



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월05일
(11) 등록번호 10-1293426
(24) 등록일자 2013년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02F 1/133 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0088846

(22) 출원일자 2006년09월14일

심사청구일자 2011년07월14일

(65) 공개번호 10-2007-0032227

(43) 공개일자 2007년03월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00269493 2005년09월16일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004070345 A*

JP2004219559 A*

JP2005165240 A*

JP2005194451 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시기가이샤

일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2쵸메 26방 30고

(72) 발명자

다카하시 유타

일본 가나가와켄 미나미 아시하라시 나카누마 210 후지 샤신 필름가부시기가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

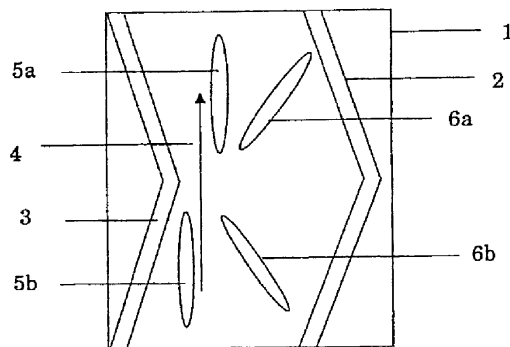
심사관 : 김홍섭

(54) 발명의 명칭 광학 이방성체, 편광판 및 액정 표시 장치

(57) 요약

(해결수단) 액정 화합물을 함유하는 조성물로 형성된 층상의 광학 이방성체로서, 그 광학 이방성체 표면의 법선 방향에서 측정한 리타레이션이 실질적으로 0 이고, 그 광학 이방성체의 두께를 d, 그 광학 이방성체를 40° 경사지게 하여 측정한 리타레이션을 Re(40)로 하였을 때, Re(40)/d 가 0.02 보다 큰 광학 이방성체이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

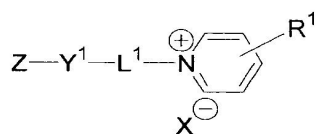
청구항 1

액정 화합물을 함유하는 조성물로 형성된 층상의 광학 이방성체로서,

상기 광학 이방성체 표면의 법선 방향에서 측정한 리타레이션이 실질적으로 0 이고, 상기 광학 이방성체의 두께를 d , 상기 광학 이방성체를 상기 표면의 법선 방향으로부터 40° 경사지게 하여 측정한 리타레이션을 $Re(40)$ 로 하였을 때, $Re(40)/d$ 가 0.02 보다 크며,

상기 조성물이, 하기 식(I)로 나타내어지는 피리디늄 유도체 화합물을 더욱 포함하는, 광학 이방성체.

(I)



(식 (I) 에 있어서, L^1 은 2 개의 연결기를 나타내고, R^1 은, 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자 수가 1~20 인 치환기로 치환된 치환 아미노기를 나타내고, X 는 음이온을 나타내고, Y^1 은 5 원환 또는 6 원환을 부분 구조로서 갖는 탄소수 1~30 인 2 개의 연결기를 나타내고, Z 는, 할로젠 치환 페닐기, 니트로 치환 페닐기, 시아노 치환 페닐기, 탄소원자 수가 1~10 인 알킬기로 치환된 페닐기, 탄소원자 수가 2~10 인 알콕시기로 치환된 페닐기, 탄소원자 수가 1~12 인 알킬기, 탄소원자 수가 2~20 인 알킬닐기, 탄소원자 수가 1~12 인 알콕시기, 탄소원자 수가 2~13 인 알콕시카르보닐기, 탄소원자 수가 7~26 인 아릴옥시카르보닐기, 탄소원자 수가 7~26인 아릴카르보닐옥시기를 각각 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 액정 화합물이 막대형 액정 화합물이고, 상기 막대형 액정 화합물의 분자가 상기 광학 이방성체의 표면에 대하여 실질적으로 수직으로 배향하고 있는, 광학 이방성체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 액정 화합물이 디스코틱 액정 화합물이고, 상기 디스코틱 액정 화합물의 분자가, 그 원반면을 상기 광학 이방성체의 표면에 대하여 실질적으로 수평으로 하여 배향하고 있는, 광학 이방성체.

청구항 4

제 1 항에 기재된 층상의 광학 이방성체와, 폴리머 필름의 적층체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 폴리머 필름이, 연신에 의해 광학 이방성을 발현시킨 필름인, 적층체.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 폴리머 필름이, 셀룰로오스 아실레이트 필름 또는 노르보르넨계 폴리머 필름인, 적층체.

청구항 7

편광막과, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 이방성체 또는 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 적층체를 포함하는, 편광판.

청구항 8

액정 셀과, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 이방성체, 또는 제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 적층체를 포함하는, 액정 표시장치.

청구항 9

액정 셀과, 제 7 항에 기재된 편광판을 포함하는, 액정 표시장치.

명세서**발명의 상세한 설명****발명의 목적****종래기술의 문헌 정보**

- [0009] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 평9-80424호
- [0010] (특허문헌 2) 일본 공개특허공보 평10-54982호
- [0011] (특허문헌 3) 일본 공개특허공보 평11-202323호
- [0012] (특허문헌 4) 일본 공개특허공보 평9-292522호
- [0013] (특허문헌 5) 일본 공개특허공보 평11-133408호
- [0014] (특허문헌 6) 일본 공개특허공보 평11-305217호
- [0015] (특허문헌 7) 일본 공개특허공보 평10-307291호

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0016] 본 발명은 액정 표시장치의 기술분야에 관한 것으로, 특히 IPS 모드, FFS 모드 또는 VA 모드의 액정 표시장치 등에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 IPS 모드 등의 액정 표시장치의 정면 콘트라스트비의 개선이나 시야각의 확대에 기여하는 광학 이방성체에 관한 것이다.
- [0017] 액정 표시장치로서는, 2 장의 직교한 편광판 사이에 네마틱 액정을 트위스트 배열시킨 액정층을 사이에 끼워, 전계를 기관에 대하여 수직인 방향으로 가하는 방식, 이른바 TN 모드가 널리 사용되고 있다. 이 방식에서는, 흑색 표시시에 액정이 기관에 대하여 상승하기 때문에, 경사 방향에서 보면 액정성 화합물에 의한 복굴절이 발생하여 광누설이 일어난다. 이 문제에 대하여, 액정성 화합물이 하이브리드 배향된 필름을 사용함으로써, 액정 셀을 광학적으로 보상하여 이 광누설을 방지하는 방식이 실용화되고 있다. 그러나, 액정성 화합물을 사용해도 액정 셀을 문제없이 완전히 광학적으로 보상하는 것은 매우 어렵고, 화면 아래 방향에서의 제조 반전이 완전히 억제되지 않는다는 문제가 발생하였다.
- [0018] 이러한 문제를 해결하기 위해서, 횡전계를 액정에 대하여 인가하는, 이른바 IPS 모드나 FFS 모드에 의한 액정 표시장치나, 유전율 이방성이 부(負)의 액정을 수직 배향하여 패널 내에 형성된 돌기나 슬릿 전극에 의해 배향 분할한 수직 배향(VA) 모드가 제안되어 실용화되고 있다. 최근, 이들 패널은 모니터 용도에 그치지 않고, 텔레비전 용도로서 개발이 진행되고 있으며, 그에 수반하여 화면의 휘도가 크게 향상되고 있다. 이로 인해, 이들 동작 모드에서 종래에 문제가 되지 않았던, 흑색 표시시의 대각 위치의 경사진 입사 방향에서의 미소한 광누설이 표시 품질의 저하 원인으로 나타나게 되었다.
- [0019] 이 색조나 흑색 표시의 시야각을 개선하는 수단 중의 하나로서, 액정층과 편광판 사이에 복굴절 특성을 갖는 광학 보상 재료를 배치하는 것이 IPS 나 FFS 모드에 있어서도 검토되고 있다. 예를 들어 경사시 액정층의 리타데이션(retardation)의 증감을 보상하는 작용을 갖는 광축이 서로 직교한 복굴절 매체를 기관과 편광판 사이에 배치함으로써, 백색 표시 또는 중간조 표시를 경사 방향에서 직시한 경우의 착색을 개선할 수 있음이 개시되어 있다(특허문헌 1 참조). 또한, 부의 고유 복굴절을 갖는 스티렌계 폴리머나 디스코틱 액정성 화합물로 이루어지는 광학 보상 필름을 사용하는 방법(특허문헌 2, 3, 4 참조)이나, 광학 보상 필름으로서 복굴절이 정(正)이고 광학축이 필름의 면내에 있는 막과 복굴절이 정이고 광학축이 필름의 법선 방향에 있는 막을 조합하

는 방법 (특허문헌 5 참조), 리타레이션이 2 분의 1 과장인 2 축성 광학 보상 시트를 사용하는 방법 (특허문헌 6 참조), 편광판의 보호막으로서 부의 리타레이션을 갖는 막을 사용하고, 이 표면에 정의 리타레이션을 갖는 광학 보상층을 형성하는 방식 (특허문헌 7 참조) 이 제안되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0020] 그러나, 연신 복굴절 폴리머 필름으로 이루어지는 광학 보상 시트를 사용하여 IPS 모드나 FFS 모드 액정 셀을 광학 보상하는 경우는, 복수의 필름을 사용할 필요가 있고, 그 결과, 광학 보상 시트의 두께가 증가하여 표시장치의 박형화에 불리하다. 또한, 이들 문제를 해결하기 위해서, 액정 재료를 배향시킨 광학 이방성 필름을 사용할 수 있지만, 액정 재료를 대면적으로 균일한 막두께로 도포하고, 균일하게 배향시키는 것이 어렵고, 얼룩이나 표면 요철이 발생하기 쉬워 수율의 저하를 초래하였다. 또한, 액정 재료의 배향성이 불충분하면, 액정 표시장치에 사용한 경우, 편광판을 통과한 입사 편광이 편광 해소되어 정면으로 빠지기 쉽고, 흑색 표시시에 광 누설이 발생하여 콘트라스트 저하 등의 문제가 발생하였다.

[0021] 본 발명은 상기 여러 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 균일성이 높고, 박막화된 광학 이방성체를 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 본 발명은, 정면 콘트라스트비가 높고, 시야각이 확대된 대화면에서 얼룩이 없는 고품위인 표시 성능을 갖는 액정 표시장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0022] 상기 과제를 해결하기 위한 수단은 이하와 같다.

[0023] (1) 액정 화합물을 함유하는 조성물로 형성된 층상의 광학 이방성체로서, 그 광학 이방성체 표면의 법선 방향에서 측정한 리타레이션이 실질적으로 0 이고, 그 광학 이방성체의 두께를 d , 그 광학 이방성체를 40° 경사지게 하여 측정한 리타레이션을 $Re(40)$ 로 하였을 때, $Re(40)/d$ 가 0.02 보다 큰 광학 이방성체.

[0024] (2) 상기 액정 화합물이 막대형 액정 화합물이고, 그 막대형 액정 화합물의 분자가 상기 광학 이방성체의 표면에 대하여 실질적으로 수직으로 배향하고 있는 (1)의 광학 이방성체.

[0025] (3) 상기 액정 화합물이 디스코틱 액정 화합물이고, 그 디스코틱 액정 화합물의 분자가, 그 원반면을 상기 광학 이방성체의 표면에 대하여 실질적으로 수평으로 하여 배향하고 있는 (1)의 광학 이방성체.

[0026] (4) (1)~(3) 중 어느 하나의 층상의 광학 이방성체와, 폴리머 필름의 적층체.

[0027] (5) 상기 폴리머 필름이, 연신에 의해 광학 이방성을 발현시킨 필름인 (4)의 적층체.

[0028] (6) 상기 폴리머 필름이, 셀룰로오스 아실레이트 필름 또는 노르보르넨계 폴리머 필름인 (4) 또는 (5)의 적층체.

[0029] (7) 편광막과, (1)~(3) 중 어느 하나의 광학 이방성체 또는 (4)~(6) 중 어느 하나의 적층체를 포함하는 편광판.

[0030] (8) 액정 셀과, (1)~(3) 중 어느 하나의 광학 이방성체, (4)~(6) 중 어느 하나의 적층체, 또는 (7)의 편광판을 포함하는 액정 표시장치.

발명의 구성 및 작용

발명의 실시형태

[0032] 이하에 있어서, 본 발명의 광학 보상 필름, 편광판 및 액정 표시장치의 실시형태에 관해서 순차적으로 설명한다. 또, 본 명세서에 있어서 「~」를 사용하여 표시되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로 포함하는 범위를 의미한다.

[0033] 또한, 본 명세서에 있어서 「평행」, 「직교」란, 엄밀한 각도 $\pm 10^\circ$ 미만의 범위내인 것을 의미한다. 이 범위는 엄밀한 각도와 오차가 $\pm 5^\circ$ 미만인 것이 바람직하고, $\pm 2^\circ$ 미만인 것이 보다 바람직하다. 또한, 「실질적으로 수직」이란, 엄밀한 수직의 각도보다 $\pm 20^\circ$ 미만의 범위내인 것을 의미한다. 이 범위는 엄밀한 각도와 오차가 $\pm 15^\circ$ 미만인 것이 바람직하고, $\pm 10^\circ$ 미만인 것이 보다 바람직하다. 또한, 「지상축」은, 굴절률이 최대가 되는 방향을 의미한다. 그리고 굴절률의 측정 파장은 특별한 기재가 없는 한, 가시광 영역의 $\lambda=550\text{nm}$ 에서의 값이다.

[0034] 본 명세서에 있어서 「편광판」이란, 특별히 언급하지 않는 한, 길이가 긴 편광판 및 액정 장치에 장착되는 크기로 재단된 (본 명세서에 있어서 「재단」에는 「편칭」 및 「커팅」등도 포함되는 것으로 함) 편광판의 양

쪽을 포함하는 의미로 사용된다. 또, 본 명세서에서는, 「편광막」 및 「편광판」을 구별하여 사용하지만, 「편광판」은 「편광막」의 적어도 한쪽 면에 그 편광막을 보호하는 투명 보호막을 갖는 적층체를 의미하는 것으로 한다.

[0035] 본 명세서에 있어서, R_e , R_{th} 는 각각 어떤 파장 λ 에서의 면내 리타레이션 및 두께 방향의 리타레이션을 나타낸다. R_e 는 KOBRA 21ADH (오지 계측 기기 (주) 제조)에서 파장 λ_{nm} 의 광을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정된다. R_{th} 는 상기 R_e , 면내의 지상축 (KOBRA 21ADH에 의해 판단됨)을 경사축 (회전축)으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 $+40^\circ$ 경사진 방향으로부터 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션값 및, 면내의 지상축을 경사축 (회전축)으로 하여 필름 법선 방향에 대하여 -40° 경사진 방향으로부터 파장 λ_{nm} 의 광을 입사시켜 측정한 리타레이션값의 계 3개의 방향에서 측정한 리타레이션값과 평균 굴절률의 가정값 및 입력된 막두께값을 기초로 KOBRA 21ADH가 산출한다. 여기에서 평균 굴절률의 가정값은 폴리머 핸드북 (JOHN WILEY & SONS, INC), 각종 광학 필름의 카탈로그 값을 사용할 수 있다. 평균 굴절률의 값이 이미 알려진 것이 아닌 것에 대해서는 아베굴절계로 측정할 수 있다. 주된 광학 필름의 평균 굴절률의 값을 이하에 예시한다: 셀룰로오스 아실레이트 (1.48), 시클로올레핀폴리머 (1.52), 폴리카보네이트 (1.59), 폴리메틸메타크릴레이트 (1.49), 폴리스티렌 (1.59)이다. 이들 평균 굴절률의 가정값과 막두께를 입력함으로써 KOBRA 21ADH는 n_x , n_y , n_z 를 산출한다. 이 산출된 n_x , n_y , n_z 로부터 $N_z=(n_x-n_z)/(n_x-n_y)$ 가 추가로 산출된다.

[0036] [광학 이방성체]

[0037] 본 발명은, 액정 화합물을 함유하는 조성물로 형성된 층상의 광학 이방성체에 관한 것이다. 그 층상의 광학 이방성체 표면에 대하여 법선 방향에서 측정한 리타레이션은 실질적으로 0이다. 상기 액정 화합물은 막대형 액정 화합물 또는 디스코틱 액정 화합물인 것이 바람직하다. 막대형 액정 화합물을 사용한 경우는, 상기 광학 이방성체에 있어서 막대형 분자가 수직 배향하고 있는 것이 바람직하고, 또는 디스코틱 액정 화합물을 사용한 경우는, 상기 광학 이방성체에 있어서 디스코틱 분자가 수평 배향하고 있는 것이 바람직하다.

[0038] 막대형 액정 화합물의 분자가 실질적으로 수직 배향, 또는 디스코틱 액정 화합물의 분자가 실질적으로 수평 배향하고 있는 경우는, 광학 이방성체의 면내 리타레이션은 실질적으로 0이 된다. 본 발명의 광학 이방성체는, 표면에 대하여 법선 방향으로부터 40° 경사지게 하여 측정한 리타레이션을 $R_e(40)$, 두께를 d 로 하였을 때, $R_e(40)/d$ 가 0.02보다 크다. $R_e(40)/d$ 는 0.202 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.206 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 면내 리타레이션이 0인 경우는, 경사지게 하는 축은 임의로 선택해도 된다. 복굴절 측정장치가 지상축 또는 진상축을 검출할 수 있는 경우에는, 그 중 어느 하나를 경사축으로 하고, 광학 이방성체를 40° 경사지게 하여 리타레이션을 측정한다. 경사 방향은 우측 회전 방향이거나 좌측 회전 방향이어도 되지만, 쌍방의 값이 0.2nm 이상 상이한 경우는, 쌍방의 값의 평균값으로 한다.

[0039] 액정성 화합물의 종류에 관해서는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 광학 이방성체는, 예를 들어, 저분자 액정성 화합물을 액정 상태에서 네마틱 배향으로 형성 후, 광가교나 열가교에 의해 고정화하여 제작해도 된다. 또, 고분자 액정성 화합물을 액정 상태에서 네마틱 배향으로 형성 후, 냉각함으로써 해당 배향을 고정화하여 제작해도 된다. 또 본 발명에서는, 광학 이방성체의 제작에 액정성 화합물이 사용되지만, 제작 과정에서 액정성 화합물은 중합 등에 의해 고정된 상태로 광학 이방성체에 함유되는 경우가 많아, 최종적으로는 액정성을 나타낼 필요는 없다. 중합성 액정성 화합물은, 다관능성 중합성 액정이어도 되고, 단관능성 중합성 액정성 화합물이어도 된다. 또한, 액정성 화합물은, 디스코틱 액정성 화합물이어도 되고, 막대형 액정성 화합물이어도 된다.

[0040] 본 발명의 광학 이방성체에 있어서, 액정 화합물의 분자는, 소정의 배향 상태, 바람직하게는 수직 배향 또는 수평 배향 중 어느 하나의 배향 상태로 고정되어 있는 것이 바람직하다. 정면 방향으로부터의 리타레이션이 0인 층상의 광학 이방성체를 형성하기 위해서는, 막대형 액정성 화합물의 장축이 필름면 (층상의 광학 이방성체의 층면)에 대하여 실질적으로 수직이거나, 또는 디스코틱 액정성 화합물의 원반면이 필름면 (층상의 광학 이방성체의 층면)에 대하여 실질적으로 수평인 것이 바람직하다. 막대형 액정성 화합물이 실질적으로 수직이라는 것은, 필름면 (층상의 광학 이방성체의 층면)과 막대형 액정성 화합물의 다이렉터가 이루는 각도 $70^\circ \sim 90^\circ$ 의 범위내인 것을 의미한다. $80^\circ \sim 90^\circ$ 가 보다 바람직하고, $85^\circ \sim 90^\circ$ 가 더욱 바람직하다. 디스코틱 액정성 화합물이 실질적으로 수평이라는 것은, 필름면 (층상의 광학 이방성체의 층면)과 디스코틱 액정성 화합물의 원반면이 이루는 각도의 평균값이 $0^\circ \sim 20^\circ$ 의 범위내인 것을 의미한다. $0^\circ \sim 10^\circ$ 가 보다 바람직하고, $0^\circ \sim 5^\circ$ 가 더욱 바람직하다.

[0041] 본 발명의 광학 이방성체는, 지지체 상에 형성해도 된다. 지지체와 그 광학 이방성체의 적층체는, 광학 보

상 필름으로서 액정 표시장치 등에 장착할 수 있다. 상기 적층체는, 본 발명의 광학 이방성체를, 광학 이방성층으로서 2 이상 갖고 있어도 된다. 또, 지지체와의 적층체뿐만 아니라, 본 발명의 광학 이방성체 자체도 단독으로 광학 보상 필름으로서 사용할 수 있다.

[0042] 이하, 지지체 상에, 본 발명의 광학 이방성체를 광학 이방성층으로서 갖는 광학 보상 필름의 양태에 대해, 제작에 사용되는 재료, 제작방법 등을 상세하게 설명한다.

[0043] 상기 광학 이방성층은, 막대형 액정성 화합물 또는 디스코틱 액정성 화합물 등의 액정성 화합물과, 원하는 바에 따라, 하기의 중합 개시제나 배향 제어제나 다른 첨가제를 함유하는 조성물로 형성할 수 있다.

