完全になされるように熱処理を行った後に配向処理を行って製造したのであった。しかし、このような方法で製造された液晶配向膜では、熱安全性が顕著に落ち、残像が長い間残るといった問題点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

20

【特許文献1】大韓民国登録特許第10-0357841号

【特許文献2】大韓民国登録特許第10-0258847号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

前記のような従来技術の問題点を解決するために、本発明者は、熱安定性に優れ、残像が生じない液晶配向膜に関する研究中に、新規なポリイミド共重合体を製造した。また、前記新規なポリイミド共重合体を含む液晶配向膜は、熱安定性に優れ、残像が生じず、液晶配向性にも優れていることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0014】

30

これにより、本発明は、新規なポリイミド共重合体とその製造方法、これを含む液晶配向膜とその製造方法、および前記液晶配向膜を含む液晶ディスプレイを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

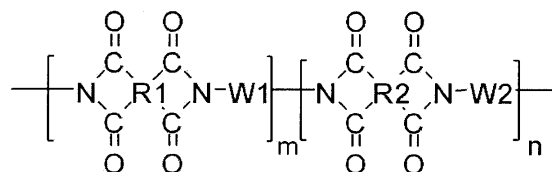
前記目的を達成するために、本発明は、下記化学式1で示されるポリイミド共重合体を提供する。

【0016】

【化1】

40

[化学式1]



【0017】

前記化学式1において、

50

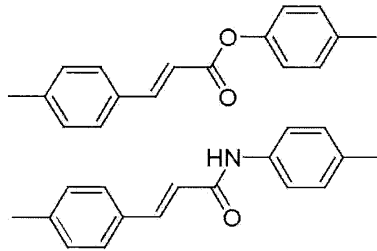
mは、0モル%超過100モル%未満であり、nは、100モル%未満0モル%超過であり、

R1およびR2は、互いに相違した4価の有機基であり、好ましくは、少なくとも1つの芳香族環またはヘテロ環を含み、

W1およびW2は、互いに同一であるか相違し、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択される。

【0018】

【化2】



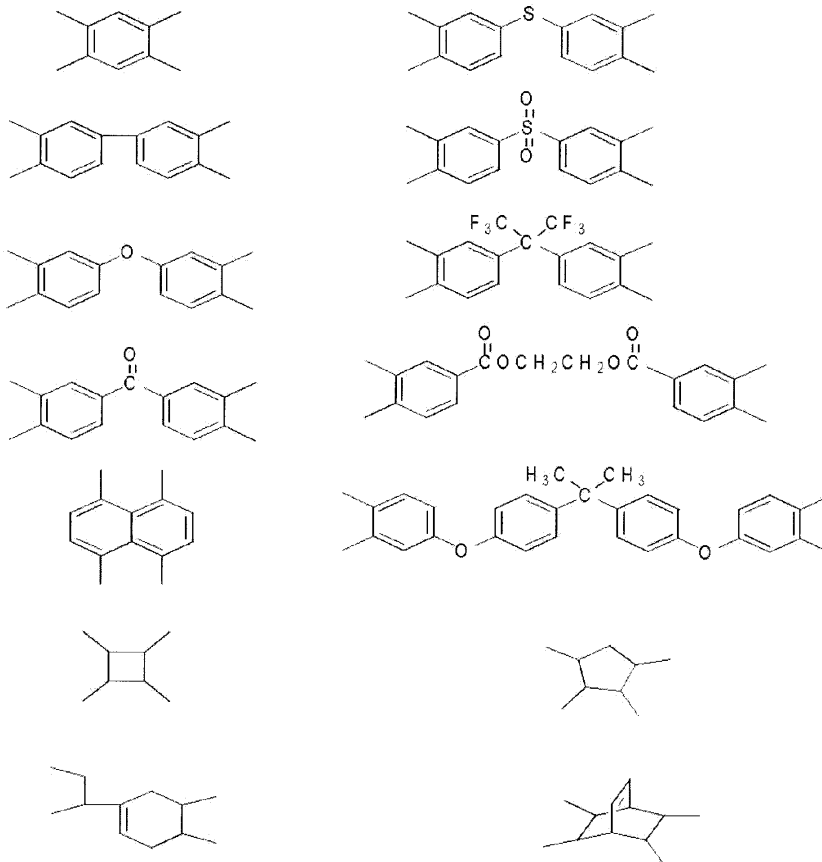
10

【0019】

前記R1およびR2は、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択される。

【0020】

【化3】



30

40

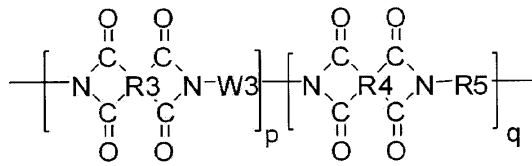
【0021】

また、本発明は、下記化学式2で示されるポリイミド共重合体を提供する。

【0022】

【化4】

[化学式2]



【0023】

前記化学式2において、

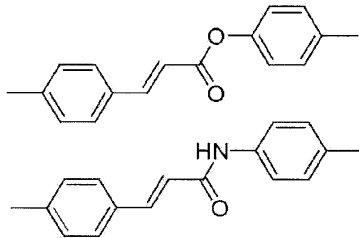
pは、1モル%以上100モル%未満であり、qは、99モル%以下0モル%超過であり、

