

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2016-0067156 2016년06월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	<i>G02F 1/1337</i> (2006.01) <i>C08F 220/30</i> (2006.01) <i>C08F 265/06</i> (2006.01) <i>C08F 283/04</i> (2006.01) <i>C08F 283/12</i> (2006.01)	(71) 출원인	닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1
(52) CPC특허분류	<i>G02F 1/133788</i> (2013.01) <i>C08F 265/06</i> (2013.01)	(72) 발명자	아시자와 료이치 일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 텐시자이료겐큐쇼 나이
(21) 출원번호	10-2016-7011735		
(22) 출원일자(국제)	2014년10월06일		
	심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자	2016년05월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2014/076725		
(87) 국제공개번호	WO 2015/053232		
	국제공개일자 2015년04월16일		
(30) 우선권주장	JP-P-2013-210500 2013년10월07일 일본(JP)	(74) 대리인	특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자

(57) 요약

액정 배향제는 중합체와, 중합성 화합물과, 용매를 함유하고, 중합성 화합물은, 중합성 불포화 결합기와, 수소 결합하는 관능기와, 관능기의 근방에 적어도 하나 이상의 방향 고리를 갖고, 관능기가 분자 사이에서 수소 결합을 형성함으로써 메소겐 구조를 형성한다.

(52) CPC특허분류

C08F 283/04 (2013.01)

C08F 283/12 (2013.01)

G02F 1/133711 (2013.01)

C08F 2220/303 (2013.01)

G02F 2001/133742 (2013.01)

(72) 발명자

미나미 사토시

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 덴시자이료켄큐쇼
나이

모리우치 마사토

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 덴시자이료켄큐쇼
나이

가와노 유타

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 덴시자이료켄큐쇼
나이

명세서

청구범위

청구항 1

중합체와, 중합성 화합물과, 용매를 함유하고,

상기 중합성 화합물은, 중합성 불포화 결합기와, 수소 결합하는 관능기와, 상기 관능기의 근방에 적어도 하나 이상의 방향 고리를 갖고, 상기 관능기가 분자 사이에서 수소 결합을 형성함으로써 메소겐 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

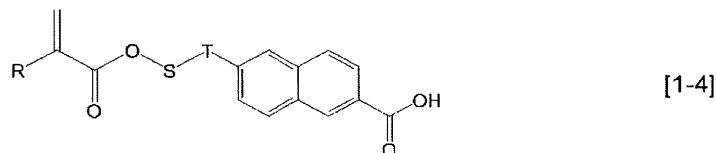
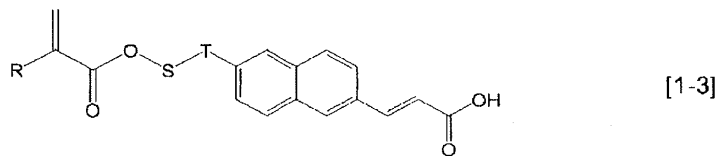
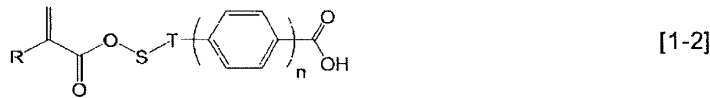
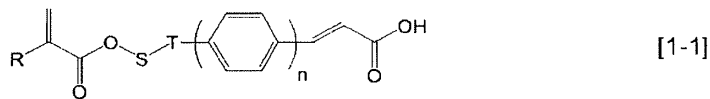
상기 관능기는 카르복실기인 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합성 화합물은 하기 식 [1-1] ~ [1-4] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

[화학식 1]