[0044] [디스코틱 액정성 화합물]

[0045] 본 발명에서는, 디스코틱 액정성 화합물을 사용하여 광학 이방성층을 형성하는 것이 바람직하고, 트리페닐렌 액정을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 디스코틱 액정성 화합물은, 다양한 문헌 (C.Destrade et al., Mol.Cryst.Liq.Cryst., vol.71, page 111 (1981); 일본화학회 편, 계간화학총설, No.22, 액정의 화학, 제 5 장, 제 10 장 제 2 절 (1994); B.Kohneet al., Angew.Chem.Soc.Chem.Comm., page 1794 (1985); J.Zhang et al., J.Am.Chem.Soc., vol.116, page 2655 (1994)) 에 기재되어 있다. 디스코틱 액정성 화합물의 중합에 관해서는, 일본 공개특허공보 평8-27284호에 기재가 있다.

[0046] 디스코틱 액정성 화합물은, 중합에 의해 고정 가능하도록 중합성기를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, 디스코틱 액정성 화합물의 원반상 코어에, 치환기로서 중합성기를 결합시킨 구조를 생각할 수 있는데, 단 원반상 코어에 중합성기를 직결시키면, 중합 반응에 있어서 배향 상태를 유지하는 것이 곤란해진다. 그래서, 원반상 코어와 중합성기 사이에 연결기를 갖는 구조가 바람직하다. 즉, 중합성기를 갖는 디스코틱 액정성 화합물은, 하기 식으로 나타내어지는 화합물인 것이 바람직하다.

[0047] $D(-L-P)_n$

[0048] 식 중, D 는 원반상 코어이고, L 은 2 개의 연결기이고, P 는 중합성기이고, n 은 4~12 의 정수이다. 상기 식 중 원반상 코어 (D), 2 개의 연결기 (L) 및 중합성기 (P) 의 바람직한 구체예는, 각각 일본 공개특허공보 2001-4837호에 기재된 (D1)~(D15), (L1)~(L25), (P1)~(P18) 이고, 동 공보에 기재된 내용을 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 디스코틱 액정성 화합물의 디스코틱 네마틱 액정상-고상 전이온도는 70~300℃ 가 바람직하고, 70~170℃ 가 더욱 바람직하다.

[0049] [막대형 액정성 화합물]

[0050] 본 발명에서는, 막대형 액정성 화합물을 사용하여 광학 이방성층을 형성하는 것이 바람직하다. 막대형 액정성 화합물로서는, 아조메틴류, 아족시류, 시아노비페닐류, 시아노페닐에스테르류, 벤조산에스테르류, 시클로헥산카르복실산페닐에스테르류, 시아노페닐시클로헥산류, 시아노 치환 페닐피리미딘류, 알콕시 치환 페닐피리미딘류, 페닐디옥산류, 톨란류 및 알케닐시클로헥실벤조이트릴류가 바람직하게 사용된다. 이상과 같은 저분자 액정성 화합물뿐만 아니라, 고분자 액정성 화합물도 사용할 수 있다. 막대형 액정성 화합물을 중합에 의해 배향을 고정하는 것이 보다 바람직하다. 액정성 화합물에는 활성 광선이나 전자선, 열 등에 의해 중합이나 가교 반응을 일으킬 수 있는 부분 구조를 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 그 부분 구조의 개수는 바람직하게는 1~6 개, 보다 바람직하게는 1~3 개이다. 중합성 막대형 액정성 화합물로서는, Makromol.Chem., 190 권, 2255 페이지 (1989 년), Advanced Materials 5 권, 107 페이지 (1993 년), 미국 특허 제4683327호 명세서, 동 5622648호 명세서, 동 5770107호 명세서, 국제공개 W095/22586호, 동 95/24455호, 동 97/00600호, 동 98/23580호, 동 98/52905호, 일본 공개특허공보 평1-272551호, 동 6-16616호, 동 7-110469호, 동 11-80081호, 일본 공개특허공보 2001-328973호, 일본 공개특허공보 2004-240188호, 일본 공개특허공보 2005-99236호, 일본 공개특허공보 2005-99237호, 일본 공개특허공보 2005-121827호, 일본 공개특허공보 2002-30042호 등에 기재된 화합물을 사용할 수 있다.

[0051] 또, 상기 광학 이방성층이 $Re(40)/d > 0.02$ 의 조건을 만족시키기 위해서는, 고유 복굴절이 큰 액정성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 고유 복굴절이 큰 액정성 화합물을 사용하면, 형성되는 광학 이방성층이 박층이더라도 높은 복굴절성을 나타내어, 상기 식을 만족하는 광학 이방성층을 용이하게 제작할 수 있다.

[0052] [수직 배향 촉진제]

[0053] 액정성 화합물을 균일하게 수직 배향시키기 위해서는, 배향막 계면층 및 공기 계면층에서 액정성 화합물을 수직

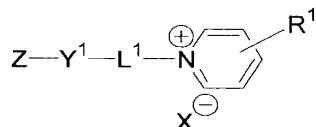
으로 배향 제어하는 것이 필요하다. 이 목적을 위해, 배향막에 배제 체적 효과, 정전기적 효과 또는 표면 에너지 효과에 의해 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용을 하게 하는 화합물을 첨가한 조성물을 채용해도 된다. 또, 공기 계면층의 배향 제어에 관해서는 액정성 화합물의 배향시에 공기 계면에 편재시켜, 그 배제 체적 효과, 정전기적 효과, 또는 표면 에너지 효과에 의해 액정성 화합물을 수직으로 배향시키는 작용을 하게 하는 화합물을 배합한 액정성 조성물을 채용해도 된다. 이러한 배향막 계면층에서 액정성 화합물의 분자를 수직으로 배향시키는 것을 촉진하는 화합물 (배향막 계면층 수직 배향제)로서는, 피리디늄 유도체가 바람직하게 사용된다. 공기 계면층에서 액정성 화합물의 분자를 수직으로 배향시키는 것을 촉진하는 화합물 (공기 계면층 수직 배향제)로서는, 그 화합물이 공기 계면층에 편재되는 것을 촉진시키는 플루오로 지방족기와, 카르복실기 (-COOH), 술포기 (-SO₃H), 포스포늄시기 {-OP(=O)(OH)₂} 및 그것들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 친수성기를 함유하는 화합물이 바람직하게 사용된다. 또한, 이들 화합물을 배합함으로써, 예를 들어 액정성 조성물을 도포액으로서 조제한 경우에, 그 도포액의 도포성이 개선되어, 얼룩, 들뜸의 발생이 억제된다. 이하에 수직 배향제에 관해서 상세하게 설명한다.

[0054] [배향막 계면층 수직 배향제]

[0055] 본 발명에 사용 가능한 배향막 계면층 수직 배향제로서는, 하기 식 (I)로 표시되는 피리디늄 유도체 (피리디늄염)가 바람직하게 사용된다. 이 피리디늄 유도체의 적어도 1 종을 상기 액정성 조성물에 첨가함으로써, 디스코틱 액정성 화합물의 분자를 배향막 근방에서 실질적으로 수직으로 배향시킬 수 있다.

[0056] [화학식 1]

(I)



[0057]

[0058] 식 (I)에 있어서, L¹은 2 개의 연결기를 나타내고, 알킬렌기와 -O-, -S-, -CO-, -SO₂-, -NR^a- (단, R^a는 탄소원자 수가 1~5의 알킬기 또는 수소원자임), 알케닐렌기, 알키닐렌기 또는 아릴렌기와의 조합으로 이루어지는 탄소원자 수가 1~20인 2 개의 연결기인 것이 바람직하다. 알킬렌기는 직쇄이거나 분지이어도 된다.

[0059] 식 (I)에 있어서, R¹은, 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자 수가 1~20인 치환기로 치환된 치환 아미노기이다. R¹이 치환 아미노기인 경우, 지방족기에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하다. 지방족기는, 예를 들어 알킬기, 치환 알킬기, 알케닐기, 치환 알케닐기, 알키닐기 및 치환 알키닐기를 들 수 있다.

또한, R¹이 2 치환 아미노기인 경우, 2 개의 지방족기가 서로 결합하여 합질소 복소환을 형성해도 된다.

이 때 형성되는 합질소 복소환은 5 원환 또는 6 원환인 것이 바람직하다. R¹은 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자 수가 1~20인 치환 아미노기인 것이 바람직하고, 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자 수가 2~12인 치환 아미노기인 것이 보다 바람직하고, 수소원자, 무치환의 아미노기 또는 탄소원자 수가 2~8인 치환 아미노기인 것이 더욱 바람직하다. R¹이 아미노기인 경우, 피리디늄환의 4 위에 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0060] 식 (I)에 있어서, X는 음이온이다. 음이온의 예에는, 할로젠 음이온 (예를 들어, 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온 등), 술포산 이온 (예를 들어, 메탄술포산 이온, 트리플루오로메탄술포산 이온, 메틸황산 이온, p-톨루엔술포산 이온, p-클로로벤젠술포산 이온, 1,3-벤젠디술포산 이온, 1,5-나프탈렌디술포산 이온, 2,6-나프탈렌디술포산 이온 등), 황산 이온, 탄산 이온, 질산 이온, 티오시안산 이온, 과염소산 이온, 테트라플루오로붕산 이온, 피크린산 이온, 아세트산 이온, 포름산 이온, 트리플루오로아세트산 이온, 인산 이온 (예를 들어, 헥사플루오로인산 이온), 수산 이온 등을 들 수 있다. X는, 바람직하게는 할로젠 음이온, 술포네이트 이온, 수산 이온이다.

[0061] 식 (I)에 있어서, Y¹은 5 원환 또는 6 원환을 부분 구조로서 갖는 탄소수 1~30인 2 개의 연결기이다. Y¹에 포함되는 고리형 부분 구조는 시클로헥실환, 방향족환 또는 복소환인 것이 보다 바람직하다. 방향족환

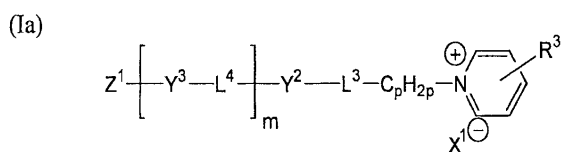
으로서는, 벤젠환, 인덴환, 나프탈렌환, 플루오렌환, 페난트렌환, 안트라센환, 비페닐환 및, 피렌환을 들 수 있다. 벤젠환, 비페닐환 및, 나프탈렌환이 더욱 바람직하다. 복소환을 구성하는 복소원자로서는, 질소원자, 산소원자 및 황원자가 바람직하고, 예를 들어, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 피롤린환, 피롤리딘환, 옥사졸환, 이속사졸환, 티아졸환, 이소티아졸환, 이미다졸환, 이미다졸린환, 이미다졸리딘환, 피라졸환, 피라졸린환, 피라졸리딘환, 트리아졸환, 푸라잔환, 테트라졸환, 피란환, 디옥산환, 디티안환, 티인환, 피리딘환, 피페리딘환, 옥사진환, 모로폴린환, 티아진환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페라진환 및 트리아진환 등을 들 수 있다. 복소환은 6 원환인 것이 바람직하다. Y 로 표시되는 5 원환 또는 6 원환을 부분 구조로서 갖는 2 개의 연결기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0062] 식 (I) 에 있어서, Z 는, 할로젠 치환 페닐기, 니트로 치환 페닐기, 시아노 치환 페닐기, 탄소원자 수가 1~10 인 알킬기로 치환된 페닐기, 탄소원자 수가 2~10 인 알콕시기로 치환된 페닐기, 탄소원자 수가 1~12 인 알킬기, 탄소원자 수가 2~20 인 알킬닐기, 탄소원자 수가 1~12 인 알콕시기, 탄소원자 수가 2~13 인 알콕시카르보닐기, 탄소원자 수가 7~26 인 아릴옥시카르보닐기, 탄소원자 수가 7~26인 아릴카르보닐옥시기이고, 시아노 치환 페닐기, 할로젠 치환 페닐기, 탄소원자 수가 1~10 인 알킬기로 치환된 페닐기, 탄소원자 수가 2~10 인 알콕시기로 치환된 페닐기, 탄소원자 수가 7~26 인 아릴옥시카르보닐기 또는 탄소원자 수가 7~26 인 아릴카르보닐옥시기인 것이 바람직하다.

[0063] Z 는, 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기의 예에는, 할로젠원자 (불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 니트로기, 탄소원자 수가 1~16 인 알킬기, 탄소원자 수가 1~16 인 알케닐기, 탄소원자 수가 1~16 인 알킬닐기, 탄소원자 수가 1~16 인 할로젠 치환 알킬기, 탄소원자 수가 1~16 인 알콕시기, 탄소원자 수가 2~16 인 아실기, 탄소원자 수가 1~16 인 알킬티오기, 탄소원자 수가 2~16 인 아실옥시기, 탄소원자 수가 2~16 인 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 탄소원자 수가 2~16 인 알킬 치환 카르바모일기 및 탄소원자 수가 2~16 인 아실아미노기가 포함된다.

[0064] 본 발명에 사용되는 피리디늄 화합물로서는, 하기 식 (Ia) 로 표시되는 피리디늄 화합물이 바람직하다.

[0065] [화학식 2]



[0066]

[0067] 식 (Ia) 에 있어서, L³ 은, 단결합, -O-, -O-CO-, -CO-O-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -O-AL-O-, -O-AL-O-CO-, -O-AL-CO-O-, -CO-O-AL-O-, -CO-O-AL-O-CO-, -CO-O-AL-CO-O-, -O-CO-AL-O-, -O-CO-AL-O-CO- 또는 O-CO-AL-CO-O- 이다. AL 은, 탄소원자 수가 1~10 인 알킬렌기이다. L³ 은, 단결합, -O-, -O-AL-O-, -O-AL-O-CO-, -O-AL-CO-O-, -CO-O-AL-O-, -CO-O-AL-O-CO-, -CO-O-AL-CO-O-, -O-CO-AL-O-, -O-CO-AL-O-CO- 또는 O-CO-AL-CO-O- 인 것이 바람직하고, 단결합 또는 O-인 것이 보다 바람직하다.

[0068] 식 (Ia) 에 있어서, L⁴ 는 단결합, -O-, -O-CO-, -CO-O-, -C≡C-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH- 또는 N=N- 이다.

[0069] 식 (Ia) 에 있어서, R³ 은, 수소원자, 무치환 아미노기 또는 탄소원자 수가 2~20 인 알킬치환 아미노기이다. R³ 이 디알킬치환 아미노기인 경우, 2 개의 알킬기가 서로 결합하여 함질소 복소환을 형성해도 된다. 이 때 형성되는 함질소 복소환은 5 원환 또는 6 원환이 바람직하다. R³ 은 수소원자, 무치환 아미노기 또는 탄소원자 수가 2~12 인 디알킬치환 아미노기가 더욱 바람직하고, 수소원자, 무치환 아미노기 또는 탄소원자 수가 2~8 인 디알킬치환 아미노기가 가장 바람직하다. R³ 이 무치환 아미노기인 경우, 피리디늄환의 4 위치가 아미노 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0070] 식 (Ia) 에 있어서, Y² 및 Y³ 은, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 되는 6 원환으로 이루어지는 2 개의 기이다. 6 원환의 예는, 지방족환, 방향족환 (벤젠환) 및 복소환을 들 수 있다. 6 원 지방족환의 예는, 시클로헥산환, 시클로헥센환 및 시클로헥사디엔환을 들 수 있다. 6 원 복소환의 예는, 피란환, 디옥산환,

디티안환, 티인환, 피리딘환, 피페리딘환, 옥사진환, 모르폴린환, 티아진환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환, 피페라진환 및 트리아진환을 들 수 있다. 6 원환에, 다른 6 원환 또는 5 원환이 축합하고 있어도 된다.

[0071] 치환기의 예는, 할로젠원자, 시아노기, 탄소원자 수가 1~12 인 알킬기 및 탄소원자 수가 1~12 인 알콕시기를 들 수 있다. 알킬기 및 알콕시기는, 탄소원자 수가 2~12 인 아실기 또는 탄소원자 수가 2~12 인 아실옥시기로 치환되어 있어도 된다. 아실기 및 아실옥시기의 정의는, 후술한다.

[0072] 식 (Ia) 에 있어서, X^1 은 음이온이다. X^1 은, 1 개의 음이온인 것이 바람직하다. 음이온의 예에는, 할로젠 음이온 (예를 들어, 불소 이온, 염소 이온, 브롬 이온, 요오드 이온) 및 술폰산 이온 (예를 들어, 메탄술폰산 이온, p-톨렌술폰산 이온, 벤젠술폰산 이온) 이 포함된다.

[0073] 식 (Ia) 에 있어서, Z^1 는 수소원자, 시아노기, 탄소원자 수가 1~12 인 알킬기 또는 탄소원자 수가 1~12 인 알콕시기로, 알킬기 및 알콕시기는 각각 탄소원자 수가 2~12 인 아실기 또는 탄소원자 수가 2~12 인 아실옥시기로 치환되어 있어도 된다.

[0074] 식 (Ia) 에 있어서, m 은 1 또는 2 이고, m 이 2 인 경우, 2 개의 L^4 및 2 개의 Y^3 은 상이해도 된다.

[0075] m 이 2 인 경우, Z^1 은, 시아노기, 탄소원자 수가 1~10 인 알킬기 또는 탄소원자 수가 1~10 인 알콕시기인 것이 바람직하다.

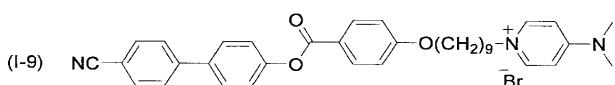
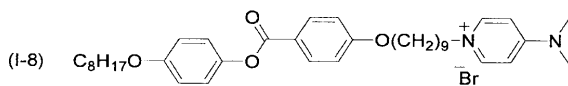
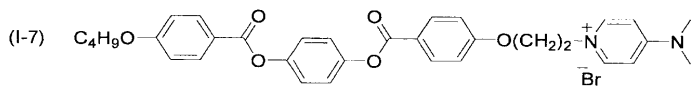
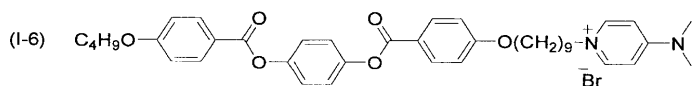
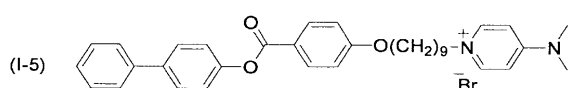
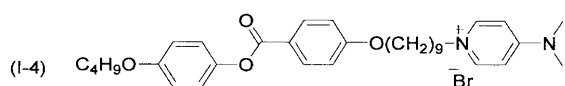
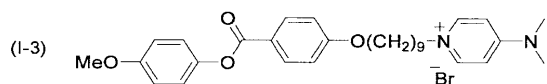
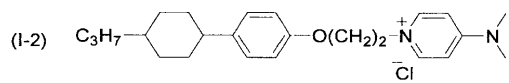
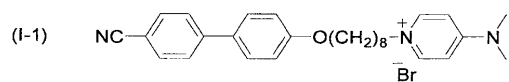
[0076] m 이 1 인 경우, Z^1 은, 탄소원자 수가 7~12 인 알킬기, 탄소원자 수가 7~12 인 알콕시기, 탄소원자 수가 7~12 인 아실 치환 알킬기, 탄소원자 수가 7~12 인 아실 치환 알콕시기, 탄소원자 수가 7~12 인 아실옥시 치환 알킬기 또는 탄소원자 수가 7~12 인 아실옥시 치환 알콕시기인 것이 바람직하다.

[0077] 아실기는 -CO-R, 아실옥시기는 -O-CO-R 로 표시되고, R 은 지방족기 (알킬기, 치환 알킬기, 알케닐기, 치환 알케닐기, 알키닐기, 치환 알키닐기) 또는 방향족기 (아릴기, 치환 아릴기) 이다. R 은, 지방족기인 것이 바람직하고, 알킬기 또는 알케닐기인 것이 더욱 바람직하다.

[0078] 식 (Ia) 에 있어서, p 는 1~10 의 정수이다. C_pH_{2p} 는, 분지 구조를 갖고 있어도 되는 쇠상 알킬렌기를 의미한다. C_pH_{2p} 는, 직쇄상 알킬렌기인 것이 바람직하다. 또한, p 는 1 또는 2 인 것이 보다 바람직하다.

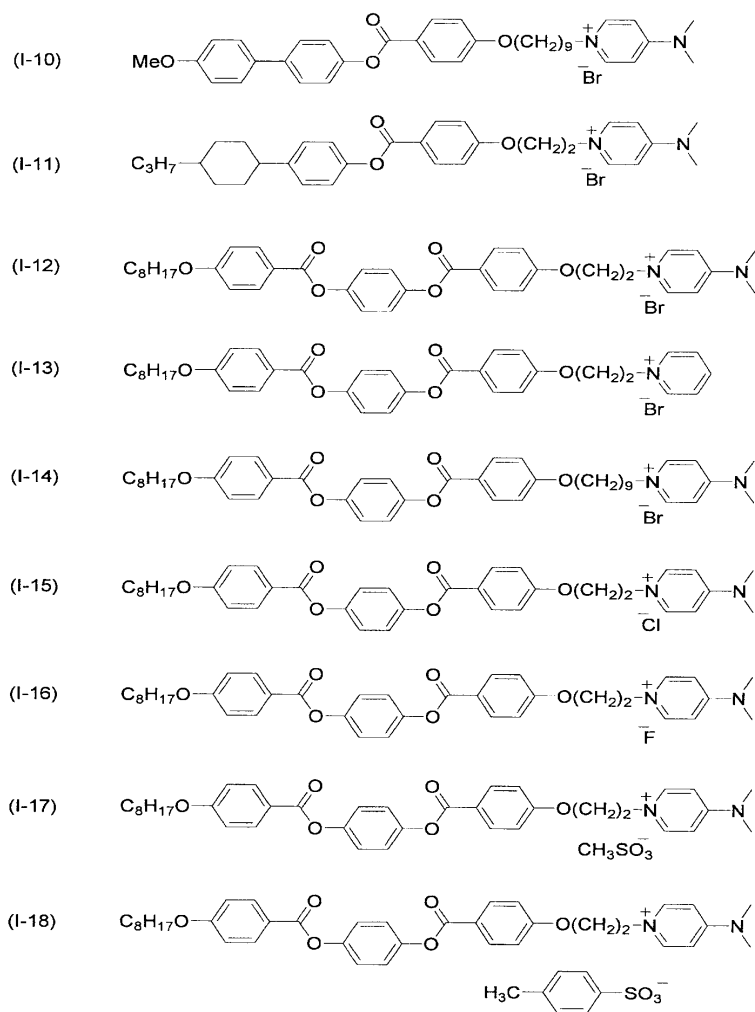
[0079] 이하에, 식 (I) 및 /또는 (Ia) 로 표시되는 화합물의 구체예를 나타낸다. 여기서, Me 는 메틸기를 나타낸다.