R3およびR4は、互いに同一であるか相違した4価の有機基であり、好ましくは、少なくとも1つの芳香族環またはヘテロ環を含み、

W3は、下記構造式からなる群から選択され、

【0024】

【化5】



【0025】

R5は、2価の有機基であり、好ましくは、少なくとも1つの芳香族環を含む2価の有機基である。

【0026】

前記R3およびR4は、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択される。

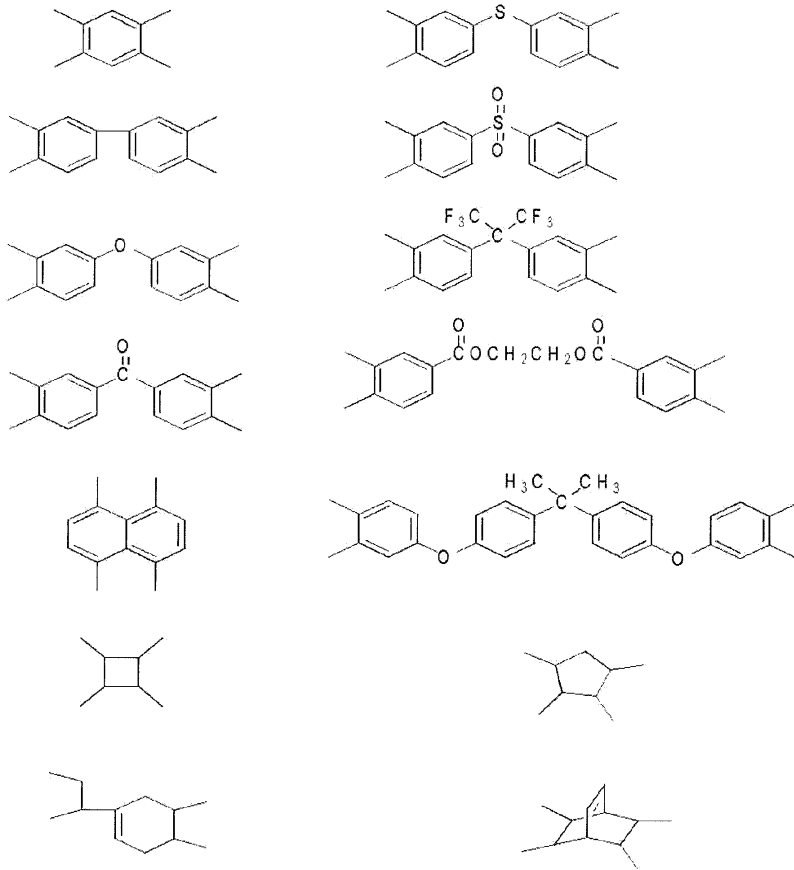
【0027】

10

20

30

【化6】



10

20

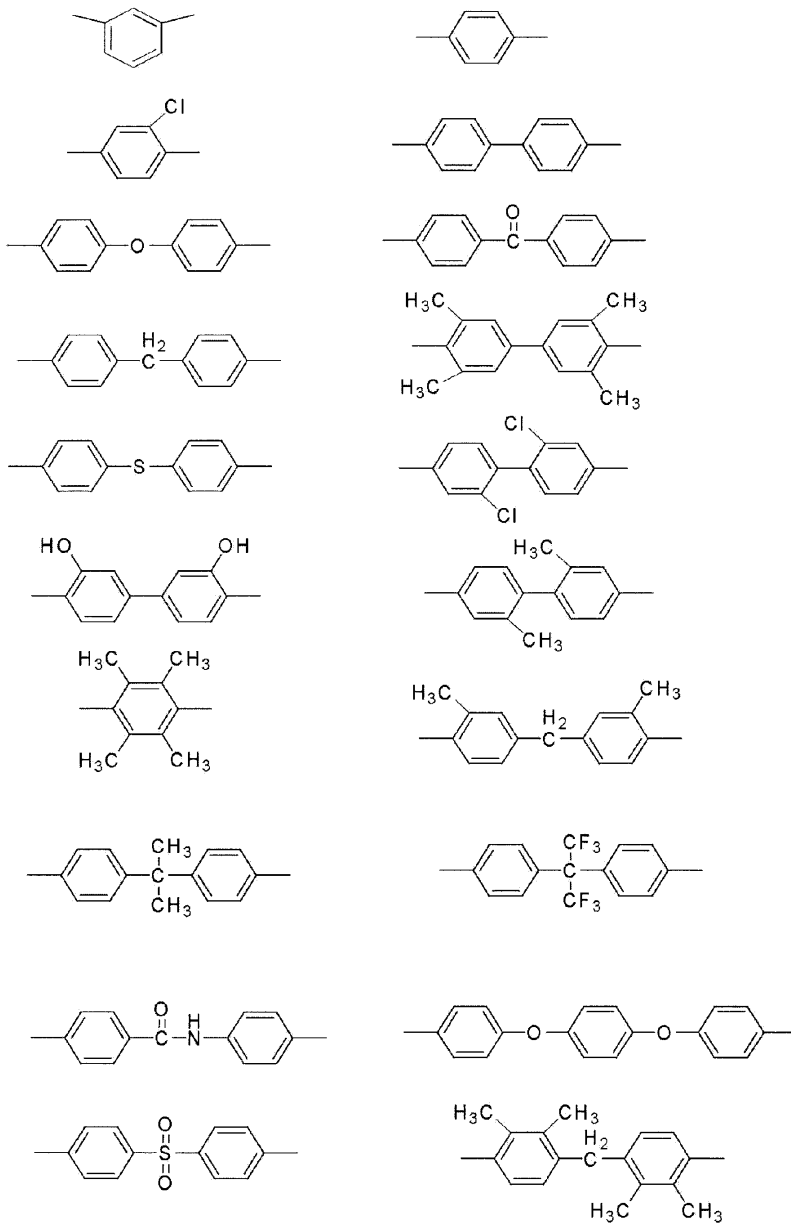
【0028】

前記 R 5 は、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択される。

【0029】

30

【化7】



10

20

30

【0030】

また、本発明は、前記化学式1または化学式2で示されるポリイミド共重合体の製造方法を提供する。

【0031】

また、本発明は、前記ポリイミド共重合体を含む液晶配向膜およびその製造方法を提供する。

40

【0032】

また、本発明は、前記液晶配向膜を含む液晶ディスプレイを提供する。

【発明の効果】

【0033】

本発明に係るポリイミド共重合体を含む液晶配向膜は、熱安定性に優れ、残像が生じず、液晶配向性にも優れている効果がある。

【0034】

また、本発明の液晶配向膜の製造方法によって製造された液晶配向膜は、ポリイミド共

50

重合体がイミド化する前の流動性のある鎖に紫外線を照射して配向を誘導した後、熱処理してイミド化することによって、熱安定性に優れ、残像が生じず、液晶配向性にも優れている効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明に係る実施例2の液晶配向膜の熱安定性を示した図である。

【図2】本発明の液晶配向膜の製造方法によって製造された実施例1の液晶配向膜と従来の方法で製造された比較例1の液晶配向膜の液晶配向性を比較して示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

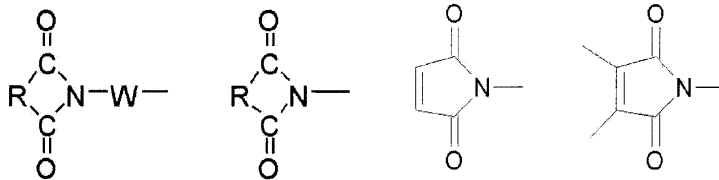
以下、本発明の感光性樹脂組成物の例によって本発明についてより詳細に説明するが、本発明の保護範囲が下記例のみに限定されるものではない。

【0037】

前記化学式1または化学式2で示されるポリイミド共重合体は、両末端が下記の構造式でキャッピング(capping)される。

【0038】

【化8】



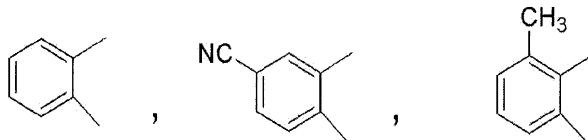
20

【0039】

前記構造式において、Rは、下記構造式からなる群から選択され、

【0040】

【化9】



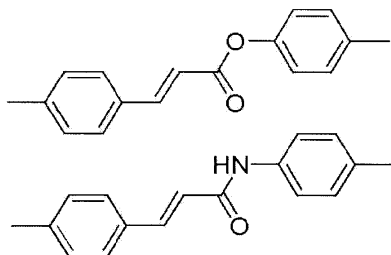
30

【0041】

Wは、下記構造式からなる群から選択される。

【0042】

【化10】



40

【0043】

本発明に係る前記化学式1のポリイミド共重合体は、少なくとも2種以上の下記化学式

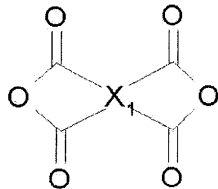
50

3の酸二無水物化合物と、少なくとも1種以上の下記化学式4のジアミン化合物から製造される。また、前記化学式2のポリイミド共重合体は、少なくとも2種以上の下記化学式3の酸二無水物化合物、少なくとも1種以上の下記化学式4のジアミン化合物、および少なくとも1種以上の下記化学式5のジアミン化合物から製造される。その他の反応条件は、当技術分野にて周知の方法を用いることができる。