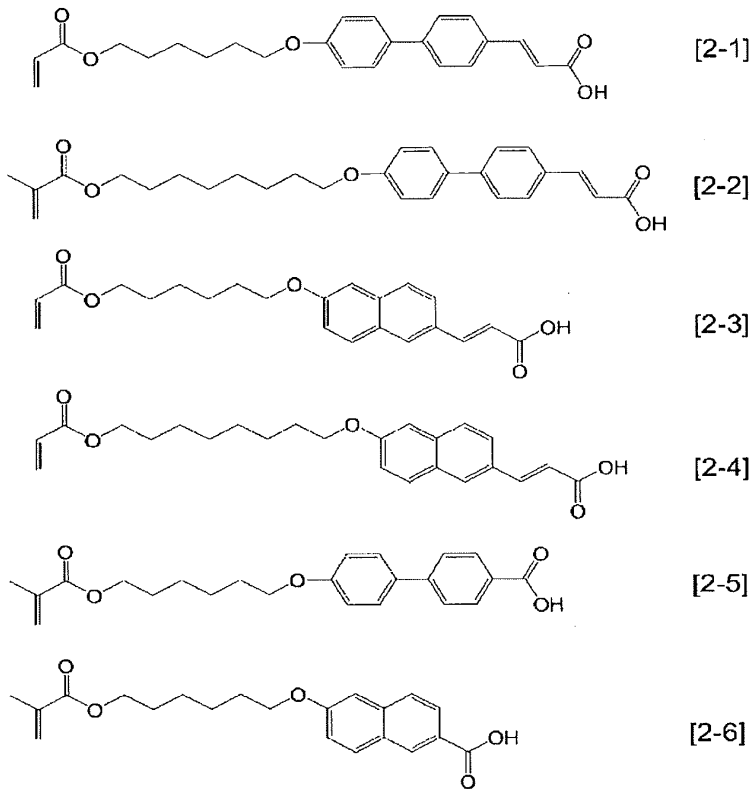
(T 는 에테르, 에스테르, 아마이드 결합, S 는 탄소 원자수 2 ~ 11 의 알킬렌기, R 은 수소 원자 혹은 메틸기, n = 1 혹은 2)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합성 화합물은 하기 식 [2-1] ~ [2-6] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

[화학식 2]



청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체는 액정을 수직으로 배향시키는 기를 측사슬에 갖는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

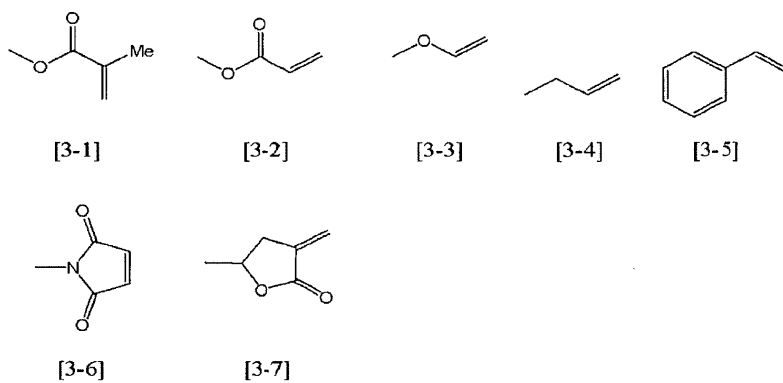
상기 중합체는, 추가로 광 중합성기를 측사슬에 갖는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 광 중합성기는, 하기 식 [3-1] ~ [3-7] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

[화학식 3]



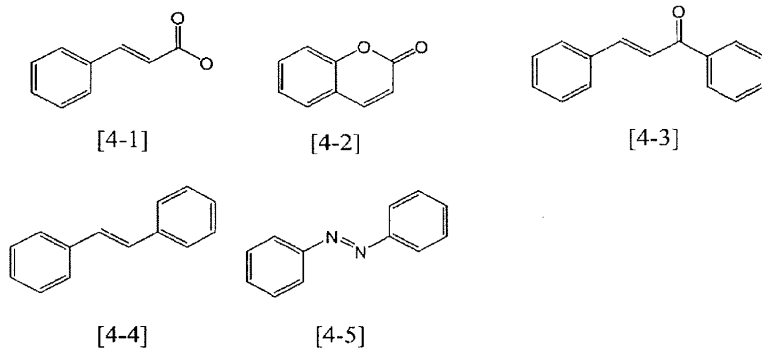
(식 중, Me 는 메틸기를 나타낸다)

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체는 광 반응성기를 갖는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 광 반응성기는 하기 식 [4-1] ~ [4-5] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 액정 배향제.
[화학식 4]



청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합체는, 폴리이미드 전구체 및 그것을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 개, 폴 리실록산 또는 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

청구항 11

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 사용하여 제조되고, 전압을 인가하면서 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 12

제 11 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 13

제 8 항 또는 제 9 항에 기재된 액정 배향제를 사용하여 제조되고, 편광 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 얻어지 는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