[0080] [화합식 3]



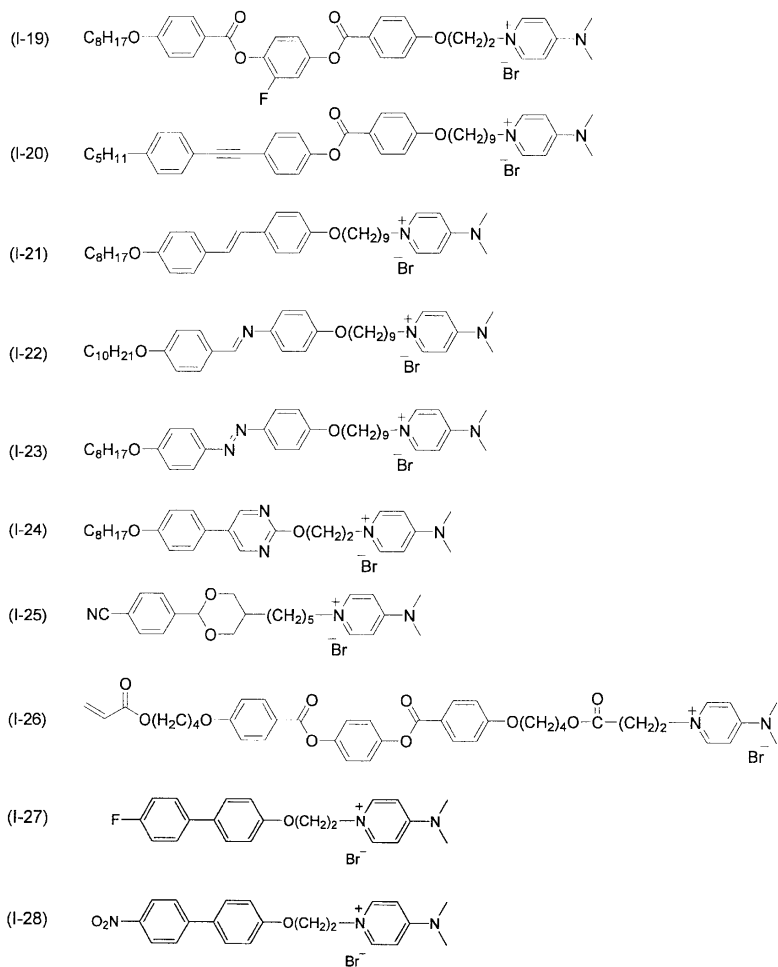
[0081]

[0082] [화학식 4]



[0083]

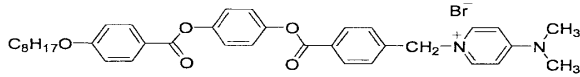
[0084] [화학식 5]



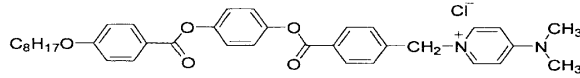
[0085]

[0086] [화학적 6]

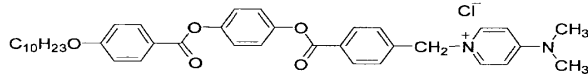
(I-29)



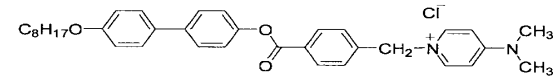
(I-30)



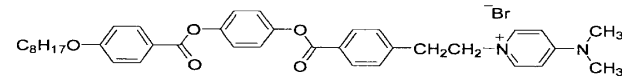
(I-31)



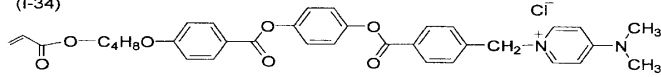
(I-32)



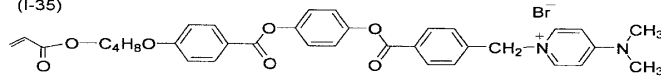
(I-33)



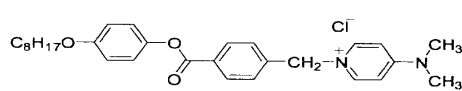
(I-34)



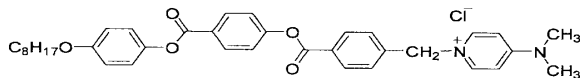
(I-35)



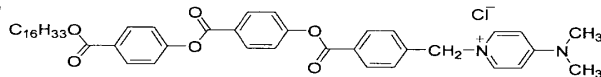
(I-36)



(I-37)



(I-38)



[0087]

[0088] 피리디늄 유도체는, 일반적으로 피리딘환을 알킬화 (멘슈트킨 (Menschutkin) 반응) 하여 얻어진다.

[0089] 상기 액정성 조성물 중에 있어서의 상기 피리디늄 유도체의 함유량의 바람직한 범위는, 그 용도에 따라 상이하지만, 액정성 조성물 (도포액으로서 조제한 경우는 용매를 제외한 액정성 조성물) 중 0.005~8 질량% 인 것이 바람직하고, 0.01~5 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0090] [공기 계면층 수직 배향제]

[0091] 본 발명에 사용 가능한 공기 계면층 수직 배향제로서는, 플루오로 지방족기와, 카르복실기 (-COOH), 술폰기 (-SO₃H), 포스포늄시기 {-OP(=O)(OH)₂} 및 그것들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 친수성기를 함유하는 플루오로 지방족기 함유 폴리머 (이하, 「불소계 폴리머」 라고 함), 또는 일반식 (III) 으로 표시되는 함불소 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0092] 우선, 불소계 폴리머에 관해서 설명한다.

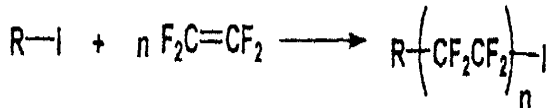
[0093] 본 발명에 사용 가능한 불소계 폴리머는, 플루오로 지방족기와, 카르복실기 (-COOH), 술폰기 (-SO₃H), 포스포늄시기 {-OP(=O)(OH)₂} 및 그것들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 친수성기를 함유하는 것을 특징으로 한다. 폴리머의 종류로서는, 「개정 고분자합성의 화학」 (오오츠 다카유키 저, 발행: 주식회사 화학 동인, 1968) 1~4 페이지에 기재가 있으며, 예를 들어, 폴리올레핀류, 폴리에스테르류, 폴리아미드류, 폴리이미드류, 폴리우레탄류, 폴리카보네이트류, 폴리술폰류, 폴리카보네이트류, 폴리에테르류, 폴리아세탈류, 폴리케톤류, 폴리페닐렌옥사이드류, 폴리페닐렌설파이드류, 폴리알릴레이트류, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 류, 폴리비닐리덴폴로라이드류, 셀룰로오스 유도체 등을 들 수 있다. 상기 불소계 폴리머는 폴리올레핀류인 것

이 바람직하다.

[0094] 상기 불소계 폴리머는, 플루오로 지방족기를 측쇄에 갖는 폴리머이다. 상기 플루오로 지방족기는, 탄소수 1~12 인 것이 바람직하고, 6~10 인 것이 보다 바람직하다. 지방족기는 쇠상이거나 환상이어도 되고, 쇠상인 경우는 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 된다. 그 중에서도, 직쇄상의 탄소수 6~10 인 플루오로 지방족기가 바람직하다. 불소원자에 의한 치환의 정도에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 지방족기 중 50% 이상의 수소원자가 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 60% 이상이 치환되어 있는 것이 보다 바람직하다. 플루오로 지방족기는, 에스테르 결합, 아마이드 결합, 이미드 결합, 우레탄 결합, 우레아 결합, 에테르 결합, 티오에테르 결합, 방향족환 등을 통하여 폴리머 주쇄와 결합한 측쇄에 포함된다. 플루오로 지방족기의 하나는 텔로메리제이션법 (텔로머법이라고도 함) 또는 올리고메리제이션법 (올리고머법이라고도 함)에 의해 제조된 플루오로 지방족 화합물로부터 유도되는 것이다. 이들 플루오로 지방족 화합물의 제조법에 관해서는, 예를 들어 「불소 화합물의 합성과 기능」 (감수: 이시카와 노부오, 발행: 주식회사 CMC, 1987)의 117~118 페이지나, 「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」 (Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)의 747~752 페이지에 기재되어 있다. 텔로메리제이션법이란, 요오드화물 등의 연쇄 이동 상수가 큰 알킬할라이드를 테로겐으로 하고, 테트라플루오로에틸렌 등의 불소 함유 비닐 화합물의 라디칼 중합을 실시하여, 텔로머를 합성하는 방법이다 (Scheme-1에 예를 나타냄).

[화학식 7]

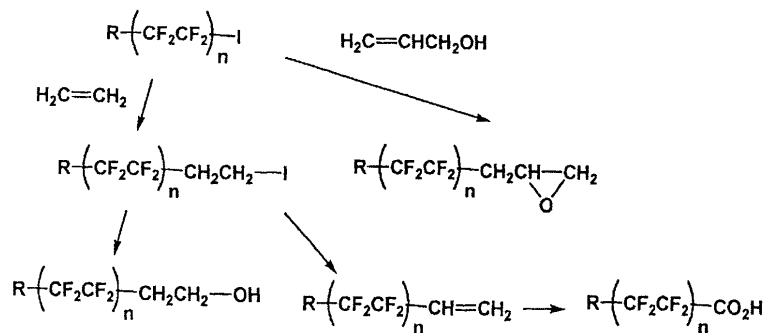
Scheme1



[0098] 얻어진 말단 요오드화 텔로머는 통상, 예를 들어 [Scheme2]와 같은 적절한 말단 화학 수식이 실시되고, 플루오로 지방족 화합물로 유도된다. 이들 화합물은 필요에 따라, 추가로 원하는 모노머 구조로 변환되어, 불소계 폴리머의 제조에 사용된다.

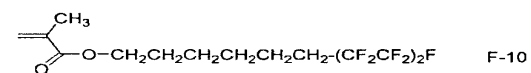
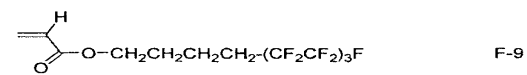
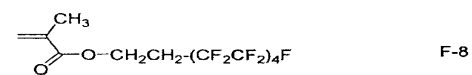
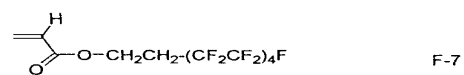
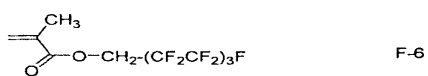
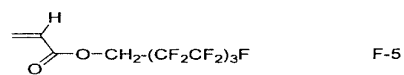
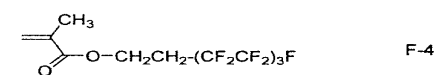
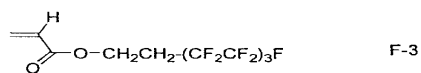
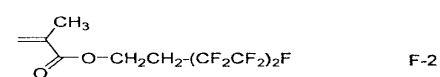
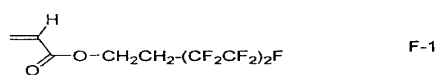
[화학식 8]

Scheme2



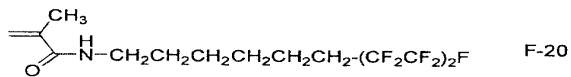
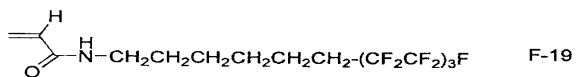
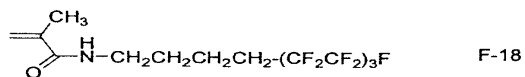
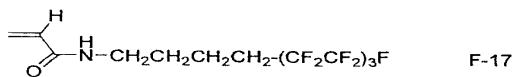
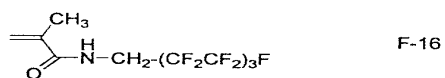
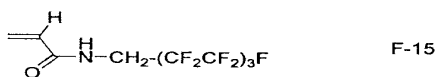
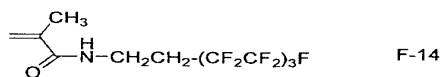
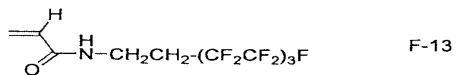
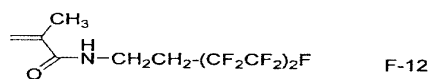
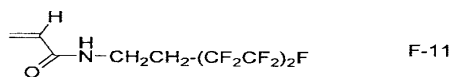
[0102] 본 발명에 사용 가능한 불소계 폴리머의 제조에 이용 가능한 모노머의 구체예를 이하에 예시하지만, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.

[0103] [화학식 9]



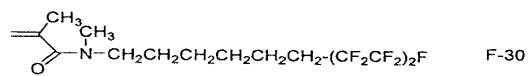
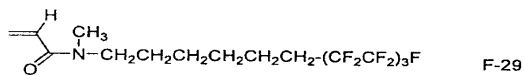
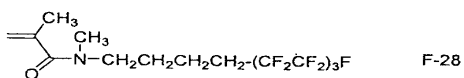
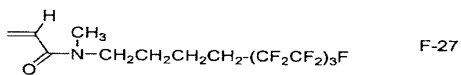
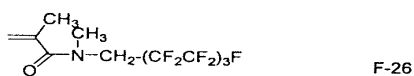
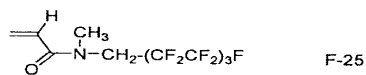
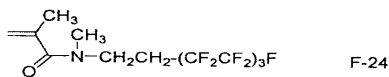
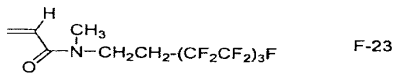
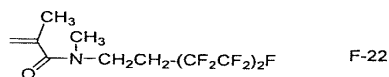
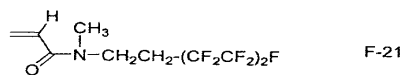
[0104]

[0105] [화학식 10]



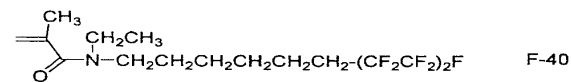
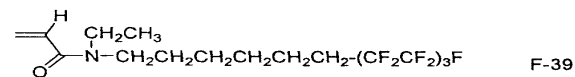
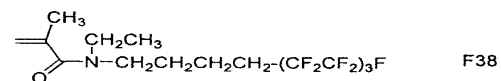
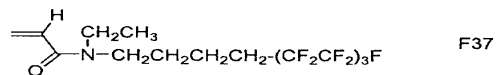
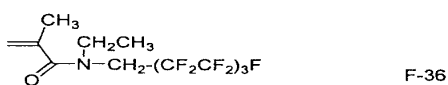
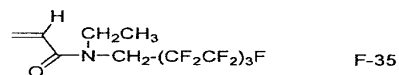
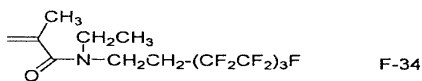
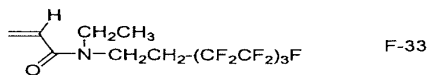
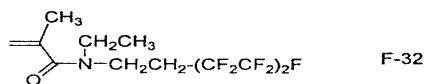
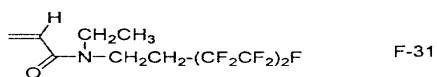
[0106]

[0107] [화학식 11]



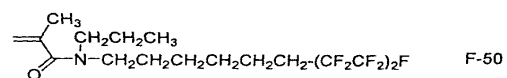
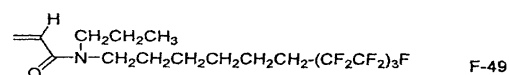
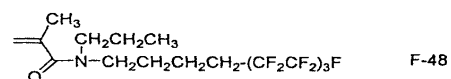
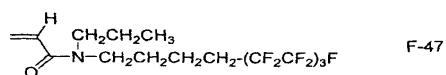
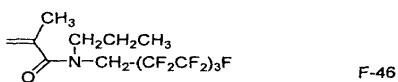
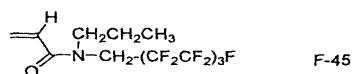
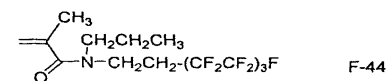
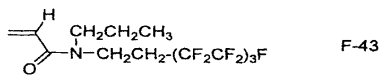
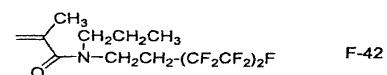
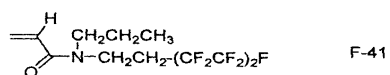
[0108]

[0109] [화학식 12]



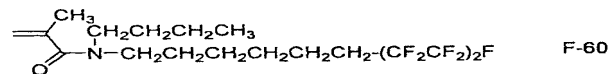
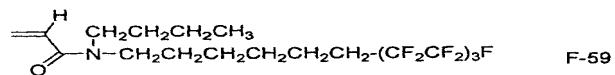
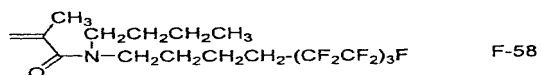
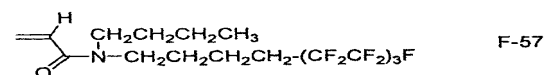
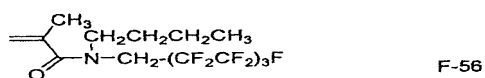
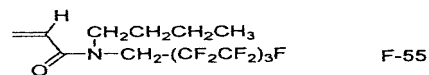
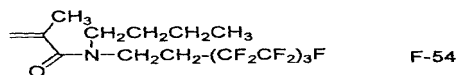
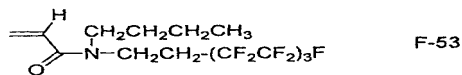
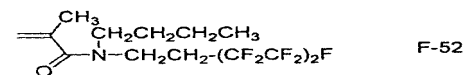
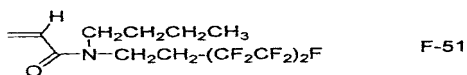
[0110]

[0111] [화학식 13]



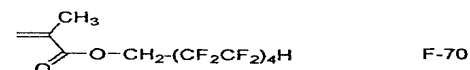
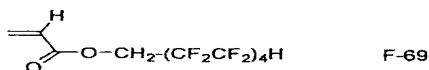
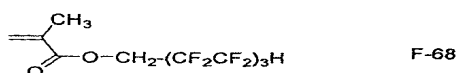
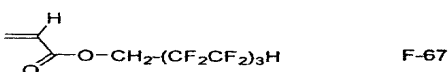
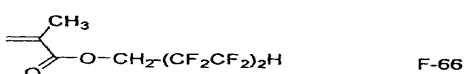
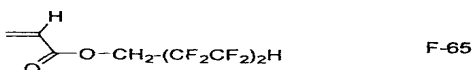
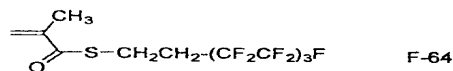
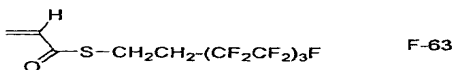
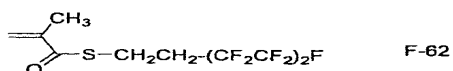
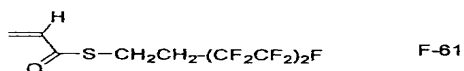
[0112]

[0113] [화학식 14]



[0114]

[0115] [화학식 15]

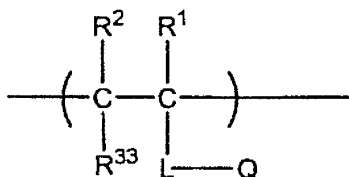


[0116]

[0117] 본 발명에 사용 가능한 불소계 폴리머의 일 양태는, 플루오로 지방족기 함유 모노머 (이하, 「불소계 모노머」라고도 함)로부터 유도되는 반복 단위와, 하기 식 (II)로 표시되는 친수성기를 함유하는 반복 단위를 갖는 공중합체이다.

[0118] [화학식 16]

(II)



[0119]

[0120] 상기 식 (II)에 있어서, R^1 , R^2 및 R^{33} 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. Q는 카르복실기 ($-\text{COOH}$) 또는 그 염, 술포기 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 또는 그 염, 또는 포스포늄시기 $\{-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2\}$ 또는 그 염을 나타낸다. L은 하기의 연결기군에서 선택되는 임의의 기, 또는 그것들 2개 이상을 조합하여 형성되는 2개의 연결기를 나타낸다.

[0121] (연결기군)

[0122] 단결합, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NR}^b-$ (R^b 는 수소원자, 알킬기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타냄), $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,

$-P(=O)(OR^f)- (R^f$ 는 알킬기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타냄), 알킬렌기 및 아릴렌기.