【0044】

【化11】

[化学式3]

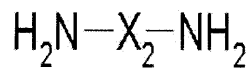


10

【0045】

【化12】

[化学式4]

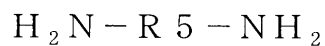


20

【0046】

【化13】

[化学式5]



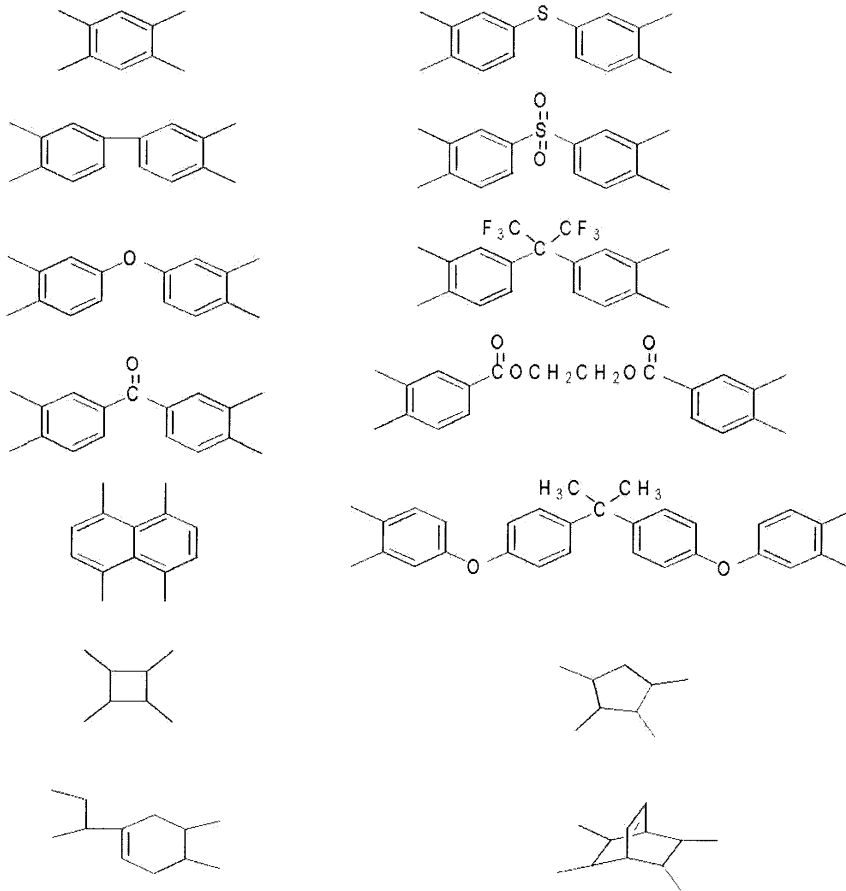
30

【0047】

前記化学式3において、 X_1 は、4価の有機基であり、下記構造式からなる群から選択される。

【0048】

【化14】



10

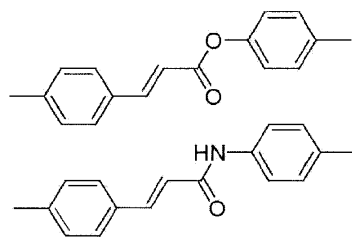
20

【0049】

前記化学式4において、 X_2 は、下記構造式からなる群から選択される。

【0050】

【化15】



30

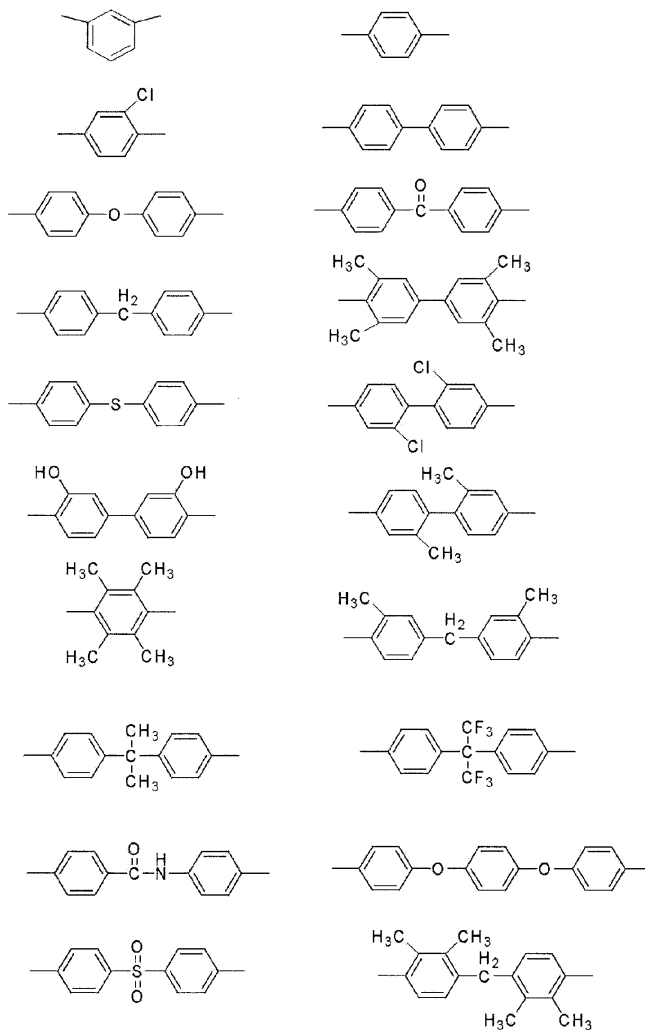
【0051】

前記化学式5において、 R_5 は、2価の有機基であり、下記構造式からなる群から選択される。

【0052】

40

【化16】



10

20

30

【0053】

前記化学式3で示される酸二無水物化合物としては、PMDA (pyromellitic dianhydride)、CBDA (cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride)、BPDA (3,3',4,4'-biphenyltetra-carboxylic dianhydride)、ODPA (4,4'-oxydiphthalic anhydride) などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

前記化学式4で示されるジアミン化合物としては、ODA (4,4'-oxydianiline)、DMMDA (3,3'-dimethyl-4,4'-methylenedianiline)、MDA (4,4'-methylenedianiline) などがあるが、これらに限定されるものではない。

40

【0055】

本発明に係るポリイミド共重合体は、酸二無水物とジアミンのうちの少なくとも1つが2種以上でなされたことを特徴とする。

【0056】

本発明に係るポリイミド共重合体によって1種の酸二無水物と1種のジアミンからなるポリイミドホモ重合体としては、同時に実現することが難易であるコーティング性、配向安定性などの特性改善を容易に具現することができる。