청구항 14

제 13 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 배향막을 제조할 때에 사용하는 액정 배향제, 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 액정 텔레비전, 액정 디스플레이 등에 사용되는 액정 표시 소자는, 통상적으로 액정의 배열 상태를 제어하기 위한 액정 배향막이 소자 내에 형성되어 있다.
- [0003] 현재, 공업적으로 가장 보급되어 있는 방법에 의하면, 액정 배향막은, 전극 기판 상에 형성된 폴리아믹산 및/또는 이것을 이미드화한 폴리이미드로 이루어지는 막의 표면을 먼, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 일방향으로 문지르는, 이른바 러빙 처리를 실시함으로써 제조되고, 이 러빙 처리에 의해, 액정 배향막에 배향성이 부여된다.
- [0004] 그러나, 액정 표시 소자의 고성능화, 고정세화(高精細化), 대형화에 대한 요구는 더욱 더 높아져, 러빙 처리에 의해 발생하는 액정 배향막의 표면의 흠집, 발진, 기계적인 힘이나 정전기에 의한 영향, 나아가서는, 배향 처리면 내의 불균일성 등 다양한 문제가 분명해지고 있다.
- [0005] 러빙 처리를 실시하지 않는 기술의 하나로써, 광 배향법이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 광 배향법은, 편광 자외선을 액정 배향막에 조사함으로써, 액정 배향막에 함유되는 중합체에 광 이성화 반응이나 광 2 량화 반응 등을 일으키게 하여 액정 배향막에 배향능을 부여하는 것이다. 광 배향법은, 액정 표시 소자의 고정세화, 고품위화에 대한 요구가 높아지는 가운데, IPS 방식(In-Plane Switching)이나 FFS 방식(Fringe Field Switching)의 액정 표시 소자에 대한 적용이 실시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 참조). 또, IPS 방식에 대해서는, 최근 배향능을 더욱 향상시키기 위해서, 중합성 화합물을 함유한 액정을 사용한 PSA 방식(Polymer sustained Alignment)과 조합하는 수법이 개발되어 있다.
- [0006] 한편, 러빙 처리를 실시하지 않는 다른 기술로서, VA(수직) 방식이 알려져 있다. VA 방식에는, 액정이 넘어지는 방향을 제어하기 위한 돌기를 TFT 기판이나 컬러 필터 기판에 형성하는 MVA(Multi Vertical Alignment) 방식이나, 기판의 ITO 전극에 슬릿을 형성하여 전계에 의해 액정이 넘어지는 방향을 제어하는 PVA(Patterned Vertical Alignment) 방식이나, PSA 방식이 알려져 있다. VA 방식 중에서도, PSA 방식은 최근 주목받고 있는 기술이다.
- [0007] PSA 방식은, 액정에 광 또는 열로 중합하는 중합성 화합물을 첨가하고, 액정 셀의 제조 후에, 전계를 인가하면서 액정을 경사시킨 상태에서 UV를 조사한다. 이로써, 중합성 화합물을 중합 또는 가교시켜 액정을 경사 방향으로 배향시킨다. 이 PSA 방식에 의하면, 액정 셀을 구성하는 편측의 전극에 슬릿을 제조하고, 대향측의 전극 패턴에는 MVA와 같은 돌기나 PVA와 같은 슬릿을 형성하지 않은 구조에서도 동작 가능해진다(예를 들어, 특허문헌 3 참조).
- [0008] 또, 상기 중합성 화합물을 액정 조성물 중이 아니라 액정 배향막 중에 첨가함으로써, 액정 표시 소자의 응답 속도가 빨라지는 것이 보고되고 있다(예를 들어, 비특허문헌 1 참조).
- [0009] 그러나, 액정 배향제에 첨가되는 중합성 화합물의 용해성은 낮아, 액정 배향제의 보존 중에 중합성 화합물이 석출되는 등 보존 안정성에 있어서 문제가 있다.
- [0010] 또 액정 표시 소자 중에 미반응의 중합성 화합물이 불순물로서 잔존하면, 잔상 등이 발생하기 쉬워지고, 미반응의 중합성 화합물을 줄이려고 자외선의 조사량을 늘리면 자외선에 의한 액정이나 부재에 대한 데미지가 커져 액정 표시 소자의 신뢰성의 저하로 연결된다는 문제도 있다. 이 때문에 광의 감도를 보다 높게 하기 위해서, 자외광의 장파장측까지 흡수를 갖게 하려고 하면, 중합성 화합물의 공액을 보다 길게 할 필요가 있어, 메소겐 구조가 보다 커지거나, 고리 구조 등의 강직한 구조가 증가하기 때문에 액정 배향제에 대한 용해성이 더욱 더 저하된다는 문제를 일으킨다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-163646호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-080193호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-302061호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) K.H Y.-J, Lee, SID 09 DIGEST, P666-668