[0123] 식 (II) 중, R^1 , R^2 및 R^{33} 은, 각각 독립적으로 수소원자 또는 하기에 예시한 치환기군에서 선택되는 치환기를 나타낸다.

[0124] (치환기군)

[0125] 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~8 의 알킬기이고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, n-옥틸기, n-데실기, n-헥사데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있음), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~8 의 알케닐기이고, 예를 들어, 비닐기, 아릴기, 2-부테닐기, 3-펜테닐기 등을 들 수 있음), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~8 의 알킬닐기이고, 예를 들어, 프로파르길기, 3-펜티닐기 등을 들 수 있음), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 아릴기이고, 예를 들어, 페닐기, p-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있음), 아르알킬기 (바람직하게는 탄소수 7~30, 보다 바람직하게는 탄소수 7~20, 더욱 바람직하게는 탄소수 7~12 의 아르알킬기이고, 예를 들어, 벤질기, 펜에틸기, 3-페닐프로필기 등을 들 수 있음), 치환 또는 무치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 더욱 바람직하게는 탄소수 0~6 의 아미노기이고, 예를 들어, 무치환 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 아닐리노기 등을 들 수 있음),

[0126] 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~10 의 알콕시기이고, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 2~10 의 알콕시카르보닐기이고, 예를 들어, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있음), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 2~10 의 아실옥시기이고, 예를 들어, 아세톡시기, 벤조일옥시기 등을 들 수 있음), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~10 의 아실아미노기이고, 예를 들어 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~12 의 알콕시카르보닐아미노기이고, 예를 들어, 메톡시카르보닐아미노기 등을 들 수 있음), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 7~12 의 아릴옥시카르보닐아미노기이고, 예를 들어, 페닐옥시카르보닐아미노기 등을 들 수 있음), 술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐아미노기이고, 예를 들어, 메탄술포닐아미노기, 벤젠술포닐아미노기 등을 들 수 있음), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 0~12 의 술포모일기이고, 예를 들어, 술포모일기, 메틸술포모일기, 디메틸술포모일기, 페닐술포모일 등을 들 수 있음), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 카르바모일기이고, 예를 들어, 무치환의 카르바모일기, 메틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등을 들 수 있음),

[0127] 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 알킬티오기이고, 예를 들어, 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있음), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 아릴티오기이고, 예를 들어, 페닐티오기 등을 들 수 있음), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐기이고, 예를 들어, 메실기, 토실기 등을 들 수 있음), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐기이고, 예를 들어, 메탄술포닐기, 벤젠술포닐기 등을 들 수 있음), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 우레이도기이고, 예를 들어, 무치환의 우레이도기, 메틸우레이도기, 페닐우레이도기 등을 들 수 있음), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 인산아미드기이고, 예를 들어, 디에틸인산아미드기, 페닐인산아미드기 등을 들 수 있음), 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예를 들어 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자),시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술포노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 의 헤테로환기이고, 예를 들어, 질소원자, 산소원자, 황원자 등의 헤테로원자를 갖는 헤테로환기이고, 예를 들어, 이미다졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 푸릴기, 피페리

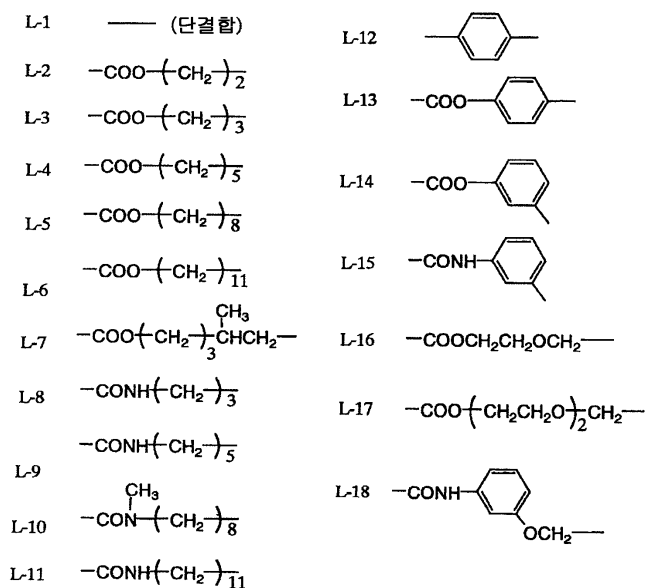
딜기, 모르폴리노기, 벤조옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기 등을 들 수 있음), 실릴기 (바람직하게는, 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 더욱 바람직하게는, 탄소수 3~24 의 실릴기이고, 예를 들어, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있음) 가 포함된다. 이들 치환기는 추가로 이들 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 또, 치환기를 2 개 이상 갖는 경우는, 동일하거나 상이해도 된다. 또한, 가능한 경우에는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0128] R^1 , R^2 및 R^{33} 은 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 할로겐원자 (예를 들어, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 등), 또는 후술하는 -L-Q 로 표시되는 기인 것이 바람직하고, 수소원자, 탄소수 1~6 의 알킬기, 염소원자, -L-Q 로 표시되는 기인 것이 보다 바람직하고, 수소원자, 탄소수 1~4 의 알킬기인 것이 특히 바람직하고, 수소원자, 탄소수 1~2 의 알킬기인 것이 가장 바람직하다. 그 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 등을 들 수 있다. 그 알킬기는, 적당한 치환기를 갖고 있어도 된다. 그 치환기로서는, 할로겐원자, 아릴기, 헤테로환기, 알콕실기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 아실기, 히드록실기, 아실옥시기, 아미노기, 알콕시카르보닐기, 아실아미노기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 술폰닐기, 술포아미드기, 술폰아미드기, 술폰포기, 카르복실기 등을 들 수 있다. 또, 알킬기의 탄소수는, 치환기의 탄소원자를 포함하지 않는다. 이하, 다른 기의 탄소수에 대해서도 동일하다.

[0129] L 은, 상기 연결기군에서 선택되는 2 개의 연결기, 또는 그것들 2 개 이상을 조합하여 형성되는 2 개의 연결기를 나타낸다. 상기 연결기군 중, $-NR^b-$ 의 R^b 는, 수소원자, 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 바람직하게는 수소원자 또는 알킬기이다. 또, $-PO(OR^f)-$ 의 R^f 는 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, 바람직하게는 알킬기이다. R^b 및 R^f 가 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내는 경우의 탄소수는 「치환기군」에서 설명한 것과 동일하다. L 로서는, 단결합, -O-, -CO-, $-NR^b-$, -S-, $-SO_2-$, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 포함하는 것이 바람직하고, -CO-, -O-, $-NR^b-$, 알킬렌기 또는 아릴렌기를 포함하고 있는 것이 특히 바람직하다. L 이 알킬렌기를 포함하는 경우, 알킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~8, 더욱 바람직하게는 1~6 이다. 특히 바람직한 알킬렌기의 구체예로서, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라부틸렌기, 헥사메틸렌기 등을 들 수 있다. L 이, 아릴렌기를 포함하는 경우, 아릴렌기의 탄소수는 바람직하게는 6~24, 보다 바람직하게는 6~18, 더욱 바람직하게는 6~12 이다. 특히 바람직한 아릴렌기의 구체예로서, 페닐렌기, 나프탈렌기 등을 들 수 있다. L 이, 알킬렌기와 아릴렌기를 조합하여 얻어지는 2 개의 연결기 (즉 아르알킬렌기) 를 포함하는 경우, 아르알킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 7~34, 보다 바람직하게는 7~26, 더욱 바람직하게는 7~16 이다. 특히 바람직한 아르알킬렌기의 구체예로서, 페닐렌메틸렌기, 페닐렌에틸렌기, 메틸렌페닐렌기 등을 들 수 있다. L 로서 예시된 기는, 적당한 치환기를 갖고 있어도 된다. 이러한 치환기로는 앞에 R^1 , R^2 , R^{33} 에 있어서의 치환기로서 예시한 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

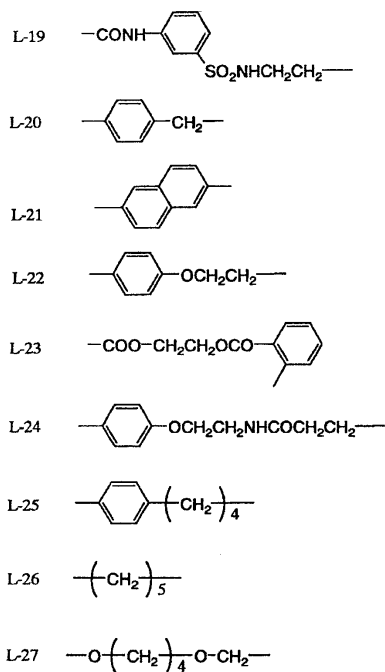
[0130] 이하에 L 의 구체적 구조를 예시한다.

[0131] [화학식 17]



[0132]

[0133] [화학식 18]



[0134]

[0135] 상기 식 (II) 중, Q 는 카르복실기, 카르복실기의 염 (예를 들어, 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 암모늄염 (예를 들어 암모늄, 테트라메틸암모늄, 트리메틸-2-히드록시에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 트리메틸벤질암모늄, 디메틸페닐암모늄 등), 피리디늄염 등), 술포기, 술포기의 염 (염을 형성하는 양이온의 예는 상기 카르복실기에 기재된 것과 동일), 포스포록시기, 포스포록시기의 염 (염을 형성하는 양이온의 예는 상기 카르복실기에 기재된 것과 동일) 을 나타낸다. 보다 바람직하게는 카르복실기, 술포기, 포스포기이고, 특히 바람직한 것은 카르복실기 또는 술포기이다.

[0136] 상기 불소계 폴리머는, 상기 식 (II) 로 표시되는 반복 단위를 1 종 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상 함유하고 있어도 된다. 또, 상기 불소계 폴리머는, 상기 각 반복 단위 이외의 다른 반복 단위를 1 종 또는 2 종 이상 갖고 있어도 된다. 상기 다른 반복 단위에 관해서는 특별히 제한되지 않고, 통상의 라디칼 중합 반응 가능한 모노머로부터 유도되는 반복 단위를 바람직한 예로서 들 수 있다. 이하, 다른 반복 단위를 유도하는 모노머의 구체예를 예시한다. 상기 불소계 폴리머는, 하기 모노머군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 모노머로부터 유도되는 반복 단위를 함유하고 있어도 된다.

- [0137] 모노머군
- [0138] (1) 알켄류
- [0139] 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 1-도데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 헥사플루오로프로펜, 불화비닐리덴, 클로로트리플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 염화비닐, 염화비닐리덴 등;
- [0140] (2) 디엔류
- [0141] 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-n-프로필-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1-페닐-1,3-부타디엔, 1- α -나프틸-1,3-부타디엔, 1- β -나프틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔, 1-브로모-1,3-부타디엔, 1-클로로부타디엔, 2-플루오로-1,3-부타디엔, 2,3-디클로로-1,3-부타디엔, 1,1,2-트리클로로-1,3-부타디엔 및 2-시아노-1,3-부타디엔, 1,4-디비닐시클로헥산 등;
- [0142] (3) α , β -불포화 카르복실산의 유도체
- [0143] (3a) 알킬아크릴레이트류
- [0144] 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, sec-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, tert-옥틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 2-클로로에틸아크릴레이트, 2-브로모에틸아크릴레이트, 4-클로로부틸아크릴레이트, 2-시아노에틸아크릴레이트, 2-아세톡시에틸아크릴레이트, 메톡시벤질아크릴레이트, 2-클로로시클로헥실아크릴레이트, 푸르푸릴아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, ω -메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트 (폴리옥시에틸렌의 부가 몰수: n=2 내지 100 의 것), 3-메톡시부틸아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 2-부톡시에틸아크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸아크릴레이트, 1-브로모-2-메톡시에틸아크릴레이트, 1,1-디클로로-2-에톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트 등);
- [0145] (3b) 알킬메타크릴레이트류
- [0146] 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, sec-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 푸르푸릴메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 크레질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, ω -메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트 (폴리옥시에틸렌의 부가 몰수: n=2 내지 100 의 것), 2-아세톡시에틸메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 2-부톡시에틸메타크릴레이트, 2-(2-부톡시에톡시)에틸메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트 등;
- [0147] (3c) 불포화 다가 카르복실산의 디에스테르류
- [0148] 말레산디메틸, 말레산디부틸, 이타콘산디메틸, 타콘산디부틸, 크로톤산디부틸, 크로톤산디헥실, 푸마르산디에틸, 푸마르산디메틸 등;
- [0149] (3d) α , β -불포화 카르복실산의 아미드류
- [0150] N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-n-프로필아크릴아미드, N-tert부틸아크릴아미드, N-tert옥틸메타크릴아미드, N-시클로헥실아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-(2-아세트아세톡시에틸)아크릴아미드, N-벤질아크릴아미드, N-아크릴로일모르폴린, 디아세톤아크릴아미드, N-메틸말레이이미드 등;
- [0151] (4) 불포화 니트릴류
- [0152] 아크릴로니트릴, 메타크릴니트릴 등;
- [0153] (5) 스티렌 및 그 유도체
- [0154] 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸스티렌, p-tert부틸스티렌, p-비닐벤조산메틸, α -메틸스티렌, p-클로로메틸스티렌,

비닐나프탈렌, p-메톡시스티렌, p-히드록시메틸스티렌, p-아세톡시스티렌 등;

[0155] (6) 비닐에스테르류

[0156] 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 이소부티르산비닐, 벤조산비닐, 살리실산비닐, 클로로아세트산비닐, 메톡시아세트산비닐, 페닐아세트산비닐 등;

[0157] (7) 비닐에테르류

[0158] 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, n-도데실비닐에테르, n-에이코실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 플루오로부틸비닐에테르, 플루오로부톡시에틸비닐에테르 등; 및

[0159] (8) 그 밖의 중합성 단량체

[0160] N-비닐피롤리돈, 메틸비닐케톤, 페닐비닐케톤, 메톡시에틸비닐케톤, 2-비닐옥사졸린, 2-이소프로페닐옥사졸린 등.

[0161] 상기 불소계 폴리머 중, 플루오로 지방족기 함유 모노머의 양은, 그 폴리머의 구성 모노머 총량의 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 불소계 폴리머에 있어서, 상기 식 (II) 로 표시되는 반복 단위의 양은, 그 불소 폴리머의 구성 모노머 총량의 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1~20 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 1~10 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 상기의 질량 백분율은 사용하는 모노머의 분자량에 따라 바람직한 범위의 수치가 변동하기 쉽기 때문에, 폴리머의 단위 질량당 관능기 몰수로 나타내는 쪽이, 식 (II) 로 표시되는 반복 단위의 함유량을 정확히 규정할 수 있다. 그 표기를 사용한 경우, 상기 불소계 폴리머 중에 함유되는 친수성기 (식 (II) 중 Q) 의 바람직한 양은, 0.1mmol/g~10mmol/g 이고, 보다 바람직한 양은 0.2mmol/g~8mmol/g 이다.

[0162] 본 발명에 사용하는 상기 불소계 폴리머의 질량 평균 분자량은 1,000,000 이하가 바람직하고, 500,000 이하가 보다 바람직하고, 100,000 이하가 더욱 바람직하다. 질량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하고, 폴리스티렌 (PS) 환산의 값으로 측정 가능하다.

[0163] 상기 불소계 폴리머의 중합 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 비닐기를 이용한 양이온 중합이나 라디칼 중합, 또는, 음이온 중합 등의 중합 방법을 채용할 수 있고, 이들 중에서는 라디칼 중합이 범용에 이용할 수 있는 점에서 특히 바람직하다. 라디칼 중합의 중합 개시제로서는, 라디칼 열중합 개시제나, 라디칼 광중합 개시제 등의 공지된 화합물을 사용할 수 있는데, 특히 라디칼 열중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 라디칼 열중합 개시제는, 분해온도 이상으로 가열함으로써 라디칼을 발생시키는 화합물이다.

이러한 라디칼 열중합 개시제로서는, 예를 들어, 디아실퍼옥사이드(아세틸퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등), 케톤퍼옥사이드(메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드 등), 하이드로퍼옥사이드(과산화수소, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등), 디알킬퍼옥사이드(디-tert-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드 등), 퍼옥시에스테르류(tert-부틸퍼옥시아세테이트, tert-부틸퍼옥시피말레이트 등), 아조계 화합물(아조비스이소부티로니트릴, 아조비스이소발레로니트릴 등), 과황산염류(과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등) 을 들 수 있다. 이러한 라디칼 열중합 개시제는, 1 종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0164] 라디칼 중합 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니고, 유화 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 용액 중합법 등을 채용하는 것이 가능하다. 전형적인 라디칼 중합 방법인 용액 중합에 관해서 더욱 구체적으로 설명한다. 다른 중합 방법에 대해서도 개요는 동등하며, 그 상세한 것은 예를 들어 「고분자 과학 실험법」 고분자학회 편 (동경 화학 동인, 1981 년) 등에 기재되어 있다.

[0165] 용액 중합을 하기 위해서는 유기 용매를 사용한다. 이들 유기 용매는 본 발명의 목적, 효과를 손상시키지 않는 범위에서 임의로 선택 가능하다. 이들 유기 용매는 통상, 대기압 하에서의 비점이 50~200℃ 의 범위 내인 값을 갖는 유기 화합물이고, 각 구성 성분을 균일하게 용해시키는 유기 화합물이 바람직하다. 바람직한 유기 용매의 예를 나타내면, 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올류; 디부틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산아밀, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 를 들 수 있다. 또, 이들 유기 용매는, 1 종 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 사용하는

것이 가능하다. 또한, 모노머나 생성되는 폴리머의 용해성의 관점에서 상기 유기 용매에 물을 병용한 물 혼합 유기 용매도 적용 가능하다.

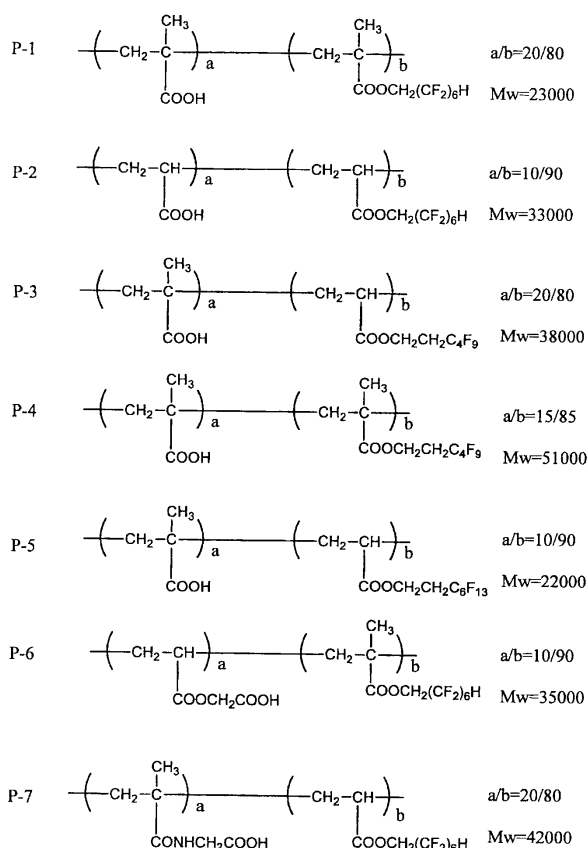
[0166] 또한, 용액 중합 조건도 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어, 50~200℃ 의 온도 범위내에서, 10 분~30 시간 가열하는 것이 바람직하다. 또한, 발생한 라디칼이 실효되지 않도록, 용액 중합중은 물론, 용액 중합 개시전에도 불활성 가스 퍼지를 행하는 것이 바람직하다. 불활성 가스로서는 통상 질소 가스가 바람직하게 사용된다.

[0167] 상기 불소계 폴리머를 바람직한 분자량 범위에서 얻기 위해서는, 연쇄 이동제를 사용한 라디칼 중합법이 특히 유효하다. 연쇄 이동제로서는 메르캅탄류 (예를 들어, 옥틸메르캅탄, 데실메르캅탄, 도데실메르캅탄, tert-도데실메르캅탄, 옥타데실메르캅탄, 티오펜올, p-노닐티오펜올 등), 폴리할로젠화 알킬류 (예를 들어, 4염화탄소, 클로로포름, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,1-트리브로모옥탄 등), 저활성 모노머류 (α-메틸스티렌, α-메틸스티렌 이량체 등) 중 어느 것이나 사용할 수 있지만, 바람직하게는 탄소수 4~16 의 메르캅탄류이다. 이들 연쇄 이동제의 사용량은, 연쇄 이동제의 활성이나 모노머의 조합, 중합 조건 등에 따라 현저하게 영향을 받아 정밀한 제어가 필요한데, 사용하는 모노머의 전체 몰수에 대하여 바람직하게는 0.01 몰%~50 몰% 정도이고, 보다 바람직하게는 0.05 몰%~30 몰%, 더욱 바람직하게는 0.08 몰%~25 몰% 이다. 이들 연쇄 이동제는, 중합 과정에서 중합도를 제어해야 하는 대상의 모노머와 동시에 계 내에 존재시키면 되고, 그 첨가 방법에 관해서는 특별히 관계하지 않는다. 모노머에 용해시켜 첨가해도 되고, 모노머와 별도로 첨가하는 것도 가능하다.

[0168] 또, 본 발명의 불소계 폴리머는, 디스코틱 액정성 화합물의 배향 상태를 고정화하기 위해서 치환기로서 중합성기를 갖는 것도 바람직하다.