50

【0057】

また、本発明は、前記化学式1または化学式2のポリイミド共重合体を含む液晶配向膜を提供する。

【0058】

本発明に係る液晶配向膜の製造方法は、

1) 下記化学式6または化学式7で示されるポリアミド酸共重合体を有機溶媒に溶解させて液晶配向液を製造した後、前記液晶配向液を基板表面上に塗布して塗膜を形成するステップ、

2) 前記塗膜に含まれた溶媒を35～80℃で1時間以内に乾燥させるステップ、

3) 前記乾燥した塗膜面に偏光紫外線を照射して配向処理するステップ、および

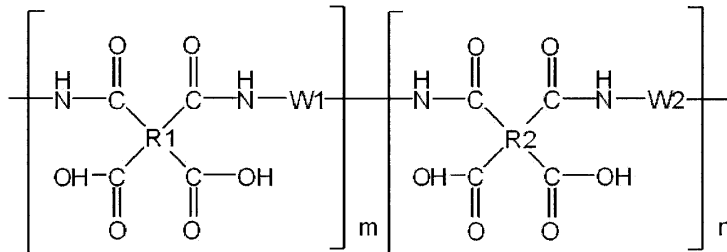
4) 前記配向処理された塗膜を熱処理してイミド化するステップ、
を含んでなされる。

10

【0059】

【化17】

[化学式6]



20

【0060】

前記化学式6において、

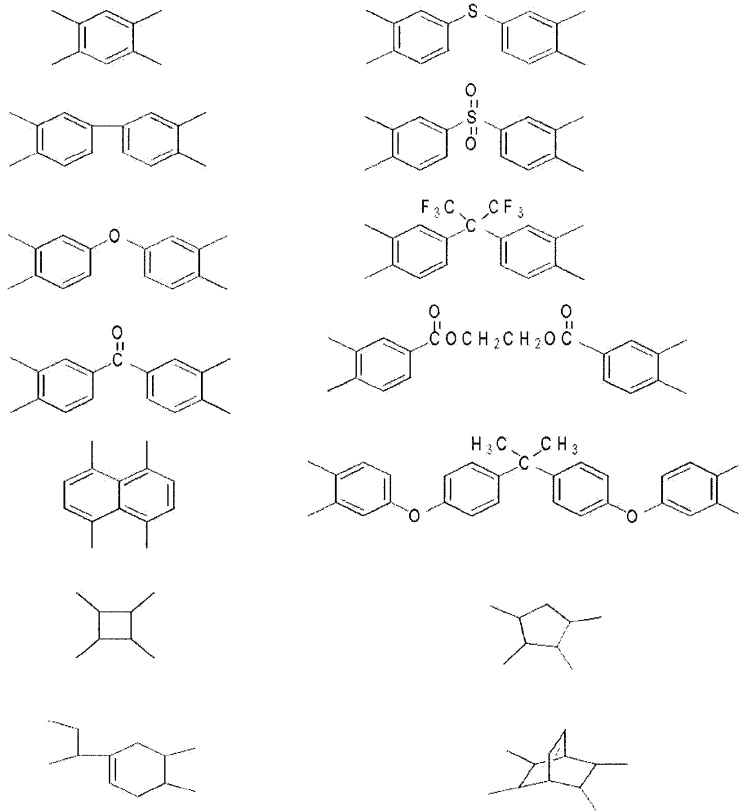
mは、0モル%超過100モル%未満であり、nは、100モル%未満0モル%超過であり、

R1およびR2は、互いに相違した4価の有機基であり、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択され、

【0061】

30

【化18】



10

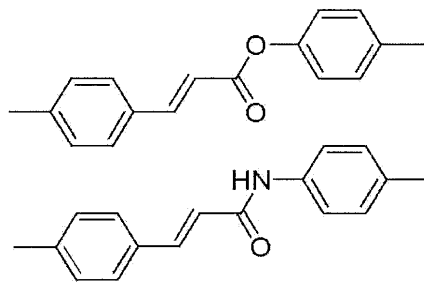
20

【0062】

W1およびW2は、互いに同一するか相違し、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択される。

【0063】

【化19】



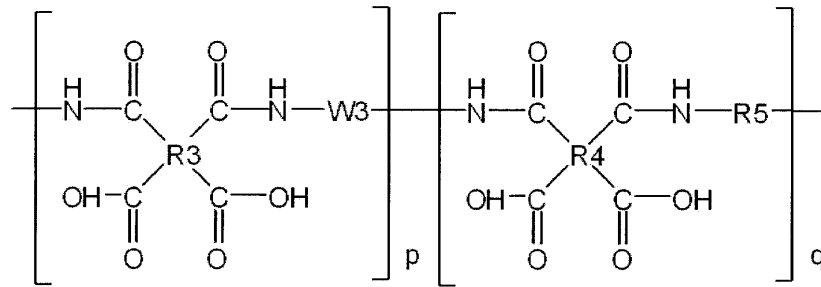
30

40

【0064】

【化20】

[化学式7]



10

【0065】

前記化学式7において、

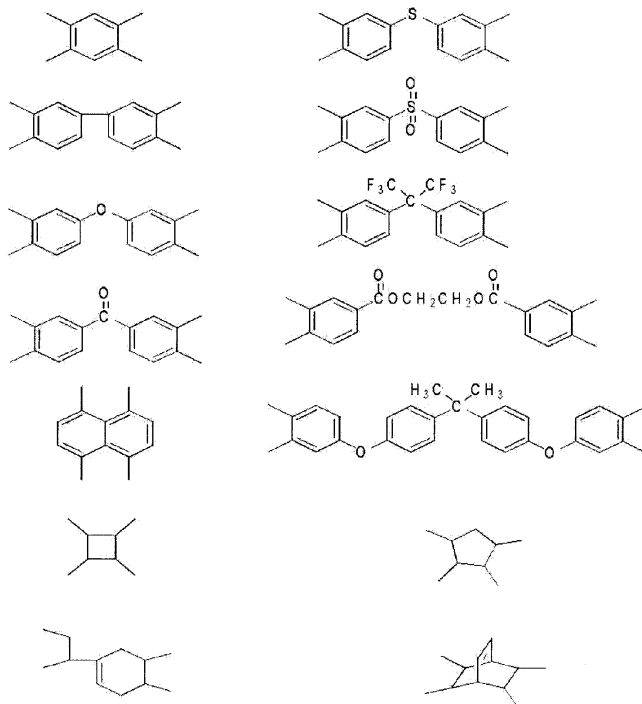
pは、1モル%以上100モル%未満であり、qは、99モル%以下0モル%超過であり、