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 이와 같은 사정을 감안하여, 중합성 화합물의 용해성을 향상시키고, 고감도인 배향 고정화능을 갖는 액정 배향제, 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막 및 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자는 예의 연구를 실시한 결과, 중합성 불포화 결합기와, 수소 결합하는 관능기와, 관능기의 근방에 적어도 하나 이상의 방향 고리를 갖고, 관능기가 분자 사이에서 수소 결합을 형성함으로써 메소겐 구조를 형성하는 중합성 화합물을 함유하는 액정 배향제가 상기의 목적을 달성하기 위해서 매우 유효한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

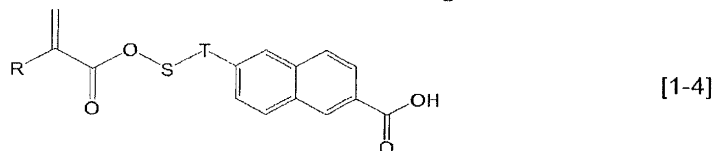
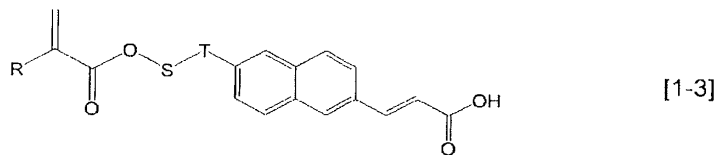
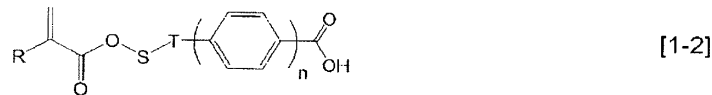
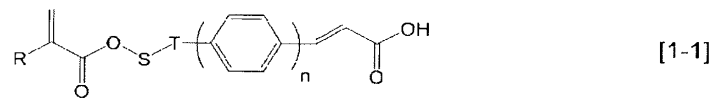
[0015] 본 발명은 이하를 요지로 한다.

[0016] (1) 중합체와, 중합성 화합물과, 용매를 함유하고, 상기 중합성 화합물은, 중합성 불포화 결합기와, 수소 결합하는 관능기와, 상기 관능기의 근방에 적어도 하나 이상의 방향 고리를 갖고, 상기 관능기가 분자 사이에서 수소 결합을 형성함으로써 메소겐 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

[0017] (2) 상기 관능기는 카르복실기인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 에 기재된 액정 배향제.

[0018] (3) 상기 중합성 화합물은 하기 식 [1-1] ~ [1-4] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 액정 배향제.

[0019] [화학식 1]

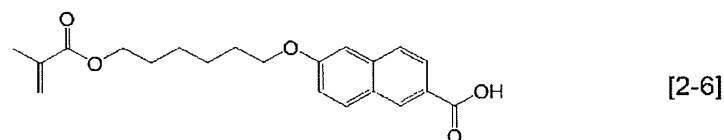
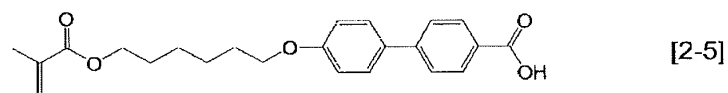
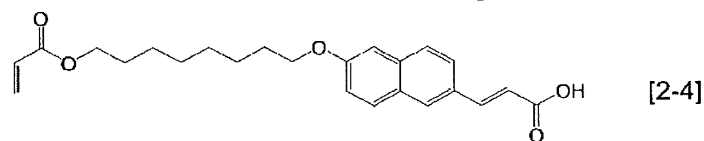
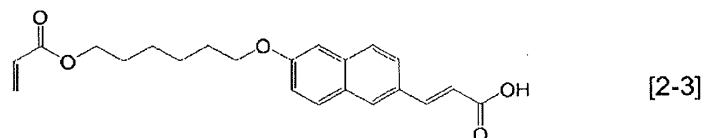
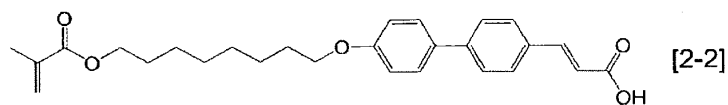
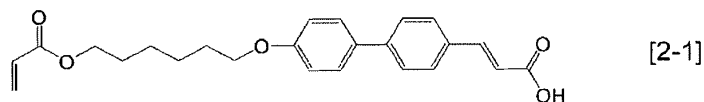