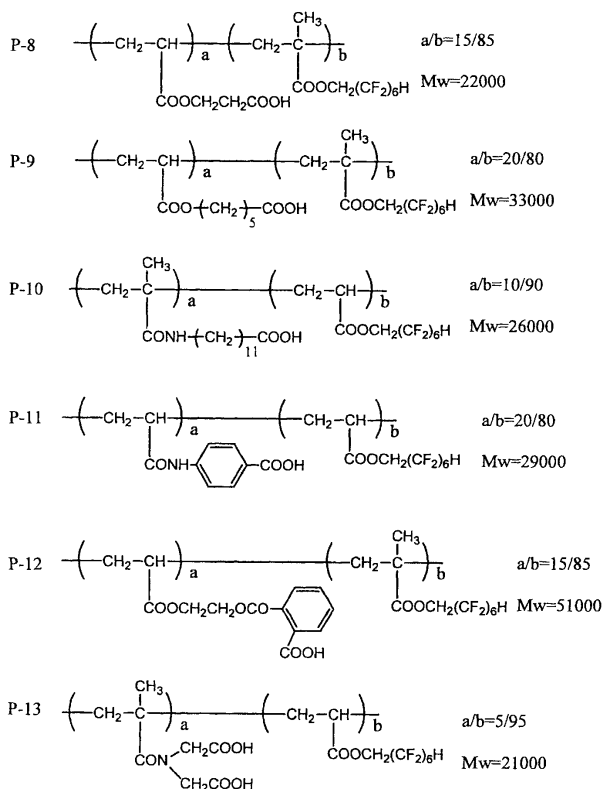
[0169] 이하에, 불소계 폴리머로서 본 발명에 바람직하게 사용되는 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들 구체예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다. 여기서 식 중의 수치 (a, b, c, d 등의 수치) 는, 각각 각 모노머의 조성비를 나타내는 질량 백분율이고, Mw 는 GPC 에 의해 측정된 PEO 환산의 질량 평균 분자량이다.

[0170] [화학식 19]



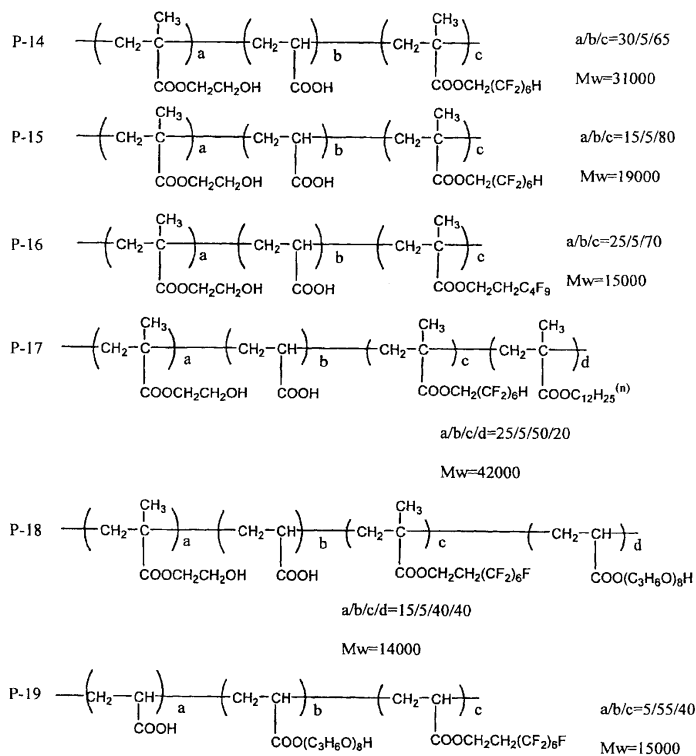
[0171]

[0172] [화]학식 20]



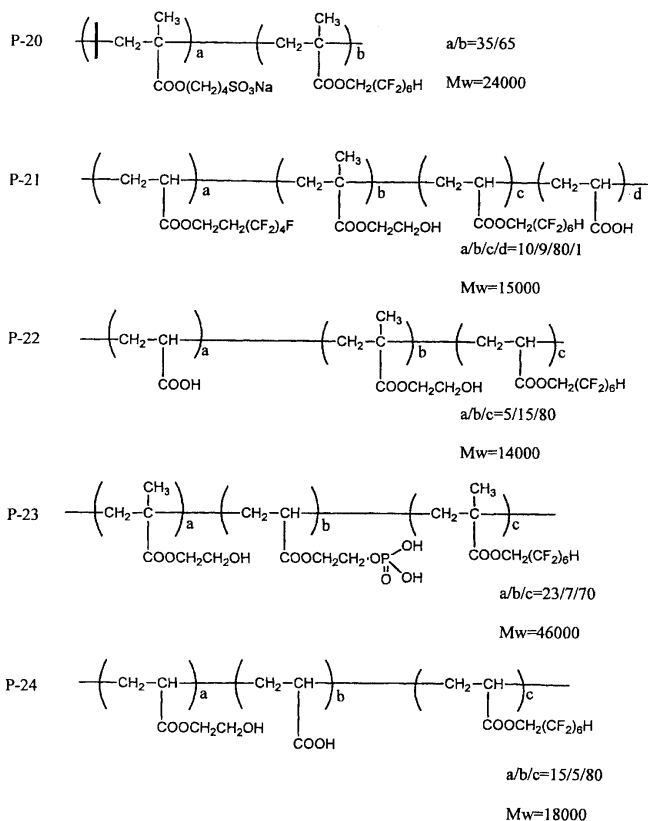
[0173]

[0174] [화]학식 21]



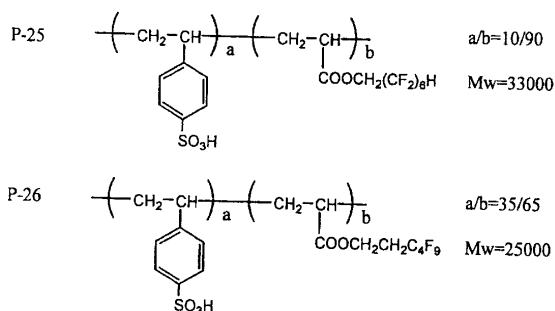
[0175]

[0176] [화학식 22]



[0177]

[0178] [화학식 23]



[0179]

[0180] 본 발명에 사용되는 불소계 폴리머는, 공지 관용의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어 앞에 예시한 불소계 모노머, 수소 결합성기를 갖는 모노머 등을 포함하는 유기 용매 중에, 범용의 라디칼 중합 개시제를 첨가하고, 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 경우에 따라 그 밖의 부가 중합성 불포화 화합물을, 추가로 첨가하여 상기와 동일한 방법으로 제조할 수 있다. 각 모노머의 중합성에 따라, 반응 용기에 모노머와 개시제를 적하하면서 중합하는 적하 중합법 등도 균일한 조성의 폴리머를 얻기 위해 유효하다.

[0181] 상기 액정성 조성물 (도포액으로서 조제한 경우는, 용매를 제외한 액정성 조성물) 중에 있어서의 상기 불소계 폴리머 함유량의 바람직한 범위는, 그 용도에 따라 상이하지만, 액정성 조성물 (도포액인 경우는 용매를 제외한 조성물) 중, 0.005~8 질량% 인 것이 바람직하고, 0.01~5 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.05~1 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 상기 불소계 폴리머의 첨가량이 0.005 질량% 미만에서는 효과가 불충분하고, 또한 8 질량% 보다 많아지면, 도막의 건조가 충분히 이루어지지 않게 되거나, 광학 필름으로서의 성능 (예를 들어 리타레이션의 균일성 등) 에 악영향을 미친다.

[0182] 다음으로, 마찬가지로 공기 계면층 수직 배향제로서 사용 가능한, 식 (Ⅲ) 으로 표시되는 함불소 화합물에 관해서 설명한다.

[0183] 식 (Ⅲ)

- [0184] $(R^0)_{mo}-L^0-(W)_{no}$
- [0185] 식 중, R^0 은 알킬기, 말단에 CF_3 기를 갖는 알킬기, 또는 말단에 CF_2H 기를 갖는 알킬기를 나타내고, mo 는 1 이상의 정수를 나타낸다. 복수개의 R^0 은 동일하거나 상이해도 되지만, 적어도 하나는 말단에 CF_3 기 또는 CF_2H 기를 갖는 알킬기를 나타낸다. L^0 은 $(mo+no)$ 가의 연결기를 나타내고, W 는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 또는 포스포늄기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염을 나타내고, no 는 1 이상의 정수를 나타낸다.
- [0186] 식 (III) 중, R^0 는 할로소 화합물의 소수성기로서 기능한다. R^0 으로 표시되는 알킬기는 치환 또는 무치환의 알킬기이고, 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 4~16 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 6~16 의 알킬기이다. 그 치환기로서는 후술하는 치환기군 D 로서 예시하는 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다.
- [0187] R^0 으로 표시되는 말단에 CF_3 기를 갖는 알킬기는, 바람직하게는 탄소수 1~20 이고, 보다 바람직하게는 4~16 이고, 더욱 바람직하게는 4~8 이다. 상기 말단에 CF_3 기를 갖는 알킬기는, 알킬기에 포함되는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환된 알킬기이다. 알킬기 중의 수소원자의 50% 이상이 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 60% 이상이 치환되어 있는 것이 보다 바람직하고, 70% 이상이 치환되어 있는 것이 특히 바람직하다. 나머지 수소원자는, 추가로 후술하는 치환기군 D 로서 예시된 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R^0 으로 표시되는 말단에 CF_2H 기를 갖는 알킬기는, 바람직하게는 탄소수 1~20 이고, 보다 바람직하게는 4~16 이고, 더욱 바람직하게는 4~8 이다. 상기 말단에 CF_2H 기를 갖는 알킬기는, 알킬기에 포함되는 수소원자의 일부 또는 전부가 불소원자로 치환된 알킬기이다. 알킬기 중의 수소원자의 50% 이상이 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 60% 이상이 치환되어 있는 것이 보다 바람직하고, 70% 이상이 치환되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 나머지 수소원자는, 추가로 후술하는 치환기군 D 로서 예시하는 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. R^0 으로 표시되는 말단에 CF_3 기를 갖는 알킬기, 또는 말단에 CF_2H 기를 갖는 알킬기의 예를 이하에 나타낸다.
- [0188] R1 : $n-C_8F_{17}-$
- [0189] R2 : $n-C_6F_{13}-$
- [0190] R3 : $n-C_4F_9-$
- [0191] R4 : $n-C_8F_{17}-(CH_2)_2-$
- [0192] R5 : $n-C_6F_{13}-(CH_2)_2-$
- [0193] R6 : $n-C_4F_9-(CH_2)_2-$
- [0194] R7 : $H-(CF_2)_8-$
- [0195] R8 : $H-(CF_2)_6-$
- [0196] R9 : $H-(CF_2)_4-$
- [0197] R10 : $H-(CF_2)_8-(CH_2)-$
- [0198] R11 : $H-(CF_2)_6-(CH_2)-$
- [0199] R12 : $H-(CF_2)_4-(CH_2)-$
- [0200] 식 (III) 에 있어서, L^0 으로 표시되는 $(mo+no)$ 가의 연결기는, 알킬렌기, 알케닐렌기, 방향족기, 헤테로환기,

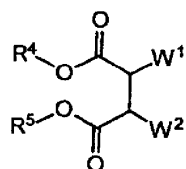
$-CO-$, $-NR^d-$ (R^d 는 탄소원자 수가 1~5 의 알킬기 또는 수소원자), $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 적어도 2 개 조합한 연결기인 것이 바람직하다.

[0201] 식 (III) 에 있어서, W 는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 또는 포스포녹시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염을 나타낸다. W 의 바람직한 범위는, 식 (II) 에 있어서의 Q 와 동일하다.

[0202] 상기 식 (III) 으로 표시되는 함불소 화합물 중에서도, 하기 식 (III) -a 또는 식 (III) -b 로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0203] [화학식 24]

일반식 (III)-a



[0204]

[0205] 식 (III) -a 중, R^4 및 R^5 는 각각 알킬기, 말단에 CF_3 기를 갖는 알킬기, 또는 말단에 CF_2H 기를 갖는 알킬기를 나타내지만, R^4 및 R^5 가 동시에 알킬기인 경우는 없다. W^1 및 W^2 는 각각 수소원자, 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 포스포녹시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술폰기 또는 포스포녹시기를 갖는 알킬기, 알콕시기 또는 알킬아미노기를 나타내지만, W^1 및 W^2 가 동시에 수소원자인 경우는 없다.

[0206] 식 (III) -b

[0207] $(R^6-L^2)_{m2}(Ar^1)-W^3$

[0208] 식 (III) -b 중, R^6 은 알킬기, 말단에 CF_3 기를 갖는 알킬기, 또는 말단에 CF_2H 기를 갖는 알킬기를 나타내고, $m2$ 는 1 이상의 정수를 나타내고, 복수개의 R^6 은 동일하거나 상이해도 되지만, 적어도 하나는 말단에 CF_3 기 또는 CF_2H 기를 갖는 알킬기를 나타낸다. L^2 는, 알킬렌기, 방향족기, $-CO-$, $-NR'-$ (R' 는 탄소원자 수가 1~5 의 알킬기 또는 수소원자), $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 및 그것들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 연결기를 나타내고, 복수개의 L^2 는 동일하거나 상이해도 된다. Ar^1 은 방향족 탄화수소환 또는 방향족 헤테로환을 나타내고, W^3 은 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 포스포녹시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술폰기 또는 포스포녹시기를 갖는 알킬기, 알콕시기 또는 알킬아미노기를 나타낸다.

[0209] 우선, 상기 식 (III) -a 에 관해서 설명한다.

[0210] R^4 및 R^5 는 상기 식 (III) 에 있어서의 R^0 과 동일한 의미이고, 그 바람직한 범위도 동일하다. W^1 및 W^2 로 표시되는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 포스포녹시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염은 상기 식 (III) 에 있어서의 W 와 동일한 의미이고 그 바람직한 범위도 동일하다. W^1 및 W^2 로 표시되는 치환기로서 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알킬기는, 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 1~8 의 알킬기이고, 특히 바람직하게는 1~3 의 알킬기이다. 상기 치환기로서 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알킬기는, 적어도 하나의 카르복실기, 술폰기, 또는 포스포녹시기를 갖고 있으면 되고, 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기로서는, 상기 식 (III) 중 W 가 나타내는 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기와 동일한 의미이고 바람직한 범위도 동일하다. 상기 치환기로서 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알킬기는, 이 이외의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 그 치

환기로서는 후술하는 치환기군 D 로서 예시하는 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다. W^1 및 W^2 로 표시되는 치환기로서 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알콕시기는, 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 1~8 의 알콕시기이고, 특히 바람직하게는 1~4 의 알콕시기이다. 상기 치환기로서 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알콕시기는, 적어도 하나의 카르복실기, 술폰기, 또는 포스포녹시기를 갖고 있으면 되고, 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기로서는, 상기 식 (III) 중 W 가 나타내는 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기와 동일한 의미이고 바람직한 범위도 동일이다. 상기 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알콕시기는, 이 이외의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 그 치환기로서는 후술하는 치환기군 D 로서 예시하는 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다. W^1 및 W^2 로 표시되는 치환기로서 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알킬아미노기는, 직쇄상이거나 분지쇄상이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1~20 의 알킬아미노기이고, 보다 바람직하게는 1~8 의 알킬아미노기이고, 더욱 바람직하게는 1~4 의 알킬아미노기이다. 상기 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알킬아미노기는, 적어도 하나의 카르복실기, 술폰기, 또는 포스포녹시기를 갖고 있으면 되고, 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기로서는, 상기 식 (III) 중 W 가 나타내는 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기와 동일한 의미이고 바람직한 범위도 동일이다. 상기 카르복실기, 술폰기, 포스포녹시기를 갖는 알킬아미노기는, 이 이외의 치환기에 의해 치환되어 있어도 되고, 그 치환기로서는 후술하는 치환기군 D 로서 예시하는 치환기 중 어느 하나를 적용할 수 있다.

[0211] W^1 및 W^2 는, 특히 바람직하게는 각각 수소원자 또는 $(CH_2)_nSO_3M$ (n 은 0 또는 1 을 나타냄) 이다. M 은 양이온을 나타내지만, 분자내에서 하전이 0 이 되는 경우는, M 은 없어도 된다. M 으로 표시되는 양이온으로서, 예를 들어 프로토늄 이온, 알칼리금속 이온 (리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등), 알칼리 토금속 이온 (바륨 이온, 칼슘 이온 등), 암모늄 이온 등이 바람직하게 적용된다. 이 중, 특히 바람직하게는 프로토늄 이온, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온이다.

[0212] 다음으로, 상기 식 (III) -b 에 관해서 설명한다.

[0213] R^6 은 상기 식 (III) -b 에서의 R^0 과 동일한 의미이고, 그 바람직한 범위도 동일이다. L^2 는, 바람직하게는 탄소수 1~12 의 알킬렌기, 탄소수 6~12 의 방향족기, $-CO-$, $-NR-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ 및 그것들의 조합으로 이루어지는 총 탄소수 0~40 의 연결기를 나타내고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~8 의 알킬렌기, 페닐기, $-CO-$, $-NR-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ 및 그것들의 조합으로 이루어지는 총 탄소수 0~20 의 연결기를 나타낸다. Ar^1 은, 바람직하게는 탄소수 6~12 의 방향족 탄화수소환을 나타내고, 보다 바람직하게는 벤젠환 또는 나프탈렌환을 나타낸다. W^3 으로 표시되는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 포스포녹시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술폰기 또는 포스포녹시기를 갖는 알킬기, 알콕시기, 또는 알킬아미노기는, 상기 식 (III) -a 에서의 W^1 및 W^2 로 표시되는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 포스포녹시기 $\{-OP(=O)(OH)_2\}$ 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기, 술폰기 또는 포스포녹시기를 갖는 알킬기, 알콕시기, 또는 알킬아미노기와 동일한 의미이고 그 바람직한 범위도 동일이다.

[0214] W^3 은, 바람직하게는 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염, 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염, 또는 치환기로서 카르복실기 ($-COOH$) 또는 그 염 또는 술폰기 ($-SO_3H$) 또는 그 염을 갖는 알킬아미노기이고, 특히 바람직하게는 SO_3M 또는 CO_2M 이다. M 은 양이온을 나타내지만, 분자내에서 하전이 0 이 되는 경우는, M 은 없어도 된다. M 으로 표시되는 양이온으로서, 예를 들어 프로토늄 이온, 알칼리금속 이온 (리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등), 알칼리 토금속 이온 (바륨 이온, 칼슘 이온 등), 암모늄 이온 등이 바람직하게 적용된다. 이 중, 특히 바람직하게는 프로토늄 이온, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 암모늄 이온이다.