R3およびR4は、互いに同一するか相違した4価の有機基であり、それぞれ独立的に下記構造式からなる群から選択され、

【0066】

20

【化21】



30

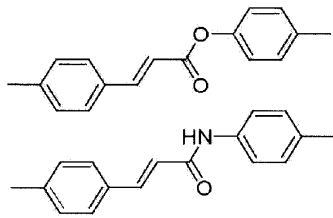
40

【0067】

W3は、下記構造式からなる群から選択され、

【0068】

【化22】



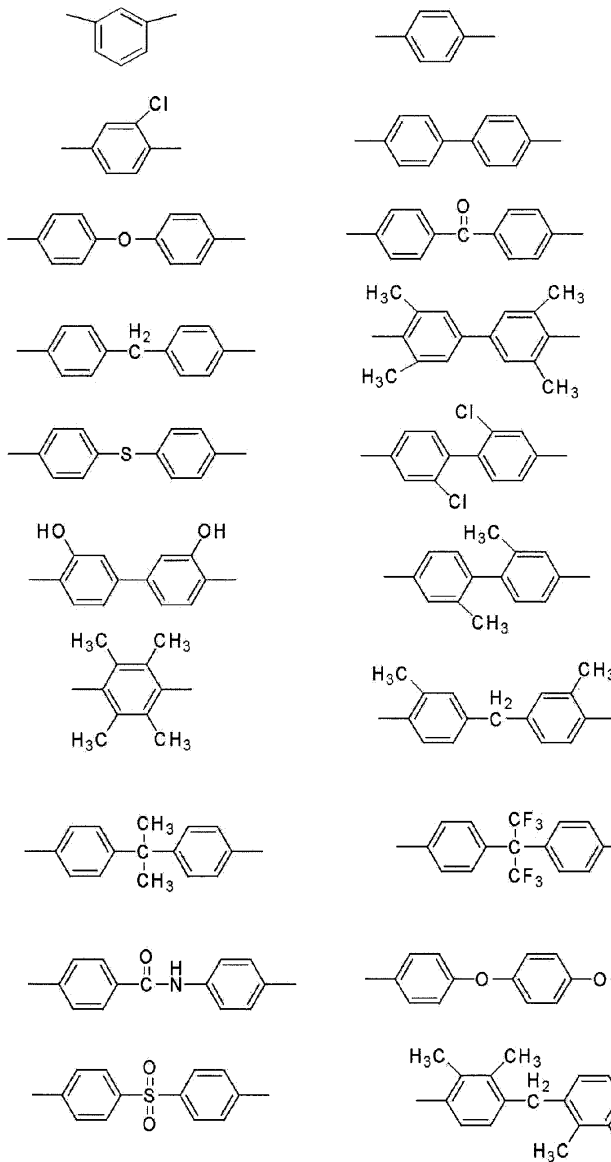
【0069】

10

R5は、2価の有機基であり、下記構造式からなる群から選択される。

【0070】

【化23】



20

30

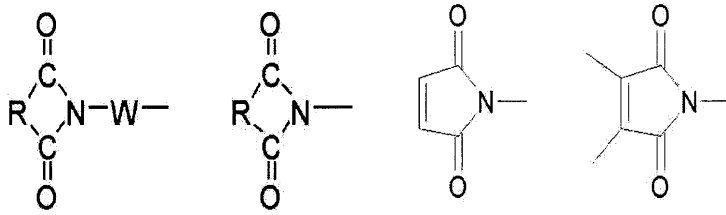
40

【0071】

前記化学式6または化学式7で示されるポリアミド酸共重合体は、両末端が下記の構造式でキャッピング(capping)される。

【0072】

【化24】



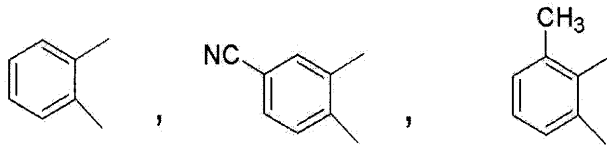
【0073】

前記構造式において、Rは、下記構造式からなる群から選択され、

10

【0074】

【化25】



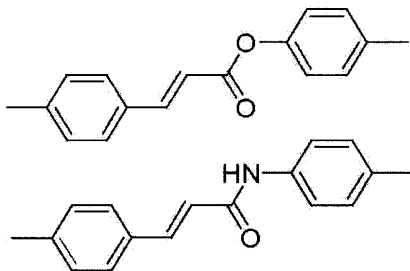
【0075】

Wは、下記構造式からなる群から選択される。

20

【0076】

【化26】



30

【0077】

本発明に係る液晶配向膜の製造方法をステップ別で詳細に説明すれば、次のとおりである。

【0078】

前記1)ステップでは、前記化学式6または化学式7で示されるポリアミド酸共重合体の種類と用途に応じて、液晶配向液の濃度、溶媒の種類、および塗布方法を決定することができる。

40

【0079】

前記1)ステップにおいて、有機溶媒としては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、DMF(Dimethylformamide)、THF(Tetrahydrofuran)、 CCl_4 、またはこれらの混合物などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0080】

また、コーティング処理の後、液晶配向膜の膜厚さの均一性と印刷欠点を無くすために、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどの溶媒を、前記例示した有機溶媒と共に用いることができる。

50

【0081】

前記1)ステップの液晶配向液は、ロールコート法、スピナー法、印刷法、インクジェット噴射法、スリットノズル法のような方法を用いて、透明導電膜または金属電極がパターンニングされて形成された基板の表面上に塗布することができる。

【0082】

また、液晶配向液の塗布時には、基板表面、透明導電膜、金属電極、および塗膜の接着性をさらに向上させるために、官能性シラン含有化合物、官能性フルオロ含有化合物、官能性チタニウム含有化合物を予め基板に塗布する場合もある。

【0083】

前記1)ステップの液晶配向液を製造するときの温度は、0~100、より好ましくは15~70である。

【0084】

前記2)ステップでは、溶媒は、塗膜を加熱したり、真空蒸発法などによって乾燥することができる。

【0085】

前記2)ステップの溶媒を乾燥するときには、35~80、好ましくは50~75で1時間以内に乾燥させることができる。

【0086】

もし、溶媒の乾燥時に80超過で基板を加熱する場合には、ポリアミド酸共重合体のイミド化反応が配向処理以前に誘発され、配向処理以後の液晶配向効果が低下し得る。したがって、本発明に係る液晶配向膜の製造方法は、液晶配向液の塗布後、塗膜内に含まれている溶媒だけを熱処理または真空蒸発させ、ポリアミド酸共重合体がポリイミド化されずにポリアミド酸共重合体として存在するようになる。

【0087】

前記3)ステップでは、前記2)ステップで得た乾燥した塗膜面に、波長範囲が150~450nm領域の紫外線を照射して配向処理を行うことができる。このとき、露光の強さは、前記化学式6または化学式7で示されるポリアミド酸共重合体の種類によって異なるが、50mJ/cm²~10J/cm²のエネルギー、好ましくは500mJ/cm²~5J/cm²のエネルギーを照射することができる。