[0020]

[0021] (T 는 에테르, 에스테르, 아마이드 결합, S 는 탄소 원자수 2 ~ 11 의 알킬렌기, R 은 수소 원자 혹은 메틸기, n = 1 혹은 2)

[0022] (4) 상기 중합성 화합물은 하기 식 [2-1] ~ [2-6] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 (1) ~ (3) 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0023] [화학식 2]



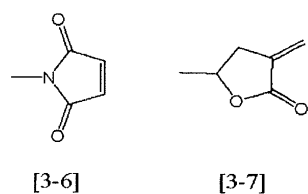
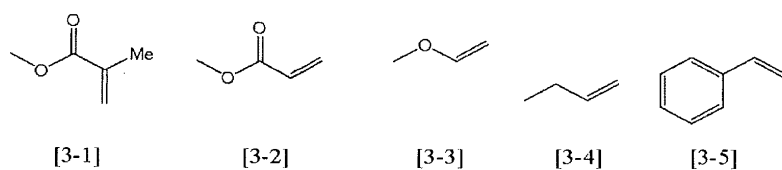
[0024]

[0025] (5) 상기 중합체는 액정을 수직으로 배향시키는 기를 측사슬에 갖는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0026] (6) 상기 중합체는, 추가로 광 중합성기를 측사슬에 갖는 것을 특징으로 하는 상기 (5) 에 기재된 액정 배향제.

[0027] (7) 상기 광 중합성기는 하기 식 [3-1] ~ [3-7] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 상기 (6) 에 기재된 액정 배향제.

[0028] [화학식 3]



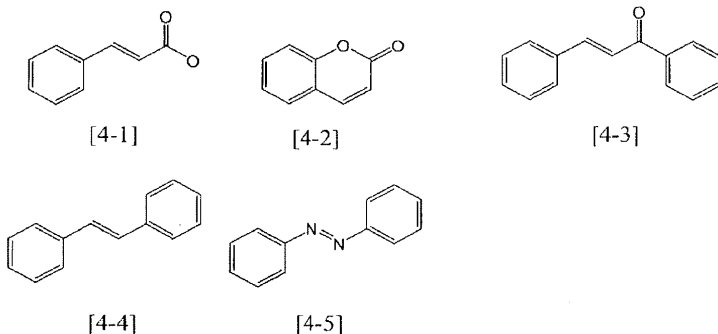
[0029]

[0030] (식 중, Me 는 메틸기를 나타낸다)

[0031] (8) 상기 중합체는 광 반응성기를 갖는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ (4) 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0032] (9) 상기 광 반응성기는 하기 식 [4-1] ~ [4-5] 에서 선택되는 적어도 1 종인 것을 특징으로 하는 상기 (8) 에 기재된 액정 배향제.

[0033] [화학식 4]



[0034]

[0035] (10) 상기 중합체는, 폴리이미드 전구체 및 그것을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드에서 선택되는 적어도 1 개, 폴리실록산 또는 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) ~ (9) 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0036] (11) 상기 (5) ~ (7) 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제를 사용하여 제조되고, 전압을 인가하면서 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

[0037] (12) 상기 (11)에 기재된 액정 배향막을 구비하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

[0038] (13) 상기 (8) 또는 (9)에 기재된 액정 배향제를 사용하여 제조되고, 편광 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 얻어지는 것을 특징으로 하는 액정 배향막.

[0039] (14) 상기 (13)에 기재된 액정 배향막을 구비하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 의하면, 수소 결합에 의해 메소겐 구조를 형성하는 관능기를 갖는 중합성 화합물을 함유함으로써, 중합성 화합물의 용해성을 향상시키고, 고감도인 배향 고정화능을 갖는 액정 배향제, 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막 및 액정 표시 소자가 실현된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하에, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[0042] <중합성 화합물>

[0043] 본 발명의 액정 배향제는 중합성 화합물을 함유한다. 중합성 화합물은, 중합성 불포화 결합기와, 수소 결합하는 관능기와, 관능기의 근방에 적어도 하나 이상의 방향 고리를 갖고, 수소 결합하는 관능기가 분자 사이에서 수소 결합을 형성함으로써 메소겐 구조를 형성한다.