[0215] 본 명세서에 있어서, 치환기군 D 에는, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 특히 바람직하게는 탄소수 1~8 의 알킬기이고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, n-옥틸기, n-데실기, n-헥사데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있음), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~8 의 알케닐기이고,

예를 들어, 비닐기, 알릴기, 2-부테닐기, 3-펜테닐기 등을 들 수 있음), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~8 의 알킬닐기이고, 예를 들어, 프로파르길기, 3-펜틸기 등을 들 수 있음), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 아릴기이고, 예를 들어, 페닐기, p-메틸페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있음), 치환 또는 무치환의 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~10, 더욱 바람직하게는 탄소수 0~6 의 아미노기이고, 예를 들어, 무치환 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디벤질아미노기 등을 들 수 있음),

[0216] 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~8 의 알콕시기이고, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기 등을 들 수 있음), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 아릴옥시기이고, 예를 들어, 페닐옥시기, 2-나프틸옥시기 등을 들 수 있음), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 아실기이고, 예를 들어, 아세틸기, 벤조일기, 포르밀기, 피발로일기 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~12 의 알콕시카르보닐기이고, 예를 들어, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있음), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 7~10 의 아릴옥시카르보닐기이고, 예를 들어, 페닐옥시카르보닐기 등을 들 수 있음), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~10 의 아실옥시기이고, 예를 들어, 아세톡시기, 벤조일옥시기 등을 들 수 있음),

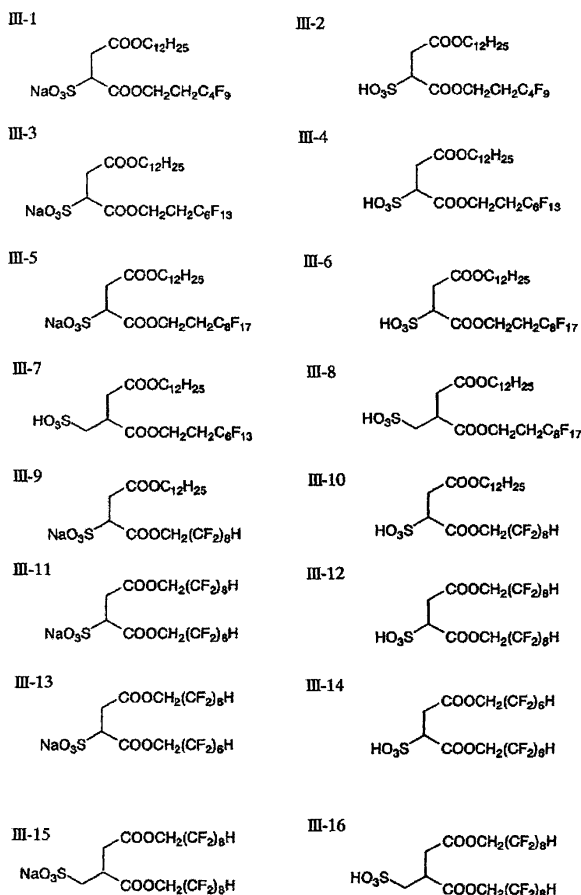
[0217] 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~10 의 아실아미노기이고, 예를 들어 아세틸아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있음), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2~20, 보다 바람직하게는 탄소수 2~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 2~12 의 알콕시카르보닐아미노기이고, 예를 들어, 메톡시카르보닐아미노기 등을 들 수 있음), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7~20, 보다 바람직하게는 탄소수 7~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 7~12 의 아릴옥시카르보닐아미노기이고, 예를 들어, 페닐옥시카르보닐아미노기 등을 들 수 있음), 술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐아미노기이고, 예를 들어, 메탄술포닐아미노기, 벤젠술포닐아미노기 등을 들 수 있음), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0~20, 보다 바람직하게는 탄소수 0~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 0~12 의 술포모일기이고, 예를 들어, 술포모일기, 메틸술포모일기, 디메틸술포모일기, 페닐술포모일기 등을 들 수 있음), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 카르바모일기이고, 예를 들어, 무치환의 카르바모일기, 메틸카르바모일기, 디에틸카르바모일기, 페닐카르바모일기 등을 들 수 있음),

[0218] 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 알킬티오기이고, 예를 들어, 메틸티오기, 에틸티오기 등을 들 수 있음), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6~20, 보다 바람직하게는 탄소수 6~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 6~12 의 아릴티오기이고, 예를 들어, 페닐티오기 등을 들 수 있음), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술포닐기이고, 예를 들어, 메실기, 토실기 등을 들 수 있음), 술피닐기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 술피닐기이고, 예를 들어, 메탄술피닐기, 벤젠술피닐기 등을 들 수 있음), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 우레이도기이고, 예를 들어, 무치환의 우레이도기, 메틸우레이도기, 페닐우레이도기 등을 들 수 있음), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~16, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~12 의 인산아미드기이고, 예를 들어, 디에틸인산아미드기, 페닐인산아미드기 등을 들 수 있음), 히드록시기, 메르캅토기, 할로젠원자 (예를 들어 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 히드록삼산기, 술피노기, 히드라지노기, 이미노기, 헤테로환기 (바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 1~12 의 헤테로환기이고, 예를 들어, 질소원자, 산소원자, 황원자 등의 헤테로원자를 갖는 헤테로환기이고, 예를 들어, 이미다졸릴기, 피리딜기, 퀴놀릴기, 푸릴기, 피페리딜기, 모르폴리노기, 벤조옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤즈티아졸릴기 등을 들 수 있음), 실릴기 (바람직하게는, 탄소수 3~40, 보다 바람직하게는 탄소수 3~30, 더욱 바람직하게는, 탄소수 3~24 의 실릴기이고, 예를 들어, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있음) 가 포함된다. 이들 치환기는 추가로 이들 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다. 또, 치환기를 2 개 이상 갖는 경우는, 동일하거나 상이해도 된다. 또한, 가능한 경우에는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

[0219] 또, 본 발명의 함불소 화합물은, 디스코틱 액정성 화합물의 배향 상태를 고정화하기 위해서 치환기로서 중합성기를 갖는 것도 바람직하다.

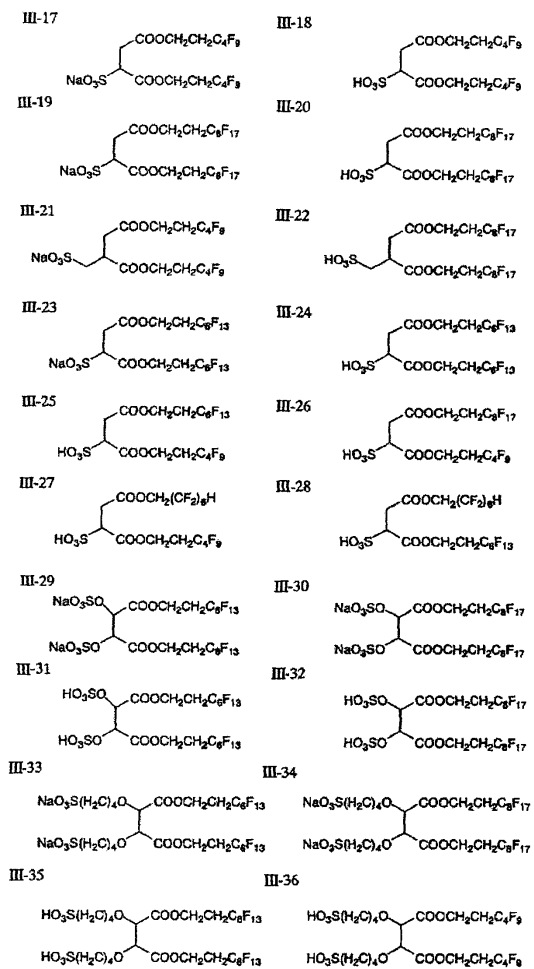
[0220] 본 발명에 사용 가능한 식 (III) 으로 표시되는 함불소 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명에 사용되는 함불소 화합물은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0221] [화학식 25]



[0222]

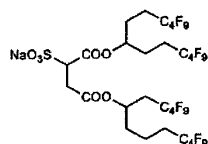
[0223] [화합식 26]



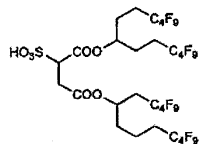
[0224]

[0225] [화학식 27]

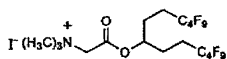
III-37



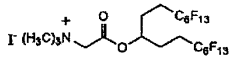
III-38



III-39

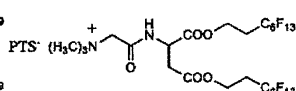
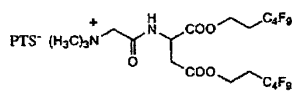


III-40



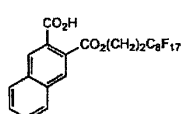
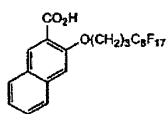
III-41

III-42



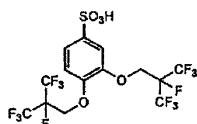
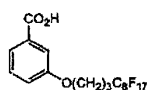
III-43

III-44



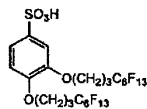
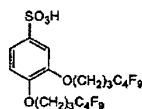
III-45

III-46



III-47

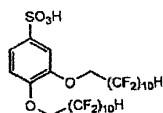
III-48



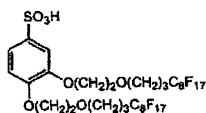
[0226]

[0227] [화학식 28]

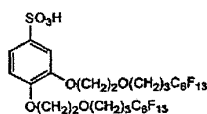
III-49



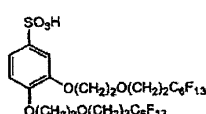
III-50



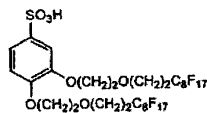
III-51



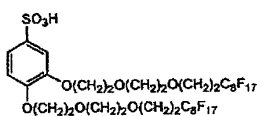
III-52



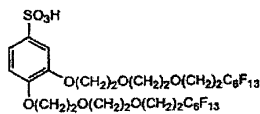
III-53



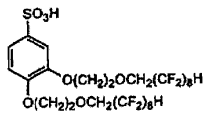
III-54



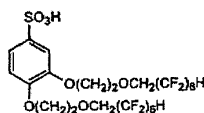
III-55



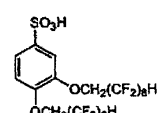
III-56



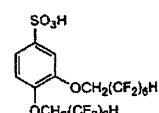
III-57



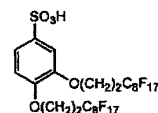
III-58



III-59



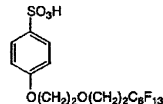
III-60



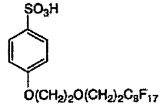
[0228]

[0229] [화학식 29]

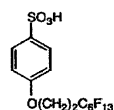
III-61



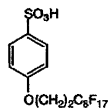
III-62



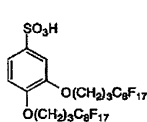
III-63



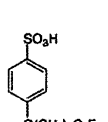
III-64



III-65



III-66



[0230]

[0231] 상기 액정성 조성물 중에서의 상기 함불소 화합물의 함유량의 바람직한 범위는, 그 용도에 따라 상이하지만, 상기 액정성 조성물 (도포액인 경우는 용매를 제외한 조성물) 중 0.005~8 질량% 인 것이 바람직하고, 0.01~5 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.05~1 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0232] [중합성 개시제]

[0233] 원하는 배향 상태 (예를 들어, 막대형 액정성 화합물의 경우는 수직 배향) 로 배향시킨 액정성 화합물의 분자를, 그 배향 상태를 유지하여 고정하는 것이 바람직하다. 고정화는, 액정성 화합물에 도입한 중합성기 (P) 의 중합 반응에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 중합 반응에는, 열중합 개시제를 사용하는 열중합 반응과 광중합 개시제를 사용하는 광중합 반응이 포함된다. 광중합 반응이 바람직하다. 광중합 개시제의 예에는, α-카르보닐 화합물 (미국 특허 제2367661호, 동 제2367670호의 각 명세서 기재), 아실로인 에테르 (미

국 특허 제2448828호 명세서 기재), α -탄화수소 치환 방향족 아실로인 화합물 (미국 특허 제2722512호 명세서 기재), 다핵 쿨렌 화합물 (미국 특허 제3046127호, 동 제2951758호의 각 명세서 기재), 트리아릴이미다졸 이량체와 p-아미노페닐케톤의 조합 (미국 특허 제3549367호 명세서 기재), 아크리딘 및 페나진 화합물 (일본 공개특허공보 소60-105667호, 미국 특허 제4239850호 명세서 기재) 및 옥사디아졸 화합물 (미국 특허 제4212970호 명세서 기재) 이 포함된다.

[0234] 광중합 개시제의 사용량은, 도포액의 고형분의 0.01~20 질량% 인 것이 바람직하고, 0.5~5 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0235] [광학 이방성층의 다른 첨가제]

[0236] 상기 액정성 화합물과 함께, 가소제, 계면활성제, 중합성 모노머 등을 병용하여 도공막의 균일성, 막의 강도, 액정성 화합물의 배향성 등을 향상시킬 수 있다. 이들 소재는 액정성 화합물과 상용성을 지녀 배향을 저해하지 않는 것이 바람직하다.

[0237] 중합성 모노머로서는, 라디칼 중합성 또는 양이온 중합성의 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는 다관능성 라디칼 중합성 모노머이고, 상기 중합성기 함유의 액정 화합물과 공중합성인 것이 바람직하다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-296423호 명세서 중 단락번호 [0018]~[0020] 에 기재된 것을 들 수 있다. 상기 화합물의 첨가량은, 원반상 액정성 분자에 대하여 일반적으로 1~50 질량% 의 범위에 있고, 5~30 질량% 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0238] 계면활성제로서는, 종래 공지된 화합물을 들 수 있지만, 특히 불소계 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-330725호 중 단락번호 [0028]~[0056] 에 기재된 화합물, 일본 특허출원 2003-295212호 명세서 중 단락번호 [0069]~[0126] 에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0239] 액정성 화합물과 함께 사용하는 폴리머는, 도포액을 증점시킬 수 있는 것이 바람직하다. 폴리머의 예로서는, 셀룰로오스 에스테르를 들 수 있다. 셀룰로오스 에스테르의 바람직한 예로서는, 일본 공개특허공보 2000-155216호 명세서 중 단락번호 [0178] 에 기재된 것을 들 수 있다. 액정성 화합물의 배향을 저해하지 않도록, 상기 폴리머의 첨가량은, 액정성 분자에 대하여 0.1~10 질량% 의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.1~8 질량% 의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0240] 본 발명의 광학 이방성체인 상기 광학 이방성층은, 예를 들어, 액정성 화합물 및, 원하는 바에 따라 첨가되는 중합 개시제, 배향 제어제 등의 첨가제를, 용매에 용해 및/또는 분산시켜 조제한 도포액을, 지지체 상에 도포함으로써 형성할 수 있다. 지지체 상에 배향막을 형성하고, 그 배향막 표면에 상기 도포액을 도포하여 형성하는 것이 바람직하다. 도포액의 조제에 사용하는 용매로서는, 유기 용매가 바람직하게 사용된다. 유기 용매의 예에는, 아미드 (예, N,N-디메틸포름아미드), 술폭시드 (예, 디메틸술폭시드), 헥세로환 화합물 (예, 피리딘), 탄화수소 (예, 벤젠, 헥산), 알킬할라이드 (예, 클로로포름, 디클로로메탄), 에스테르 (예, 아세트산메틸, 아세트산부틸), 케톤 (예, 아세톤, 메틸에틸케톤), 에테르 (예, 테트라히드로푸란, 1,2-디메톡시에탄) 이 포함된다. 알킬할라이드 및 케톤이 바람직하다. 2 종류 이상의 유기 용매를 병용해도 된다.

[0241] [도포 방법]

[0242] 도포액의 도포는, 공지된 방법 (예, 와이어바 코팅법, 압출 코팅법, 다이렉트 그라비아 코팅법, 리버스 그라비아 코팅법, 다이 코팅법) 에 의해 실시할 수 있다. 그 중에서도, 상기 광학 이방성층을 형성할 때는, 와이어바 코팅법을 이용하여 도포하는 것이 바람직하고, 와이어바의 회전수는 하기 식을 만족시키는 것이 바람직하다.

$$0.6 < (W \times (R + 2r) \times \pi) / V < 1.4$$

[0244] [W : 와이어바의 회전수 (rpm), R : 바 심 (芯) 의 지름 (m), r : 와이어의 직경 (m), V : 지지체의 반송 속도 (m/min)]

[0245] $(W \times (R + 2r) \times \pi) / V$ 의 범위는 0.7~1.3 인 것이 보다 바람직하고, 0.8~1.2 인 것이 더욱 바람직하다.

[0246] 상기 광학 이방성층의 형성에는 다이 코팅법이 바람직하게 사용되고, 특히 슬라이드 코터 또는 슬롯 다이 코터를 이용한 도포 방법이 바람직하다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2004-290775호, 일본 공개특허공보 2004-290776호, 일본 공개특허공보 2004-358296호, 일본 공개특허공보 2005-13989호 등에 기재된 도포 방법을 사용할 수 있다.

- [0247] 다음으로, 상기한 바와 같이, 지지체 표면 또는 배향막 표면에 상기 조성물을 도포한 후, 액정성 화합물의 분자를 배향 (막대형 액정성 분자에 관해서는 바람직하게는 수직 배향) 시키고, 분자를 그 배향 상태로 고정하여 광학 이방성층을 형성한다. 배향시키는 온도는, 사용하는 액정성 화합물의 전이 온도, 원하는 배향 상태 등을 고려하여 결정할 수 있다. 액정성 화합물의 분자의 고정화를 비교적 저온에서 실시하면, 형성되는 광학 이방성층의 복굴절성이 높아져, $Re(40)/d > 0.02$ 를 만족시키는 층을 용이하게 형성할 수 있기 때문에 바람직하다. 고정화의 온도는, 상기 조성물이 액정상으로부터 등방상으로 전이하는 온도보다 5℃ 이상 낮은 것이 바람직하고, 8℃ 이상 낮은 것이 보다 바람직하다. 또한 고정화는, 액정성 분자나, 조성물 중에 원하는 바에 따라 첨가되는 중합성 모노머의 중합 반응 또는 가교 반응에 의해 실시되는 것이 바람직하다. 중합을 위한 광조사는, 자외선을 사용하는 것이 바람직하다. 조사 에너지는, $20\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{J}/\text{cm}^2$ 인 것이 바람직하고, $100 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 인 것이 더욱 바람직하다. 광중합 반응을 촉진시키기 위해, 가열 조건 하에서 광조사를 실시해도 된다.
- [0248] 형성되는 광학 이방성층의 두께는, $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하고, $1 \sim 5\mu\text{m}$ 인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0249] [배향막]
- [0250] 본 발명에서는, 배향막 표면에 상기 조성물을 도포하여, 액정성 화합물의 분자를 배향시키는 것이 바람직하다. 배향막은 액정성 화합물의 배향 방향을 규정하는 기능을 갖기 때문에, 본 발명의 바람직한 양태를 실현하는 데에 있어서 이용하는 것이 바람직하다. 그러나, 액정성 화합물을 배향 후에 그 배향 상태를 고정하게 되면, 배향막은 그 역할을 하고 있기 때문에, 본 발명의 구성 요소로서는 반드시 필수적인 것은 아니다. 즉, 배향 상태가 고정된 배향막 상의 광학 이방성층만을 편광자 상에 전사하여 본 발명의 편광판을 제작하는 것도 가능하다.
- [0251] 배향막은 유기 화합물 (바람직하게는 폴리머) 의 러빙 처리, 무기 화합물의 사방증착, 마이크로그루브를 갖는 층의 형성, 또는 랭뮤어 블로젯법 (LB 막) 에 의한 유기 화합물 (예, ω -트리코산산, 디옥타데실메틸암모늄클로라이드, 스테아릴산메틸) 의 누적과 같은 수단으로 형성할 수 있다. 그리고 전장의 부여, 자장의 부여 또는 광조사에 의해 배향 기능이 발생하는 배향막도 알려져 있다.
- [0252] 배향막은, 폴리머의 러빙 처리에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0253] 폴리머의 예에는, 예를 들어 일본 공개특허공보 평8-338913호 명세서 중 단락번호 [0022] 에 기재된 메타크릴레이트계 공중합체, 스티렌계 공중합체, 폴리올레핀, 폴리비닐알코올 및 변성 폴리비닐알코올, 폴리(N-메틸올아크릴아미드), 폴리에스테르, 폴리이미드, 아세트산비닐 공중합체, 카르복시메틸셀룰로스, 폴리카보네이트 등이 포함된다. 실란 커플링제를 폴리머로서 사용할 수 있다. 수용성 폴리머 (예, 폴리(N-메틸올아크릴아미드), 카르복시메틸셀룰로스, 젤라틴, 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올) 가 바람직하고, 젤라틴, 폴리비닐알코올 및 변성 폴리비닐알코올이 더욱 바람직하고, 폴리비닐알코올 및 변성 폴리비닐알코올이 가장 바람직하다.
- [0254] 폴리비닐알코올의 비누화도는, $70 \sim 100\%$ 가 바람직하고, $80 \sim 100\%$ 가 더욱 바람직하다. 폴리비닐알코올의 중합도는 $100 \sim 5000$ 인 것이 바람직하다.
- [0255] 본 발명의 배향막에서는, 가교성 관능기 (예, 이중결합) 를 갖는 측쇄를 주쇄에 결합시키거나, 또는 액정성 분자를 배향시키는 기능을 갖는 가교성 관능기를 측쇄에 도입하는 것이 바람직하다. 배향막에 사용되는 폴리머는, 그 자체 가교 가능한 폴리머 또는 가교제에 의해 가교되는 폴리머 중 어느 것이나 사용할 수 있으며, 이들의 조합을 복수 사용할 수 있다.
- [0256] 가교성 관능기를 갖는 측쇄를 배향막 폴리머의 주쇄에 결합시키거나, 또는 액정성 분자를 배향시키는 기능을 갖는 측쇄에 가교성 관능기를 도입하면, 배향막의 폴리머와 광학 이방성층에 포함되는 다관능 모노머를 공중합시킬 수 있다. 그 결과, 다관능 모노머와 다관능 모노머 사이뿐만 아니라, 배향막 폴리머와 배향막 폴리머 사이, 그리고 다관능 모노머와 배향막 폴리머 사이도 공유 결합으로 강고하게 결합된다. 따라서, 가교성 관능기를 배향막 폴리머에 도입함으로써, 광학 보상 시트의 강도를 현저하게 개선할 수 있다.
- [0257] 배향막 폴리머의 가교성 관능기는, 다관능 모노머와 마찬가지로 중합성기를 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2000-155216호 명세서 중 단락번호 [0080] ~ [0100] 에 기재된 것 등을 들 수 있다.