【0088】

前記紫外線としては、(i)石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、ソーダ石灰フリガラスなどの透明基板の表面に誘電異方性の物質がコーティングされた基板を用いた偏光装置、(ii)微細にアルミニウムまたは金属ワイヤーが蒸着された偏光板、または(iii)石英ガラスの反射によるブルースター偏光装置などを通過または反射する方法によって、偏光処理された紫外線のうちから選択された偏光紫外線を照射して配向処理を行う。このとき偏光した紫外線は、基板面に垂直に照射することもでき、特定の角度に入射角を傾けて照射することもできる。このような方法によって、液晶分子の配向能力が塗膜に付与されるようになる。

【0089】

前記3)ステップの紫外線を照射するときの基板温度は、常温が好ましい。しかし、場合によっては、80以下の温度範囲内で加熱された状態で紫外線が照射されることもある。

【0090】

前記4)ステップでは、前記偏光した紫外線の照射によって塗膜に液晶配向性が付与された膜を80~300、好ましくは115~300で15分以上加熱して安定化させる。このような熱処理過程を介して、ポリアミド酸共重合体は、脱水閉環を進行させ、前記化学式1または化学式2で示されるポリイミド共重合体に変換する。

【0091】

前記4)ステップ後に製造される液晶配向膜において、前記化学式1または化学式2で示されるポリイミド共重合体の固形分の濃度は、前記化学式5または化学式6で示される

10

20

30

40

50

ポリアミド酸共重合体の分子量、粘性、揮発性などを考慮して選択され、好ましくは0.5～20重量%の範囲内から選定される。このような場合に、ポリアミド酸共重合体の分子量によって適切なポリイミド固形分の濃度値は異なるが、製造されたポリアミド酸共重合体の分子量が十分に高い場合にも、ポリイミド固形分の濃度が0.5重量%以下になれば、膜厚さが極めて小さくて良好な液晶配向効果を得難く、20重量%を超過する場合には、液晶配向液の粘度が過度に増加して塗布特性が劣化し易く、さらに膜厚さが極めて大きくなることによって良好な液晶配向を得難い。

【0092】

前記のような一連の過程で形成される最終塗膜の膜厚さは0.002～2μmであり、液晶ディスプレイ装置で役割を果たすためには0.004～0.6μmの範囲がより好ましい。

10

【0093】

前記一連の過程を経た後に、外部の熱、物理的、化学的な衝撃に安定した液晶配向能を有する光配向膜を得ることができる。

【0094】

本発明に係る液晶配向膜は、前記ポリイミド共重合体の他に、当業界で周知な通常の溶媒または添加剤を含むことができる。

【0095】

本発明の液晶配向膜の製造方法によって製造された液晶配向膜は、前記ポリイミド共重合体がイミド化する前の流動性のある鎖に紫外線を照射して配向を誘導した後、熱処理してイミド化することによって、従来のイミド化が進行された後に紫外線を照射する方法よりも熱安定性に優れ、残像が生じず、液晶船向性にも優れている。

20

【0096】

また、本発明は、前記液晶配向膜を含む液晶ディスプレイを提供する。

【0097】

前記液晶ディスプレイは、当業界で周知な通常の方法によって製作される。

【0098】

本発明に係る液晶配向膜を含む液晶ディスプレイは、熱安定性が優れており、残像効果が現れない。

【実施例】

30

【0099】

以下、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は、本発明をより容易に理解するために提供されているだけで、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0100】

[実施例1]

1) ポリアミド酸共重合体の製造

(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate) 2.5045g(0.0098モル)とNMP(N-Methyl-2-pyrrolidone) 37mLを攪拌器が装着された反応器に入れた。固体ジアミンをNMPに完全に溶かした後、PMDA(Pyromellitic dianhydride) 1.0741g(0.0049モル)とCBDA(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride) 0.9658g(0.0049モル)を固体混合物で室温で1度に加え、20時間継続して攪拌し、固有粘度1.58dL/gを有する粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。前記のポリアミド酸共重合体溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)(poly(tetrafluoroethylene))フィルタ(pore size = 1.0μm)でろ過し、ポリアミド酸共重合体を得た。

40

【0101】

2) 液晶配向液の製造

50

前記1)で製造したポリアミド酸共重合体をNMPとブトキシエタノールの80:20の混合溶液に溶かし、ポリアミド酸共重合体の固形分を4%にして液晶配向液を製造した。

【0102】

3) 液晶配向膜の製造

前記2)で製造した液晶配向液を基板に塗布し、前記基板を80℃で1時間乾燥させて溶媒を除去した。この後、偏光紫外線を照射して配向処理をし、150℃で1時間、230℃で30分間熱処理してイミド化した後、液晶配向膜を完成した。

【0103】

IR (film, silicon wafer) : 1861, 1781, 1727, 1635, 1382, 724 cm⁻¹。 10

【0104】

[実施例2]

1) ポリアミド酸共重合体の製造

(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate) 5.6739g (0.0224モル)とNMP 81mLを攪拌器が装着された反応器に入れた。固体ジアミンをNMPに完全に溶かした後、PMDA 3.9043g (0.0179モル)とBPDA(3,3',4,4'-biphenyl tetra-carboxylic dianhydride) 1.3210g (0.00449モル)を固体混合物で0℃で1度に加えた。30分後、20時間継続して室温で攪拌し、固有粘度1.32dL/gを有する粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。前記のポリアミド酸共重合体溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)(poly(tetrafluoroethylene))フィルタ(pore size = 1.0 μm)でろ過し、ポリアミド酸共重合体を得た。 20

【0105】

2) 液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1)で製造したポリアミド酸共重合体を用いたことを除いては、前記実施例1の2)と同じ方法で液晶配向液を製造した。

【0106】

3) 液晶配向膜の製造 30

前記2)で製造した液晶配向液を用い、前記実施例1の3)と同じ方法で液晶配向膜を製造した。

【0107】

IR (film, silicon wafer) : 1850, 1775, 1724, 1679, 1626, 1376, 739 cm⁻¹。

【0108】

[実施例3]

1) ポリアミド酸共重合体の製造

(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate) 2.7520g (0.0108モル)とNMP 51mLを攪拌器が装着された反応器に入れた。固体ジアミンをNMPに完全に溶かした後、PMDA 1.7667g (0.0081モル)とODPA(4,4'-oxydiphthalic anhydride) 0.5025g (0.0016モル)を混合物に同時に加えた。反応混合物を周辺温度で4時間攪拌し、無水フタル酸エンドキャップ(phthalic anhydride endcapper) 0.3259g (0.0022モル)を加えた。20時間継続して攪拌し、固有粘度0.56dL/gを有する粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。前記のポリアミド酸共重合体溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)(poly(tetrafluoroethylene))フィルタ(pore size = 1.0 μm)でろ過し、ポリアミド酸共重合体を得た。 40

【0109】 50

2) 液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1)で製造したポリアミド酸共重合体を用いたことを除いては、前記実施例1の2)と同じ方法で液晶配向液を製造した。

【0110】

3) 液晶配向膜の製造

前記2)で製造した液晶配向液を用い、前記実施例1の3)と同じ方法で液晶配向膜を製造した。

【0111】

IR (film, silicon wafer) : 1846, 1779, 1724, 1635, 1378, 725 cm^{-1} .