[0044] 중합성 불포화 결합기란, 열이나 자외선 등의 자극에 의해, 광 중합 또는 광 가교 반응에 기여하는 에틸렌성의 불포화 이중 결합기를 말한다. 구체적으로는, 비닐기, (메트)아크릴로일기 및 이소프로페닐기, 알릴기, 스티릴기, α -메틸렌- γ -부틸락톤기 등의 라디칼 중합성기를 들 수 있다.

[0045] 또, 본 발명에 관련된 수소 결합이란, 관능기에 있는 수소 원자와, 이 수소 원자에 인접하는 전기 음성도가 높은 원자의 전기 음성도의 차에 의해 발생하는 전자의 편향으로부터, 액정 배향제의 용매 중 혹은 액정 배향막 중에서, 수소 원자가 전기 음성도가 높은 다른 원자와의 사이에서 인력적 상호 작용을 일으켜, 분자 사이에서 수소 원자를 개재하여 형성되는 결합을 말한다. 수소 결합하는 관능기란, 액정 배향막 중이나 액정 배향제의 용매 중에 있어서 분자 사이에서 수소 결합을 형성하는 기를 말한다. 이와 같은 수소 결합하는 관능기는, 액정 배향막 중이나 액정 배향제의 용매 중에 있어서 분자 사이에서 주로 2 량체를 형성한다. 이와 같은 중합성 화합물은 카르복실기나 수산기 등 극성이 높은 기를 가지고 있기 때문에 통상적인 중합성 화합물 등에 비해 용해성이 매우 높다. 이 때문에, 중합성 화합물의 용매에 대한 용해성이 향상되어 액정 배향제의 보존시 (예를 들어 냉동 보존 등)에 있어서도 중합성 화합물의 석출 등이 잘 일어나지 않는다.

[0046] 또한 수소 결합하는 관능기는, 분자 사이에서 수소 결합을 형성함으로써 메소겐 구조를 형성한다. 메소겐 구조란, 액정성을 발현하기 위한 강직한 구조를 말한다. 이와 같은 수소 결합을 개재한 메소겐 구조의

형성, 즉, 강직한 구조의 형성에 의해, 액정 배향막의 광에 대한 감도가 높아짐과 함께 액정 배향막의 배향 고정화능이 향상된다.

[0047] 또한, 수소 결합하는 관능기로는 특별히 한정되지 않고, 카르복실기, 수산기, 우레아기, 아미드기 및 이미드기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2 량체의 형성의 용이함을 감안하면, 카르복실기가 바람직하다.

[0048] 또, 중합성 화합물이 갖는 적어도 하나 이상의 방향 고리는 강직하기 때문에, 수소 결합하는 관능기의 근방에 위치함으로써, 이 관능기와 함께 메소젠 구조를 형성한다. 이들 메소젠 구조는 의사적으로 거대한 메소젠 구조를 취하고 있기 때문에 공액이 확산되어 있어, 장파장측의 자외 영역까지 (예를 들어 365 nm 까지) 흡수를 갖는다. 이 때문에, 장파장의 자외선 조사에 대해서도 감도가 높아져 약한 에너지의 자외선 조사에서도 배향 고정화가 가능해진다. 방향 고리로는, 벤젠 고리나, 나프탈렌 고리 및 안트라센 고리 등의 탄화수소 방향 고리나, 피리딘 고리, 피라진 고리 및 피롤 고리 등의 복소 방향 고리를 들 수 있다. 방향 고리의 수는 특별히 한정되지 않고, 1 ~ 4 인 것이 바람직하다. 또한, 이들 방향 고리는 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0049] 이상에서 설명한 중합성 화합물의 일례로는, 카르복실기를 갖는 상기 식 [1-1] ~ [1-4] 나 상기 식 [2-1] ~ [2-6] 으로 나타내는 중합성 화합물을 들 수 있다. 카르복실기의 수소 원자와, 이 수소 원자에 인접하는 산소 원자의 전기 음성도의 차는 크기 때문에, 이들 중합성 화합물을 사용함으로써, 분자 사이에 있어서, 보다 강한 수소 결합을 개재하여 2 량체가 형성된다. 이와 같은 중합성 화합물의 분자는 매우 작기 때문에, 2 량체의 하나 하나의 분자도 매우 작은 것이 된다. 이로써, 중합성 화합물의 용매에 대한 용해성은 더욱 향상되어, 액정 배향막의 광에 대한 감도는 더욱 높아진다. 또, 상기 식 [1-1] ~ [1-4] 나 상기 식 [2-1] ~ [2-6] 으로 나타내는 중합성 화합물은, 카르복실기의 근방에, 그 카르복실기와 함께 메소젠 구조를 형성하는 2 개 이상의 방향 고리를 갖는다. 이로써, 액정 배향막의 광에 대한 감도는 보다 한층 높아져, 배향 고정화능은 보다 향상된다.