- [0258] 배향막 폴리머는, 상기의 가교성 관능기와는 별도로, 가교제를 사용하여 가교시킬 수도 있다. 가교제로서는, 알데히드, N-메틸을 화합물, 디옥산 유도체, 카르복실기를 활성화함으로써 작용하는 화합물, 활성 비닐 화합물, 활성 할로젠 화합물, 이소옥사졸 및 디알데히드 전분이 포함된다. 2 종류 이상의 가교제를 병용해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2002-62426호 명세서 중 단락번호 [0023]~[0024]에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 반응 활성이 높은 알데히드, 특히 글루탈알데히드가 바람직하다.
- [0259] 가교제의 첨가량은, 폴리머에 대하여 0.1~20 질량%가 바람직하고, 0.5~15 질량%가 더욱 바람직하다. 배향막에 잔존하는 미반응 가교제의 양은, 1.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이와 같이 조절함으로써, 배향막을 액정 표시장치에 장기간 사용, 또는 고온 다습의 분위기 하에 장기간 방치하더라도 레티큘레이션 발생이 없는 충분한 내구성이 얻어진다.
- [0260] 배향막은, 기본적으로 배향막 형성 재료인 상기 폴리머, 가교제 및 첨가제를 포함하는 용액을 투명 지지체 상에 도포한 후, 가열 건조시켜 (가교시켜), 러빙 처리함으로써 형성할 수 있다. 가교 반응은, 상기한 바와 같이, 투명 지지체 상에 도포한 후, 임의의 시기에 실시해도 된다. 폴리비닐알코올과 같은 수용성 폴리머를 배향막 형성 재료로서 사용하는 경우에는, 도포액은 소포 작용이 있는 유기 용매 (예, 메탄올)와 물의 혼합 용매로 하는 것이 바람직하다. 그 비율은 질량비로 물:메탄올이 0:100~99:1이 바람직하고, 0:100~91:9인 것이 더욱 바람직하다. 이로 인해, 기포의 발생이 억제되어 배향막, 나아가서는 광학 이방층의 층표면의 결함이 현저하게 감소한다.
- [0261] 배향막의 도포 방법은, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 커튼 코팅법, 익스트루전 코팅법, 로드 코팅법 또는 롤 코팅법이 바람직하다. 특히 로드 코팅법이 바람직하다. 또한, 건조 후의 막두께는 0.1~10 μ m가 바람직하다. 가열 건조는, 20℃~110℃에서 실시할 수 있다. 충분한 가교를 형성하기 위해서는 60℃~100℃가 바람직하고, 특히 80℃~100℃가 바람직하다. 건조 시간은 1분~36시간으로 실시할 수 있지만, 바람직하게는 1분~30분이다. pH도, 사용하는 가교제에 최적의 값으로 설정하는 것이 바람직하고, 글루탈알데히드를 사용한 경우는, pH4.5~5.5이고, 특히 5가 바람직하다.
- [0262] 배향막은, 투명 지지체 상에 형성되는 것이 바람직하다. 배향막은, 상기한 바와 같이 폴리머층을 가교한 후, 표면을 러빙 처리함으로써 얻을 수 있다.
- [0263] 상기 러빙 처리는 LCD의 액정 배향 처리 공정으로서 널리 채용되어 있는 처리방법을 적용할 수 있다. 즉, 배향막의 표면을 종이나 거즈, 펠트, 고무 또는 나일론, 폴리에스테르 섬유 등을 사용하여 일정 방향으로 문지름으로써 배향을 얻는 방법을 사용할 수 있다. 일반적으로는 길이 및 굽기가 균일한 섬유를 평균적으로 식모한 천 등을 사용하여 수회 정도 러빙하여 실시된다.
- [0264] 배향막의 러빙 처리면에 상기 조성물을 도포하여, 액정성 화합물의 분자를 배향시킨다. 그 후, 필요에 따라 배향막 폴리머와 광학 이방성층에 포함되는 다관능 모노머를 반응시키거나, 또는 가교제를 사용하여 배향막 폴리머를 가교시킴으로써 상기 광학 이방성층을 형성할 수 있다.
- [0265] 배향막의 막두께는, 0.1~10 μ m의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0266] [지지체]
- [0267] 지지체로서는, 파장 분산이 작은 폴리머 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 지지체는, 광학 이방성이 작은 것도 바람직하다. 지지체는 광투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다. 파장 분산이 작으면, 구체적으로는, Re400/Re700의 비가 1.2 미만인 것이 바람직하다.
- [0268] 지지체의 면내 리타레이션 (Re)은 0~20nm인 것이 바람직하고, 0~10nm인 것이 더욱 바람직하고, 0~5nm인 것이 가장 바람직하다. 또한, 그 지지체의 두께 방향의 리타레이션 (Rth)은 -1000nm~100nm인 것이 바람직하고, -500nm~60nm인 것이 바람직하고, -300nm~20nm인 것이 가장 바람직하다.
- [0269] 폴리머의 예에는, 셀룰로오스 에스테르, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 고리형 폴리올레핀이 포함된다. 셀룰로오스 에스테르가 바람직하고, 아세틸 셀룰로스가 더욱 바람직하고, 트리아세틸 셀룰로스가 가장 바람직하다. 고리형 폴리올레핀으로서, 일본 특허공고공보 평2-9619호 기재된 테트라시클로도데센류의 개환 중합체 또는 테트라시클로도데센류와 노르보르넨류의 개환 중합체를 수소 첨가반응시켜 얻어진 중합체를 구성 성분으로 하는 폴리머, 상품명으로서는 아톤 (JSR 제조)이나, 제오넥스, 제오노아 (닛폰 제온 제조)의 시리즈로부터 사용할 수 있다. 폴리머 필름은, 솔벤트 캐스트법에

의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0270] 폴리머 필름은, 솔벤트 캐스트법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 투명 지지체의 두께는, 20~500 μ m 인 것이 바람직하고, 50~200 μ m 인 것이 더욱 바람직하다. 투명 지지체와 그 위에 형성되는 층 (접착층, 수직 배향막 또는 위상차층) 과의 접착을 개선시키기 위해, 투명 지지체에 표면 처리 (예, 글로 방전 처리, 코로나 방전 처리, 자외선 (UV) 처리, 화염 처리) 를 실시해도 된다. 투명 지지체 위에, 접착층 (초벌칠층) 을 형성해도 된다. 또, 투명 지지체나 장치의 투명 지지체에는, 반송 공정에서의 미끄럼성을 부여하거나, 감은 후의 이면과 표면의 부착을 방지하기 위해서, 평균 입경이 10~100nm 정도인 무기 입자를 고형분 중량비로 5%~40% 혼합한 폴리머층을 지지체의 한 쪽에 도포나 지지체와의 공유연에 의해 형성한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[편광판]

[0272] 본 발명의 편광판은, 지지체와, 그 지지체 상에 형성된 층상의 본 발명의 광학 이방성층을 갖는 적층체 (「광학 보상 필름」 이라고도 함) 와 편광막을 포함한다.

[0273] 편광막에는, 요오드계 편광막, 이색성 염료를 사용하는 염료계 편광막이나 폴리엔계 편광막이 있다. 요오드계 편광막 및 염료계 편광막은, 일반적으로 폴리비닐알코올계 필름을 사용하여 제조한다. 편광막의 흡수축은, 필름의 연신 방향에 상당한다. 따라서, 세로 방향 (반송 방향) 으로 연신된 편광막은 길이 방향에 대하여 평행하게 흡수축을 갖고, 가로 방향 (반송 방향과 수직 방향) 으로 연신된 편광막은 길이 방향에 대하여 수직으로 흡수축을 갖는다.

[0274] 본 발명의 편광판의 바람직한 제조방법은, 편광막과 광학 보상 필름을 각각 장치의 상태로 연속적으로 적층되는 공정을 포함한다. 그 장치의 편광판은 사용되는 액정 표시장치의 화면의 크기에 맞춰 재단된다.

[0275] 직선 편광막과 광학 보상 필름을 조합하여 타원 편광판으로 구성해 두면, 용이하게 반사형 및 반투과형 액정 표시장치에 장착할 수 있다. 또한, 유기 EL 표시장치의 반사 방지막으로도 사용할 수 있다. 또한, 장치상의 타원 편광판에, 별도 제작한 장치상의 콜레스테릭 액정 필름 등을 추가로 적층해도 되고, 이러한 경우는 생산성이 높은 휘도 향상막이 된다.

[0276] 편광막은 일반적으로 보호막을 갖는다. 본 발명에 있어서, 광학 이방성층을 투명 지지체 상에 형성한 경우, 그 투명 지지체를 편광막의 보호막으로서 기능시킬 수 있다. 그 지지체와는 별도로 편광막의 보호막을 사용하는 경우는, 보호막으로서 광학적 등방성이 높은 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하는 것이 바람직하다.

[액정 표시장치]

[0278] 본 발명의 액정 표시장치는, 본 발명의 광학 이방성체를 적어도 포함한다. 상기 광학 이방성체는, 단독의 부재로서 액정 표시장치에 장착되어도 되고, 또한, 광학 보상 필름의 광학 이방성층이나 편광판의 1 구성층 등으로서 액정 표시장치에 장착되어 있어도 된다. 본 발명의 액정 표시장치는, 반사형, 반투과형, 투과형 액정 표시장치 등 중 어떤 것이어도 된다. 액정 표시장치는 일반적으로, 편광판, 액정 셀 및, 필요에 따라 위상차판, 반사층, 광확산층, 백라이트, 프론트 라이트, 광제어 필름, 도광판, 프리즘 시트, 컬러 필터 등의 부재로 구성되지만, 본 발명에 있어서는 상기 광학 이방성체를 사용하는 것을 필수로 하는 점을 제외하고 특별히 제한은 없다. 또한 상기 광학 이방성체의 사용 위치는 특별히 제한은 없으며, 또, 한 개소이거나 복수 개소이어도 된다. 액정 셀로서는 특별히 제한되지 않고, 전극을 구비하는 한 쌍의 투명 기관으로 액정층을 협지한 것 등의 일반적인 액정 셀을 사용할 수 있다. 액정 셀을 구성하는 상기 투명 기관으로서, 액정층을 구성하는 액정성을 나타내는 재료를 특정 배향 방향으로 배향시키는 것이면 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 기관 자체가 액정을 배향시키는 성질을 갖고 있는 투명 기관, 기관 자체는 배향능이 부족하지만, 액정을 배향시키는 성질을 갖는 배향막 등을 이것에 형성한 투명 기관 등 모두 사용할 수 있다. 또한, 액정 셀의 전극은, 공지된 것을 사용할 수 있다. 통상, 액정층이 접하는 투명 기관의 면 상에 형성할 수 있고, 배향막을 갖는 기관을 사용하는 경우는, 기관과 배향막 사이에 형성할 수 있다. 상기 액정층을 형성하는 액정성을 나타내는 재료로서는, 특별히 제한되지 않고, 각종의 액정 셀을 구성할 수 있는 통상의 각종 저분자 액정성 화합물, 고분자 액정성 화합물 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 이들에 액정성을 손상하지 않은 범위에서 색소나 카이랄제, 비액정성 화합물 등을 첨가할 수도 있다.

[0279] 상기 액정 셀은, 상기 전극 기관 및 액정층 외에, 후술하는 각종 방식의 액정 셀로 하는 데에 필요한 각종 구성요소를 구비하고 있어도 된다. 상기 액정 셀 방식으로서, TN (Twisted Nematic) 방식, STN

(SuperTwisted Nematic) 방식, ECB (Electrically Controlled Birefringence) 방식, IPS (In-Plane Switching) 방식, VA (Vertical Alignment) 방식, MVA (Multidomain Vertical Alignment) 방식, PVA (Patterned Vertical Alignment) 방식, OCB (Optically Compensated Birefringence) 방식, HAN (Hybrid Aligned Nematic) 방식, ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) 방식, 하프톤 그레이스케일 방식, 도메인 분할 방식, 또는 강유전성 액정, 반강유전성 액정을 이용한 표시 방식 등의 각종 방식을 들 수 있다. 또, 액정 셀의 구동 방식도 특별히 제한은 없고, STN-LCD 등에 사용되는 패시브 매트릭스 방식 및, TFT (Thin Film Transistor) 전극, TFD (Thin Film Diode) 전극 등의 능동 전극을 사용하는 액티브 매트릭스 방식, 플라즈마 어드레스 방식 등 중 어느 구동 방식이어도 된다. 컬러 필터를 사용하지 않는 필드 시퀀셜 방식이어도 된다.

[0280] 본 발명에 있어서의 편광판은, 반사형, 반투과형 및, 투과형 액정 표시장치에 바람직하게 사용된다. 또, 본 발명에 있어서의 편광판은, 콜레스테릭 액정 필름과 조합됨으로써, 휘도 향상막으로서도 바람직하게 사용된다.

반사형 액정 표시장치는, 반사판, 액정 셀 및 편광판을, 이 순서로 적층한 구성을 갖는다. 위상차판은, 반사판과 편광막 사이 (반사판과 액정 셀 사이 또는 액정 셀과 편광막 사이)에 배치된다. 반사판은, 액정 셀과 기판을 공유하고 있어도 된다. 반투과 반사형 액정 표시장치는, 액정 셀과, 그 액정 셀보다 관찰자측에 배치된 편광판과, 상기 편광판과 상기 액정 셀 사이에 배치되는 적어도 1 장의 위상차판과, 관찰자로부터 보아 상기 액정층보다 후방에 설치된 반투과 반사층을 적어도 구비하고, 또한 관찰자로부터 보아 상기 반투과 반사층보다도 후방에 적어도 1 장의 위상차판과 편광판을 갖는다. 이 타입의 액정 표시장치에서는, 백라이트를 설치함으로써 반사 모드와 투과 모드 양쪽의 사용이 가능해진다.

[0281] 액정 셀의 모드는 특별히 한정되지 않지만, IPS 모드, FFS 모드 또는 VA 모드인 것이 바람직하다.

[0282] VA 모드의 액정 셀에서는, 전압 무인가시에 막대형 액정성 분자가 실질적으로 수직으로 배향되어 있다. VA 모드의 액정 셀에는, (1) 막대형 액정성 분자를 전압 무인가시에 실질적으로 수직으로 배향시키고, 전압 인가시에 실질적으로 수평으로 배향시키는 협의의 VA 모드의 액정 셀 (일본 공개특허공보 평2-176625호 기재)에 부가하여, (2) 시야각 확대를 위해, VA 모드를 멀티 도메인화한 (MVA 모드의) 액정 셀 (SID97, Digest of tech. Papers (예고집) 28 (1997) 845 기재), (3) 막대형 액정성 분자를 전압 무인가시에 실질적으로 수직 배향시키고, 전압 무인가시에 뒤틀림 멀티 도메인 배향시키는 모드 (n-ASM 모드)의 액정 셀 (일본 액정 토론회의 예고집 58~59 (1998) 기재) 및 (4) SURVAIVAL 모드의 액정 셀 (LCD 인터내셔널 98 에서 발표)이 포함된다.

[0283] IPS 모드의 액정 셀은, 막대형 액정 분자가 기판에 대하여 실질적으로 평행하게 배향되어 있고, 기판면에 평행한 전계가 인가됨으로써 액정 분자가 평면적으로 응답한다. IPS 모드는 전계 무인가 상태에서 흑색 표시가 되고, 상하 한 쌍의 편광판의 투과축은 직교하고 있다. 광학 보상 시트를 사용하고, 경사 방향에서의 흑색 표시시의 누설광을 저감시켜, 시야각을 개량하는 방법이, 일본 공개특허공보 평10-54982호, 일본 공개특허공보 평11-202323호, 일본 공개특허공보 평9-292522호, 일본 공개특허공보 평11-133408호, 일본 공개특허공보 평11-305217호, 일본 공개특허공보 평10-307291호 등에 개시되어 있다.

[0284] (실시예)

[0285] 이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명의 특징을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 의해 한정적으로 해석되어서는 안된다.

[0286] [실시예 1]

[0287] <셀룰로오스 아실레이트 필름 (T1)의 제작>

[0288] 하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해시켜, 셀룰로오스 아세테이트 용액을 조제하였다.

[0289] 셀룰로오스 아세테이트 용액 조성

[0290] 아세틸화도 60.9%의 셀룰로오스 아세테이트

[0291] (중합도 300, Mn/Mw=1.5) 100 질량부

[0292] 트리페닐포스페이트 (가소제) 7.8 질량부

[0293] 비페닐디페닐포스페이트 (가소제)

3.9 질량부

[0294] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매)

300 질량부

[0295] 메탄올 (제 2 용매)

54 질량부

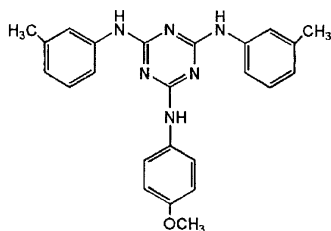
[0296] 1-부탄올 (제 3 용매)

11 질량부

[0297] 별도의 믹싱 탱크에, 하기의 리타레이션 상승제 A 를 16 질량부, 하기의 리타레이션 상승제 B 를 8 질량부, 이산화규소 미립자 (평균 입경: $0.1\mu\text{m}$) 0.28 질량부, 메틸렌클로라이드 80 질량부 및 메탄올 20 질량부를 투입하고, 가열하면서 교반하여, 리타레이션 상승제 용액 (이면서 미립자 분산액) 을 조제하였다. 셀룰로오스 아세테이트 용액 474 질량부에 그 리타레이션 상승제 용액 40 질량부를 혼합하고, 충분히 교반하여 도프를 조제하였다.

[0298] [화학식 30]

[0299] 리타레이션 상승제 A



[0300]

[0301] [화학식 31]

[0302] 리타레이션 상승제 B



[0303]

[0304] 얻어진 도프를, 폭 2m 이며 길이 65m 길이의 밴드를 갖는 유연기를 사용하여 유연하였다. 잔류 용제량이 15 질량% 인 필름을, 130°C 의 조건에서, 텐터를 사용하여 20% 의 연신 배율로 횡연신하고, 연신 후의 폭 그대로 50°C 에서 30 초간 유지한 후 클립을 제거하여 셀룰로오스 아세테이트 필름을 제작하였다. 연신 종료시의 잔류 용매량은 5 질량% 이고, 또한 건조시켜 잔류 용매량을 0.1 질량% 미만으로 하여 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1) 을 제작하였다. 또, 사용한 셀룰로오스 아세테이트의 T_g 는 140°C 이다.

[0305] 얻어진 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1) 의 폭은 1340mm 이고, 두께는 $88\mu\text{m}$ 이었다. 또한, 면내 리타레이션 (Re) 은 70nm, 두께 방향의 리타레이션 (Rth) 은 210nm 이었다.

[0306] <막대형 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층의 형성>

[0307] 상기 제작한 장치상의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T1) 의 표면을 비누화후, 하기 조성의 배향막 도포액을 #14 의 와이어바로 연속적으로 도포하였다. 60°C 의 온풍으로 60 초, 다시 100°C 의 온풍으로 120 초 건조시켜 배향막을 형성하였다.

[0308] 배향막 도포액의 조성

[0309] 하기 변성 폴리비닐알코올

10 질량부

[0310] 물

371 질량부

[0311] 메탄올

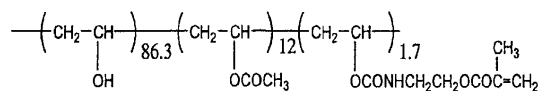
119 질량부

[0312] 글루탈알데히드

0.5 질량부

[0313] [화학식 32]

[0314] 변성 폴리비닐알코올



[0315]

[0316] 하기 조성의 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액을, 상기 제작한 배향막 상에 #4.6 의 와이어바로 연속적으로 도포하였다. 필름의 반송 속도는 20m/min 으로 하였다. 실온으로부터 90℃ 로 연속적으로 가온하는 공정에서 용매를 건조시키고, 그 후, 90℃ 의 건조 존에서 90 초간 가열하여, 막대형 액정성 화합물을 배향시켰다. 계속해서, 필름의 온도를 60℃ 로 유지하고, UV 조사에 의해 액정 화합물의 배향을 고정화시켜 광학 이방성층 (B1) 을 형성하였다. 이어서, 광학 이방성층 (B1) 이 형성된 면의 반대측 셀룰로오스 아세테이트 필름 표면을 연속적으로 비누화 처리하여, 광학 보상 필름 (F1) 을 제작하였다.

[0317] 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액 (S1) 의 조성

[0318] 하기 막대형 액정성 화합물 (I) 100 질량부

[0319] 광중합 개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기가사 제조) 3 질량부

[0320] 증감제 (가야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제) 1 질량부

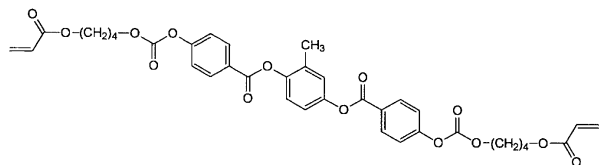
[0321] 하기 불소계 폴리머 0.4 질량부

[0322] 하기 피리디늄염 1 질량부

[0323] 메틸에틸케톤 172 질량부

[0324] [화학식 33]

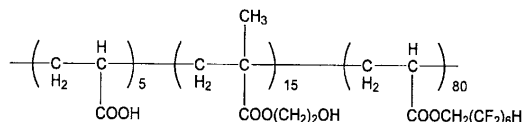
[0325] 막대형 액정 화합물 (I)



[0326]

[0327] [화학식 34]

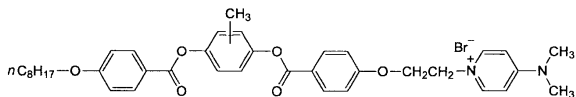
[0328] 불소계 폴리머



[0329]

[0330] [화학식 35]

[0331] 피리디늄염



[0332]

[0333] 제작한 광학 보상 필름 (F1) 으로부터 막대형 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방성층 (B1) 만을 박리하고, 자동 복굴절률계 (KOBRA-21ADH, 오우지계측기기 (주) 사 제조) 를 사용하여 광학 특성을 측정하였다. 파장 550nm 에서 측정한 광학 이방성층 (B1) 만의 Re(0) 는 0nm 이었다. 광학 이방성층 (B1) 만을 임의의 축으로 40° 경사지게 하여 측정한 Re(40) 와 막두께 (d) 를 표 1 에 나타낸다. 또한, 경사지게 하는 축을 임의로 변경하여 Re(40) 를 측정해도, 모두 실질적으로 동일하여, 막대형 액정 분자가 필름면에 대하여 실질적으로 수직으로 배향하고 있는 광학 이방성층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0334] [실시에 2]

[0335] 상기 실시예 1의 광학 이방성층의 형성에 있어서, #4.6의 와이어바를 사용하는 것 대신에 #4.4의 와이어바를 사용하여 도포액(S1)을 배향막 상에 도포하였다. 막대형 액정 화합물의 배향 상태를 고정화할 때는, 필름의 온도를 40℃로 유지하여 UV 조사를 하여, 광학 이방성층(B2)을 형성하였다. 계속해서, 광학 이방성층(B2)이 형성된 면의 반대측 셀룰로오스 아세테이트 필름 표면을 연속적으로 비누화 처리하여, 광학 보상 필름(F2)을 제작하였다.