10

【0112】

[実施例4]

1) ポリアミド酸共重合体の製造

(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate) 0.2554 g (0.001モル)、ODA (4,4'-oxydianiline) 0.2011 g (0.001モル)、およびNMP 7 mLを攪拌器が装着された反応器に入れた。固体ジアミンをNMPに完全に溶かした後、PMDA 0.4082 g (0.002モル)を混合物に1度に加えた。20時間継続して室温で攪拌し、固有粘度1.44 dL/gを有する粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。前記のポリアミド酸共重合体溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)(poly(tetrafluoroethylene))フィルタ(pore size = 1.0 μm)でろ過し、ポリアミド酸共重合体を得た。

20

【0113】

2) 液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1)で製造したポリアミド酸共重合体を用いたことを除いては、前記実施例1の2)と同じ方法で液晶配向液を製造した。

【0114】

3) 液晶配向膜の製造

前記2)で製造した液晶配向液を用い、前記実施例1の3)と同じ方法で液晶配向膜を製造した。

30

【0115】

IR (film, silicon wafer) : 1859, 1778, 1725, 1634, 1379, 724 cm^{-1} .

【0116】

[実施例5]

1) ポリアミド酸共重合体の製造

(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate) 0.7819 g (0.0031モル)、DMMDA (3,3'-dimethyl-4,4'-methylene dianiline) 0.2011 g (0.001モル)、およびNMP 13 mLを攪拌器が装着された反応器に入れた。固体ジアミンをNMPに完全に溶かした後、PMDA 0.8416 g (0.00386モル)を混合物に1度に加えた。20時間継続して室温で攪拌し、固有粘度1.97 dL/gを有する粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。前記のポリアミド酸共重合体溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)(poly(tetrafluoroethylene))フィルタ(pore size = 1.0 μm)でろ過し、ポリアミド酸共重合体を得た。

40

【0117】

2) 液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1)で製造したポリアミド酸共重合体を用いたことを除いては、前記実施例1の2)と同じ方法で液晶配向液を製造した。

50

【0118】

3) 液晶配向膜の製造

前記2)で製造した液晶配向液を用い、前記実施例1の3)と同じ方法で液晶配向膜を製造した。

【0119】

IR (film, silicon wafer) : 1861, 1778, 1728, 1682, 1629, 1375, 727 cm^{-1} 。

【0120】

[実施例6]

1) ポリアミド酸共重合体の製造

(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate) 0.9879 g (0.0039モル)、MDA(4,4'-methylenedianiline) 0.3300 g (0.0017モル)、およびNMP 25 mLを攪拌器が装着された反応器に入れた。固体ジアミンをNMPに完全に溶かした後、OPDA 1.6356 g (0.0053モル)を混合物に1度に加えた。反応混合物を周辺温度で4時間攪拌し、3-メチル無水フタル酸エンドキャップ(3-methylphthalic anhydride endcapper) 0.0899 g (0.0005モル)を加えた。20時間継続して室温で攪拌し、固有粘度 0.60 dL/gを有する粘性のポリアミド酸共重合体溶液を得た。前記のポリアミド酸共重合体溶液をポリ(テトラフルオロエチレン)(poly(tetrafluoroethylene))フィルタ(pore size = 1.0 μm)でろ過し、ポリアミド酸共重合体を得た。

10

20

【0121】

2) 液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1)で製造したポリアミド酸共重合体を用いたことを除いては、前記実施例1の2)と同じ方法で液晶配向液を製造した。

【0122】

3) 液晶配向膜の製造

前記2)で製造した液晶配向液を用い、前記実施例1の3)と同じ方法で液晶配向膜を製造した。

30

【0123】

IR (film, silicon wafer) : 1849, 1777, 1718, 1632, 1375, 745 cm^{-1} 。

【0124】

[実施例7]

1) ポリアミド酸共重合体の製造

前記実施例1の1)ポリアミド酸製造方法のうち、(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate)の代わりに(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナミド((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamide)を用いたことを除いては、同じ方法を用いて共重合体を製造した。

40

【0125】

得られた共重合体は、GPCを介して分子量を確認した結果、数平均分子量(Mn)が42,000、重量平均分子量(Mw)が95,000であった。

【0126】

2) 液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1)で製造したポリアミド酸共重合体を用いたことを除いては、前記実施例1の2)と同じ方法で液晶配向液を製造した。

【0127】

3) 液晶配向膜の製造

50

前記2)で製造した液晶配向液を用い、前記実施例1の3)と同じ方法で液晶配向膜を製造した。

【0128】

[比較例1]

ポリアミド酸共重合体の製造および液晶配向液の製造は、前記実施例1の方法と同じである。製造された液晶配向液を基板に塗布し、前記基板を80℃で3分間加熱した後、再び230℃で1時間以内で加熱してポリアミド酸のポリイミド化反応を完了した。その後、偏光紫外線を照射して配向処理をして液晶配向膜を完成した。

【0129】

[比較例2]

1)ポリアミド酸共重合体の製造

前記実施例1の1)ポリアミド酸製造方法のうち、(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate)2.5045g(0.0098モル)、PMDA(Pyromellitic dianhydride)1.0741g(0.0049モル)と、CBDA(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride)0.9658g(0.0049モル)を用いることの代わりに、CBDAを除外して(4'-アミノフェニル)-4-アミノシナメート((4'-aminophenyl)-4-aminocinnamate)2.5045g(0.0098モル)とPMDA(Pyromellitic dianhydride)2.1482g(0.0049モル)のみを用いることを除いては、同じ方法で比較例2の共重合体を製造した。

【0130】

得られた共重合体は、GPCを介して分子量を確認した結果、数平均分子量(Mn)が37,000、重量平均分子量(Mw)が88,000であった。

【0131】

2)液晶配向液の製造

前記実施例1のポリアミド酸共重合体の代わりに前記1)で製造したポリアミド酸共重合体を用いたことを除いては、前記実施例1の2)と同じ方法で液晶配向液を製造した。

【0132】

3)液晶配向膜の製造

前記2)で製造した液晶配向液を用い、前記実施例1の3)と同じ方法で液晶配向膜を製造した。

【0133】

<液晶配向膜の熱および紫外線の安定性評価>

本発明に係る液晶配向膜の熱安定性を確認するために、下記のような実験を行った。

【0134】

前記実施例の液晶配向膜の製造過程において、液晶配向液を基板に塗布した後に溶媒を乾燥させて、紫外線の露光処理と熱処理が終わった後、単板をそれぞれ150℃、180℃、205℃、および280℃で1時間熱処理をし、液晶の配向状態で単板の熱安定性を評価し、この結果を表1に示した。また、実施例2に係る液晶配向膜の熱安定性を図1に示した。

【0135】

表1および図1に示したように、本発明に係る液晶配向膜は、前記温度で1時間熱処理をした後にも液晶の配向状態に異常がなかった。

【0136】

また、本発明によって、ポリアミド酸共重合体状態で紫外線の露光処理後にイミド化して製造された液晶配向膜と、従来のポリアミド酸を最大限イミド化してポリイミド状態で紫外線の露光処理をして製造した比較例1の液晶配向膜の液晶配向性を比較し、表1および図2に示した。表1および図2に示したように、本発明に係る実施例の液晶配向膜は、紫外線照射に対しても極めて優れた安定性を現わした。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 7 】