[0050] 또한, 액정 배향제에 첨가되는 중합성 화합물의 첨가 비율은, 예를 들어, 액정 배향제에 대해 중합성 화합물이 0.1 ~ 30 (질량)% 가 되도록 하면 된다.

[0051] <액정 배향제>

[0052] 액정 배향제는, 액정 배향막을 제조하기 위해서 사용되고, 상기 중합성 화합물과, 중합체와, 용매를 함유한다. 본 발명의 액정 배향제는, 1) 액정 셀에 전압을 인가하면서 자외선을 조사함으로써 제조되는 수직 배향 방식, 즉 종전계 구동 방식의 액정 표시 소자, 또는 2) 편광된 자외선 (편광 자외선) 을 조사하는 공정을 거친 후, 액정 셀을 제조하고, 그 액정 셀에 자외선을 조사함으로써 제조되는 IPS 방식 (In-Plane Switching) 이나 FFS 방식 (Fringe Field Switching) 등의 수평 배향 방식, 즉 횡전계 구동 방식의 액정 표시 소자에 사용된다.

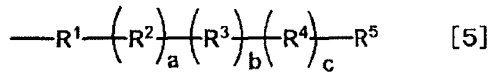
[0053] 수직 배향 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 경우의 액정 배향제는, 중합체로서 액정을 수직으로 배향시키는 기를 측사슬에 갖는 중합체를 함유한다. 또 이들 중합체는 광 반응성기나 광 라디칼 발생기를 측사슬에 가지고 있어도 된다. 이들 광 반응성기나 광 라디칼 발생기를 측사슬에 갖는 중합체를 사용했을 경우, 자외선의 조사에 의한 광 중합 또는 광 가교 반응이 보다 일어나기 쉬워져 배향 고정화능이 향상된다.

[0054] 수평 배향 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 경우의 액정 배향제는, 중합체로서, 광 반응성기를 가지고 있어도 된다. 광 반응성기를 가짐으로써, 편광 자외선의 조사에 의한 광 이성화 반응 등의 광 반응이 일어나, 러빙 처리를 수반하지 않아도 액정 배향막에 수평 배향능이 부여된다 (소위, 광 배향). 이하에, 액정을 수직으로 배향시키는 기, 광 중합성기 및 광 반응성기에 대해 설명한다.

[0055] <액정을 수직으로 배향시키는 기>

[0056] 액정 표시 소자가 수직 배향 방식인 경우, 액정 배향제가 함유하는 중합체는, 액정을 수직으로 배향시키는 기를 측사슬에 갖는다. 액정을 수직으로 배향시키는 기관, 액정 분자를 기관에 대해 수직으로 배향시키는 능력을 갖는 기이며, 이 능력을 가지고 있으면 그 구조는 특별히 한정되지 않는다. 액정을 수직으로 배향시키는 기로는, 직사슬의 알킬기, 직사슬의 플루오로알킬기, 말단에 알킬기나 플루오로알킬기를 갖는 고리형기, 스테로이드기 등을 들 수 있다. 구체예로는, 하기 식 [5] 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0057] [화학식 5]



[0058]

[0059] R^1 은 탄소수 2 ~ 6, 바람직하게는 2 ~ 4 의 알킬렌기, -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌-에테르기 (-C-C-O-) 를 나타낸다. 이들 중에서도 합성의 용이성의 관점에서, -O-, -COO-, -CONH-, 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬렌-에테르기가 바람직하다. 상기 R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적으로 페닐렌기 또는 시클로알킬렌기를 나타낸다. 합성의 용이성 및 액정을 수직으로 배향시키는 능력의 점에서, 표 1 에 나타내는 a, b, c, R^2 , R^3 및 R^4 의 조합이 바람직하다.