[0336] 제작한 광학 보상 필름(F2)으로부터 막대형 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방성층(B2)만을 박리하여, 광학 특성을 측정하였다. 파장 550nm에서 측정한 광학 이방성층(B2)만의 Re(0)는 0nm이었다. 광학 이방성층(B2)만을 임의의 축으로 40°경사지게 하여 측정한 Re(40)와 막두께(d)를 표 1에 나타낸다. 또한, 경사지게 하는 축을 임의로 변경하여 Re(40)를 측정해도, 모두 실질적으로 동일하여, 막대형 액정 분자가 필름면에 대하여 실질적으로 수직으로 배향하고 있는 광학 이방성층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0337] [실시예 3]

[0338] <막대형 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층의 형성>

[0339] 실시예 1과 동일하게 하여, 셀룰로오스 아세테이트 필름(T1)을 제작하여, 그 표면을 비누화 처리하고, 계속해서 그 위에 배향막을 형성하였다.

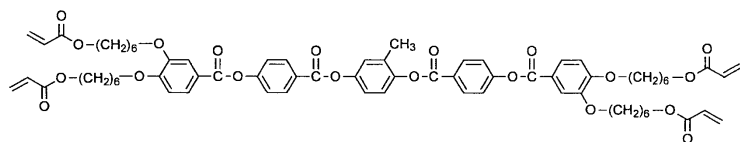
[0340] 하기 조성의 막대형 액정 화합물을 함유하는 각각의 도포액(S3~S8)을, 상기 제작한 배향막 상에 #4.0의 와이어바로 연속적으로 도포하였다. 필름의 반송 속도는 20m/min으로 하였다. 실온으로부터 90℃로 연속적으로 가온하는 공정에서 용매를 건조시키고, 그 후, 건조 존에서 90초간 가열하여, 막대형 액정성 화합물을 배향시켰다. 또, 건조 존의 온도는 각각의 액정 화합물을 함유하는 도포 조성물이 등방상이 되는 온도보다 10℃ 낮은 온도로 설정하였다. 계속해서, 건조 존에서의 필름의 온도가 유지되도록 하고, UV 조사에 의해 액정 화합물의 배향을 고정화시켜, 각각 광학 이방성층(B3~B8)을 형성하였다. 이어서, 광학 이방성층(B3~B8)이 형성된 면의 반대측 셀룰로오스 아세테이트 필름 표면을 연속적으로 비누화 처리하여, 광학 보상 필름(F3~F8)을 제작하였다.

[0341] 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액(S3)의 조성

[0342]	하기 막대형 액정성 화합물(Ⅱ)	100 질량부
[0343]	광중합 개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기사 제조)	3 질량부
[0344]	증감제 (가야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제)	1 질량부
[0345]	상기 불소계 폴리머	0.4 질량부
[0346]	상기 피리디늄염	1 질량부
[0347]	메틸에틸케톤	172 질량부

[0348] [화학식 36]

[0349] 막대형 액정 화합물(Ⅱ)

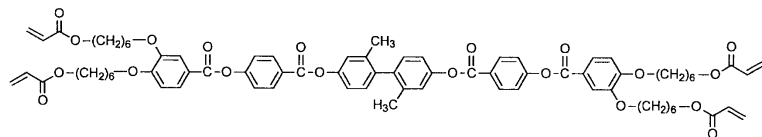


[0350]

[0351] 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액(S4)의 조성

[0352]	하기 막대형 액정성 화합물(Ⅲ)	100 질량부
[0353]	광중합 개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기사 제조)	3 질량부
[0354]	증감제 (가야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제)	1 질량부
[0355]	상기 불소계 폴리머	0.4 질량부

[0356]	상기 피리디늄염	1 질량부
[0357]	메틸에틸케톤	245 질량부
[0358]	[화학식 37]	
[0359]	막대형 액정 화합물 (Ⅲ)	



[0360]

[0361] 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액 (S5) 의 조성

[0362] 하기 막대형 액정성 화합물 (Ⅳ) 100 질량부

[0363] 광중합 개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기사 제조) 3 질량부

[0364] 증감제 (가야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제) 1 질량부

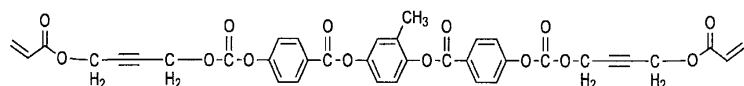
[0365] 상기 불소계 폴리머 0.4 질량부

[0366] 상기 피리디늄염 1 질량부

[0367] 메틸에틸케톤 187 질량부

[0368] [화학식 38]

[0369] 막대형 액정 화합물 (Ⅳ)



[0370]

[0371] 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액 (S6) 의 조성

[0372] 상기 막대형 액정성 화합물 (Ⅰ) 60 질량부

[0373] 하기 막대형 액정성 화합물 (Ⅴ) 40 질량부

[0374] 광중합 개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기사 제조) 3 질량부

[0375] 증감제 (가야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제) 1 질량부

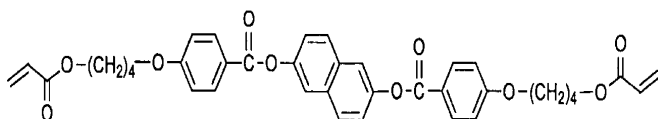
[0376] 상기 불소계 폴리머 0.4 질량부

[0377] 상기 피리디늄염 1 질량부

[0378] 메틸에틸케톤 187 질량부

[0379] [화학식 39]

[0380] 막대형 액정 화합물 (Ⅴ)



[0381]

[0382] 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액 (S7) 의 조성

[0383] 하기 막대형 액정성 화합물 (Ⅵ) 40 질량부

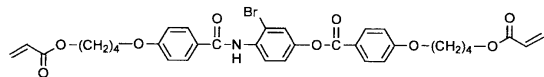
[0384] 하기 막대형 액정성 화합물 (Ⅶ) 40 질량부

[0385] 하기 막대형 액정성 화합물 (Ⅷ) 20 질량부

[0386]	광중합 개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기사 제조)	3 질량부
[0387]	증감제 (가야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제)	1 질량부
[0388]	상기 불소계 폴리머	0.4 질량부
[0389]	상기 피리디늄염	1 질량부
[0390]	메틸에틸케톤	205 질량부

[0391] [화학식 40]

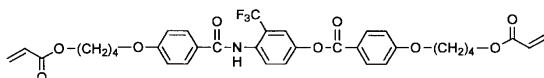
[0392] 막대형 액정 화합물 (VI)



[0393]

[0394] [화학식 41]

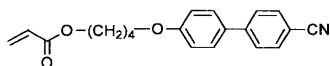
[0395] 막대형 액정 화합물 (VII)



[0396]

[0397] [화학식 42]

[0398] 막대형 액정 화합물 (VIII)



[0399]

[0400] 막대형 액정 화합물을 함유하는 도포액 (S8) 의 조성

[0401] 하기 막대형 액정성 화합물 (IX)

100 질량부

[0402] 광중합 개시제 (이루가큐어 907, 치바가이기사 제조)

3 질량부

[0403] 증감제 (가야큐어 DETX, 닛폰 화약 (주) 제)

1 질량부

[0404] 상기 불소계 폴리머

0.4 질량부

[0405] 상기 피리디늄염

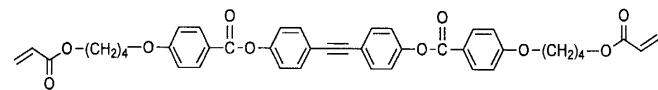
1 질량부

[0406] 메틸에틸케톤

205 질량부

[0407] [화학식 43]

[0408] 막대형 액정 화합물 (IX)



[0409]

[0410] 제작한 광학 보상 필름 (F3~F8) 으로부터, 막대형 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방성층 (B3~B8) 을 각각 박리하여, 광학 특성을 측정하였다. 파장 550nm 에서 측정한 광학 이방성층 (B3~B8) 만의 Re(0) 는 모두 실질적으로 0nm 이었다. 광학 이방성층 (B3~B8) 만을 각각 임의의 축으로 40° 경사지게 하여 측정한 Re(40) 와 막두께 (d) 를 표 1 에 나타낸다. 또한, 경사지게 하는 축을 임의로 변경하여 Re(40) 를 측정해도, 모두 실질적으로 동일하여, 막대형 액정 분자가 필름면에 대하여 실질적으로 수직으로 배향하고 있는 광학 이방성층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0411] [비교예 1]

[0412] 상기 실시예 1 의 광학 이방성층의 형성에 있어서, #4.6 의 와이어바를 사용하는 것 대신에 #5.0 의 와이어바를 사용하여 도포액 (S1) 을 배향막 상에 도포하였다. 막대형 액정 화합물의 배향 상태를 고정화할 때는, 필름

의 온도를 90℃ 로 유지하여 UV 조사를 하여, 광학 이방성층 (BH1) 을 형성하였다. 계속해서, 광학 이방성층이 형성된 면의 반대측 셀룰로오스 아세테이트 필름 표면을 연속적으로 비누화 처리하여, 광학 보상 필름 (FH1) 을 제작하였다.

[0413] 제작한 광학 보상 필름 (FH1) 으로부터 막대형 액정성 화합물을 함유하는 광학 이방성층 (BH1) 을 박리하여, 광학 특성을 측정하였다. 파장 550nm 에서 측정한 광학 이방성층 (BH1) 만의 Re(0) 는 0nm 이었다. 광학 이방성층 (BH1) 만을 임의의 축으로 40° 경사지게 하여 측정한 Re 와 막두께 (d) 를 표 1 에 나타낸다. 또한, 경사지게 하는 축을 임의로 변경하여 Re(40) 를 측정해도, 모두 실질적으로 동일하여, 막대형 액정 분자가 필름면에 대하여 실질적으로 수직으로 배향하고 있는 광학 이방성층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0414] [실시예 4]

[0415] <편광판의 제작>

[0416] 요오드 수용액 중에서 연속하여 염색한 두께 80 μ m 의 롤상 폴리비닐알코올 필름을 반송 방향으로 5 배 연신하고, 건조시켜 장척의 편광막을 얻었다. 이 편광막의 한쪽 면에 상기 제작한 광학 보상 필름 (F1) 의 액정 화합물을 함유하는 광학 이방성층이 형성되어 있지 않은 면을, 다른 쪽 면에 표면을 비누화 처리한 셀룰로오스 트리아세테이트 필름 (후지탁 TD80UL, 후지 사진 필름 (주) 제조) 을, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 연속적으로 부착하여 장척의 편광판 (P1) 을 제작하였다.

[0417] 상기 편광판 (P1) 의 제작과 동일하게 하고, 광학 보상 필름 (F2~F8) 을 사용하여 편광판을 제작하여, 각각 P2~P8 로 하였다. 또한, 마찬가지로 비교예의 광학 보상 필름 (FH1) 을 사용하여, 비교예의 편광판 (PH1) 을 제작하였다.

[0418] <그 밖의 편광판의 제작>

[0419] <셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 의 제작>

[0420] (셀룰로오스 아세테이트 용액의 조제)

[0421] 하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 교반하여 각 성분을 용해시켜, 셀룰로오스 아세테이트 용액 A 를 조제하였다.

[0422] 셀룰로오스 아세테이트 용액 A 의 조성

[0423] 아세틸 치환도 2.94 의 셀룰로오스 아세테이트 100.0 질량부

[0424] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 402.0 질량부

[0425] 메탄올 (제 2 용매) 60.0 질량부

[0426] (매트제 용액의 조제)

[0427] 평균 입경 16nm 의 실리카 입자 (AEROSIL R972, 닛폰 아에로질 (주) 제) 를 20 질량부, 메탄올 80 질량부를 30 분간 충분히 교반 혼합하여 실리카 입자 분산액으로 하였다. 이 분산액을 하기 조성물과 함께 분산기에 투입하고, 다시 30 분 이상 교반하여 각 성분을 용해시켜, 매트제 용액을 조제하였다.

[0428] 매트제 용액 조성

[0429] 평균 입경 16nm 의 실리카 입자 분산액 10.0 질량부

[0430] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 76.3 질량부

[0431] 메탄올 (제 2 용매) 3.4 질량부

[0432] 셀룰로오스 아세테이트 용액 A 10.3 질량부

[0433] (첨가제 용액의 조제)

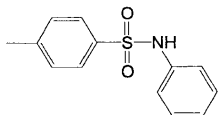
[0434] 하기 조성물을 믹싱 탱크에 투입하고, 가열하면서 교반하여 각 성분을 용해시켜, 셀룰로오스 아세테이트 용액을 조제하였다.

[0435] 첨가제 용액 조성

- [0436] 하기 광학적 이방성 저하제 49.3 질량부
- [0437] 하기 과장 분산 조정제 4.9 질량부
- [0438] 메틸렌클로라이드 (제 1 용매) 58.4 질량부
- [0439] 메탄올 (제 2 용매) 8.7 질량부
- [0440] 셀룰로오스 아세테이트 용액 A 12.8 질량부

[0441] [화학식 44]

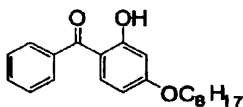
[0442] 광학적 이방성 저하제



[0443]

[0444] [화학식 45]

[0445] 과장 분산 조정제



[0446]

[0447] (셀룰로오스 아세테이트 필름의 제작)

[0448] 상기 셀룰로오스 아세테이트 용액 A 를 94.6 질량부, 매트제 용액을 1.3 질량부, 첨가제 용액 4.1 질량부 각각을 여과 후에 혼합하고, 밴드 유연기를 사용하여 유연하였다. 상기 조성으로 광학적 이방성을 저하하는 화합물 및 과장 분산 조정제의 셀룰로오스 아세테이트에 대한 질량비는 각각 12%, 1.2% 이었다. 잔류 용제량 30% 로 필름을 밴드로부터 박리하고, 140℃ 에서 40 분간 건조시켜, 두께 80 μ m 의 장척상의 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 을 제조하였다. 얻어진 필름의 면내 리타레이션 (Re) 은 1nm (지상측은 필름 길이 방향과 수직인 방향), 두께 방향의 리타레이션 (Rth) 은 -1nm 이었다.

[0449] <편광판 (P0) 의 제작>

[0450] 요오드 수용액 중에서 연속하여 염색한 두께 80 μ m 의 롤상 폴리비닐알코올 필름을 반송 방향으로 5 배 연신하고, 건조시켜 장척의 편광막을 얻었다. 이 편광막의 한쪽 면에 비누화 처리한 상기 셀룰로오스 트리 아세테이트 필름 (T0) 을, 다른 쪽 면에 비누화 처리한 시판되고 있는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (후지탁 TD80UL, 후지 사진 필름 (주) 제조) 을, 폴리비닐알코올계 접착제를 사용하여 연속적으로 부착하여, 상기 편광판 (P1~P8, PH1) 의 대향 편광판으로서 사용하는 편광판 (P0) 을 제작하였다.

[0451] [실시예 5]

[0452] <IPS 모드 액정 표시장치의 제작>

[0453] 도 1 에 나타내는 구성의 액정 셀을 제작하였다. 도 1 중, 1 은 액정 소자 화소 영역, 2 는 화소 전극, 3 은 표시 전극, 4 는 러빙 방향, 5a, 5b 는 흑색 표시시의 액정 화합물의 다이렉터 및, 6a, 6b 는 백색 표시시의 액정 화합물의 다이렉터이다. 구체적으로는, 한 장의 유리 기판 상에, 인접하는 전극간의 거리가 20 μ m 가 되도록 전극을 배치하고, 그 위에 폴리이미드막을 배향막으로서 형성하고, 도 1 중에 4 로 나타낸 방향에 러빙 처리를 실시하였다. 별도로 준비한 한 장의 유리 기판의 한쪽 표면에 폴리이미드막을 형성하고, 러빙 처리를 실시하여 배향막으로 하였다. 2 장의 유리 기판을 배향막끼리를 대향시켜 셀 갭 (d) 을 3.9 μ m 로 하고, 2 장의 유리 기판의 러빙 방향이 평행해지도록 하여 겹쳐 부착하였다. 이어서, 굴절률 이방성 (Δ) 이 0.0769 및 유전율 이방성 ($\Delta \epsilon$) 이 정의 4.5 인 네마틱 액정 조성물을 봉입하여 수평 배향 액정 셀을 제작하였다. 액정층의 $\Delta n \cdot d$ 의 값은 300nm 이었다.

[0454] 상기 수평 배향 셀의 상하 유리 기판에, 편광판 (P1 및 P0) 을 점착제를 사용하여 부착하였다. 이 때, 백라이트측의 편광판에 P1 을 배치하고, 시인자측에 P0 을 배치하여, 편광판 (P1) 에 포함되는 광학 이방성층이 백라이트측의 유리 기판에 접하도록, 또한, 편광판 (P0) 에 포함되는 셀룰로오스 아세테이트 필름 (T0) 이 시인자

측의 유리 기판에 접하도록 부착하였다. 또한, 편광판 (P1) 의 흡수축과 액정 셀의 러빙 방향은 직교하도록 하고, 편광판 (P1) 과 편광판 (P0) 의 흡수축은 직교하도록 배치하였다. 이렇게 하여 액정 표시장치 (L1) 를 제작하였다.

[0455] 상기 액정 표시장치 (L1) 의 제작에 있어서, 편광판 (P1) 대신에 편광판 (P2~P8, PH1) 을 사용하여 액정 표시장치를 제작하고, 각각 L2~L8, LH1 로 하였다.

[0456] 제작한 표시장치에 55Hz 의 직사각형파 전압을 인가하였다. 백색 표시 5V, 흑색 표시 0V 의 노멀리 블랙 모드로 하였다. 측정기 (EZ-Contrast 160D, ELDIM 사 제조) 를 사용하여 표시 특성을 평가하였다. 표 2 에 흑색 표시시의 정면 방향에서 측정한 휘도 및, 경사 방향 (편광판의 흡수축에 대하여 방위 45° , 법선 방향으로부터 극각 60°) 에서 관찰하였을 때의 불균일을 표 2 에 나타낸다. 본 발명의 액정 표시장치에서는 비교예의 액정 표시장치와 비교하여, 흑색 표시시의 휘도가 낮고, 높은 콘트라스트가 얻어지고, 또한 경사 방향에서 보았을 때 얼룩도 적었다.

표 1

	광학 이방성층	Re(40)	d	Re(40)/d
본 발명	B1	46.2nm	2.21 μ m	0.021
	B2	46.1nm	2.11 μ m	0.022
	B3	48.0nm	1.92 μ m	0.025
	B4	44.2nm	1.51 μ m	0.029
	B5	41.6nm	1.81 μ m	0.023
	B6	43.3nm	1.81 μ m	0.024
	B7	38.4nm	1.72 μ m	0.022
	B8	48.2nm	1.72 μ m	0.028
비교예	BH1	44.0nm	2.40 μ m	0.018

표 2

	액정 표시장치	정면 흑색 휘도 (cd/m ²)	불균일 (경사 방향)
본 발명	L1	0.84	○
	L2	0.82	○
	L3	0.80	○
	L4	0.78	○
	L5	0.81	○
	L6	0.81	○
	L7	0.83	○
	L8	0.79	○
비교예	LH1	0.87	×

발명의 효과

[0459] 본 발명은 균일성이 높고, 박막화된 광학 이방성체를 제공한다. 또한, 본 발명은, 정면 콘트라스트비가 높고, 시야각이 확대된 대화면에서 얼룩이 없는 고품위인 표시 성능을 갖는 액정 표시장치를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1 은 실시예에서 제작한 IPS 모드 액정 셀의 화소 영역예를 나타내는 개략도.

[0002] (부호의 설명)

[0003] 1 액정 소자 화소 영역

[0004] 2 화소 전극

[0005] 3 표시 전극

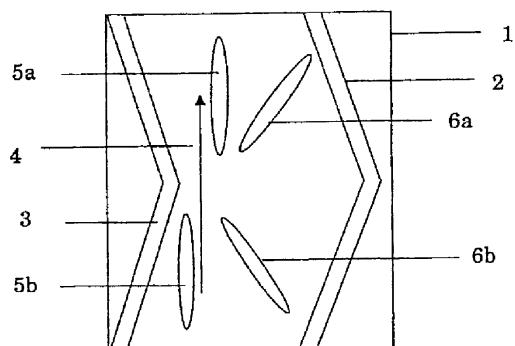
[0006] 4 러빙 방향

[0007] 5a, 5b 흑색 표시시의 액정 화합물의 다이어터

[0008] 6a, 6b 백색 표시시의 액정 화합물의 다이어터

도면

도면1



专利名称(译)	光学各向异性材料，偏振片和液晶显示器		
公开(公告)号	KR101293426B1	公开(公告)日	2013-08-05
申请号	KR1020060088846	申请日	2006-09-14
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	TAKAHASHI YUTA 다카하시유타		
发明人	다카하시유타		
IPC分类号	G02F1/133		
CPC分类号	G02F1/133634 G02F1/133528 C08J2300/12		
优先权	2005269493 2005-09-16 JP		
其他公开文献	KR1020070032227A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种光学元件，包括由含有液晶化合物的组合物形成的层状光学各向异性材料，其中在光学各向异性材料的表面的法线方向上测量的延迟基本上为0，光学各向异性材料的厚度为d，当 $\text{Re}(\lambda)$ 是通过使被粘物倾斜40°测量的延迟时， $(\lambda)/d$ 大于0.02。