< 液晶配向膜のコーティング特性評価 >

本発明に係る液晶配向膜と比較例によって製造された液晶配向膜のコーティング特性を顕微鏡を介して観察して比較した。比較例 2 は、液晶配向膜製造工程中、基板に溶液を塗布した後、80 で 1 時間乾燥させて溶媒を除去した後、配向膜のコーティング特性を観察したものであって、表 1 に示すように微細コーティング不良が多数観測される反面、本発明に係る共重合体の実施例に係る配向膜は、コーティング不良がない極めて優れた状態であることを確認することができた。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

10

試料	配向状態区分						コーティング特性
	初期	150℃ ／1時間	180℃ ／1時間	205℃ ／1時間	280℃ ／1時間	紫外線 処理後	
実施例 1	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 2	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 3	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 4	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 5	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 6	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 7	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
比較例 1	不良	不良	不良	不良	不良	不良	良好
比較例 2	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良

20

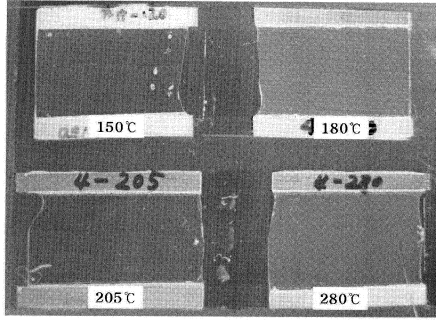
【 0 1 3 9 】

良好：液晶セルで液晶配向不良がない状態

不良：液晶セルで液晶配向不良が多数観察される状態

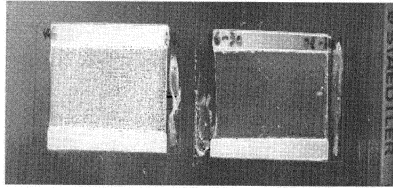
30

【図1】



<液晶配向膜の熱安定性>

【図2】



<従来の方法>

<本発明>

フロントページの続き

- (72)発明者 キム、キュン - チュン
大韓民国、305 - 350 テジョン メトロポリタン シティ、ユソン - グ、ガジョン - ドン、
ガジテ プロフェッサー アpartment、12 - 204
- (72)発明者 イ、ピュン - ヒュン
大韓民国、305 - 751 テジョン メトロポリタン シティ、ユソン - グ、ソンガン - ドン、
ソンガン グリーン アpartment、302 - 904
- (72)発明者 チョ、チュン - ホ
大韓民国、431 - 774 ギョンギ - ド、アンヤン - シ、ドンガン - グ、ポミョ - ドン、モクリ
ョン 1 - タンジ スンキュン アpartment、106 - 1003
- (72)発明者 オウ、トン - ヒュン
大韓民国、305 - 762 テジョン メトロポリタン シティ、ユソン - グ、ジョンミン - ドン
、エキスポ アpartment、510 - 802
- (72)発明者 コウ、ワン - ヒ
大韓民国、136 - 100 ソウル、ソンブク - グ、ジョンナン - ドン、ギョンナム アpartment
メント、108 - 405
- (72)発明者 キム、サン - コク
大韓民国、130 - 777 ソウル、トンデムン - グ、1 - ドン、ヒギョン、トンヤン アpartment
メント、102 - 501
- (72)発明者 ソン、ヒ - ラン
大韓民国、136 - 090 ソウル、ソンブク - グ、ジョンガム - ドン、ヒュンダイ I - パーク
1 - チャ、102 - 702
- (72)発明者 チョン、ヒ - ウォン
大韓民国、305 - 340 テジョン メトロポリタン シティ、ユソン - グ、ドリョン - ドン、
エルジー ケミストリー パートナー アpartment、2 - 302
- (72)発明者 イ、ユン - チョン
大韓民国、302 - 756 テジョン メトロポリタン シティ、ソ - グ、ガルマ 2 - ドン、キ
ョンスン クン マウル アpartment、107 - 1306

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開2005 - 255981 (JP, A)
特開平10 - 253963 (JP, A)
特開2003 - 255349 (JP, A)
特開2005 - 275364 (JP, A)
特開2001 - 228483 (JP, A)
特開2002 - 296599 (JP, A)
特開2000 - 298279 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/00

C08G 73/10

专利名称(译)	新型聚酰亚胺共聚物，含有它的液晶取向膜，以及含有该聚酰亚胺共聚物的液晶显示器		
公开(公告)号	JP5631376B2	公开(公告)日	2014-11-26
申请号	JP2012256648	申请日	2012-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Eruji化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Eruji化学有限公司		
[标]发明人	ファンシンツォン キムキユンチュン イピユンヒユン チヨチュンホ オウトンヒユン コウワンヒ キムサンコク ソンヒラン チヨンヒウオン イユンチョン		
发明人	ファン、シン-ツォン キム、キユン-チュン イ、ピユン-ヒユン チヨ、チュン-ホ オウ、トン-ヒユン コウ、ワン-ヒ キム、サン-コク ソン、ヒ-ラン チヨン、ヒ-ウオン イ、ユン-チョン		
IPC分类号	G02F1/1337 C08J5/18 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/1042 C08G73/16 G02F1/133723 G02F1/133788 Y10T428/1023		
FI分类号	G02F1/1337.525 C08J5/18.CFG C08G73/10		
F-TERM分类号	2H290/BD01 2H290/BE04 2H290/BF24 2H290/DA01 2H290/DA03 4F071/AA60X 4F071/AG15 4F071/AG28 4F071/AG31 4F071/AG34 4F071/AH12 4F071/AH19 4F071/BA02 4F071/BB02 4J043/PA04 4J043/PA08 4J043/PC015 4J043/PC016 4J043/QB26 4J043/RA35 4J043/SA06 4J043/SB01 4J043/SB03 4J043/TA22 4J043/TB01 4J043/TB03 4J043/UA022 4J043/UA122 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UB011 4J043/UB081 4J043/UB121 4J043/UB122 4J043/UB161 4J043/UB402 4J043/VA012 4J043/VA021 4J043/VA022 4J043/VA041 4J043/VA042 4J043/XA16 4J043/YA06 4J043/ZB11 4J043/ZB23		
审查员(译)	中村荣治		
优先权	1020070002387 2007-01-09 KR		
其他公开文献	JP2013100504A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种新型聚酰亚胺共聚物，其制备方法，含有该聚酰亚胺共聚物的液晶取向膜，其制备方法和包含该聚酰亚胺共聚物的液晶显示器。 解决方案：含有聚酰亚胺共聚物的液晶取向膜通过在聚酰胺酸共聚物酰亚胺化之前在流动链上照射紫外线来诱导取向，然后通过热处理进行酰亚胺化。它具有优异的热稳定性，无残像，并且液晶取向性优异。 点域1