표 1

a	b	c	R^2	R^3	R^4
1	1	1	페닐렌	페닐렌	시클로헥실렌
1	1	1	페닐렌	시클로헥실렌	시클로헥실렌
1	1	1	시클로헥실렌	시클로헥실렌	시클로헥실렌
1	1	0	페닐렌	페닐렌	—
1	1	0	페닐렌	시클로헥실렌	—

[0060]

[0061] 상기 R^5 는 수소 원자, 탄소수 2 ~ 24, 바람직하게는 5 ~ 8 의 알킬기 혹은 불소 함유 알킬기, 방향 고리, 지방족 고리, 복소 고리, 또는 이들로 이루어지는 큰 고리형기를 나타낸다. a, b 및 c 중 적어도 하나가 1 인 경우, R^5 의 구조로서 바람직하게는, 수소 원자, 탄소수 2 ~ 14 의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 14 의 불소 함유 알킬기이고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 2 ~ 12, 바람직하게는 2 ~ 10 의 알킬기 혹은 불소 함유 알킬기를 나타낸다.

[0062] 또, a, b 및 c 가 모두 0 인 경우, R^5 의 구조로서 바람직하게는, 탄소수 12 ~ 22, 바람직하게는 12 ~ 20 의 알킬기 혹은 불소 함유 알킬기, 방향 고리, 지방족 고리, 복소 고리, 또는 이들로 이루어지는 큰 고리형기이고, 보다 바람직하게는, 탄소수 12 ~ 20, 바람직하게는 12 ~ 18 의 알킬기 혹은 불소 함유 알킬기이다.

[0063] 또한, 액정을 수직으로 배향시키는 기의 측사슬은, 중합체의 주사슬에 직접 결합되어 있어도 되고, 또, 적당히 결합기를 개재하여 결합되어 있어도 된다. 이와 같이, 액정을 수직으로 배향시키는 기의 측사슬에 대한 도입 방법은 특별히 한정되지 않는다.

[0064] 또, 액정을 수직으로 배향시키는 기의 존재량은, 배향을 고정화시킬 수 있는 범위인 것이 바람직하고, 광에 대한 감도 및 배향 고정화능을 보다 향상시키기 위해서는, 다른 특성에 영향을 미치지 않는 범위에서, 가능한 한 많은 편이 바람직하다.

[0065] <광 중합성기>

[0066] 본 발명의 액정 배향제가 함유하는 중합체는, 추가로 광 중합성기를 측사슬에 가지고 있어도 된다. 광 중합성기는, 자외선 등의 광에 의해 중합 반응을 일으키는 기, 예를 들어, 자외선 등의 광에 의해 중합하는 기 (이하, 광 중합하는 기라고도 한다) 나 광 가교하는 기 (이하, 광 가교하는 기라고도 한다) 이면 특별히 한정되지는 않지만, 상기 식 [3-1] ~ [3-7] 로 나타내는 광 중합성기에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하게 사용된다.

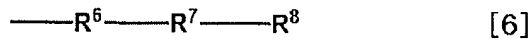
[0067] 이와 같은 중합체를 함유하는 액정 배향제를 사용하여 얻어지는 액정 배향막에는 광 중합성기가 함유된다. 액정 배향막 중에 광 중합성기를 함유하는 액정 표시 소자에 자외선 등의 광을 조사하면, 액정 배향막과 액정이 접하는 면에 위치하는 광 중합성기나, 상기 서술한 중합성 화합물의 중합성 불포화 결합기가 광 중합 또는 광 가교 반응을 일으켜, 액정 배향막의 표면에 위치하는 액정의 배향이 보다 효율적으로 고정화된다.

[0068] 중합체의 측사슬에 도입되는 광 중합성기 (이하, 광 중합성의 측사슬이라고도 한다) 는, 메타크릴기, 아크릴기,

비닐기, 알릴기, 스티릴기 및 α -메틸렌- γ -부티로락톤기에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 측사슬이 바람직하다.

[0069] 이와 같은 광 중합성의 측사슬은, 중합체의 주사슬에 직접 결합되어 있어도 되고, 또, 적당한 결합기를 개재하여 결합되어 있어도 된다. 이와 같이, 광 중합성의 측사슬의 도입 방법은 특별히 한정되지 않는다. 광 중합성의 측사슬로는, 예를 들어 하기 식 [6] 으로 나타내는 것을 들 수 있다.

[0070] [화학식 6]



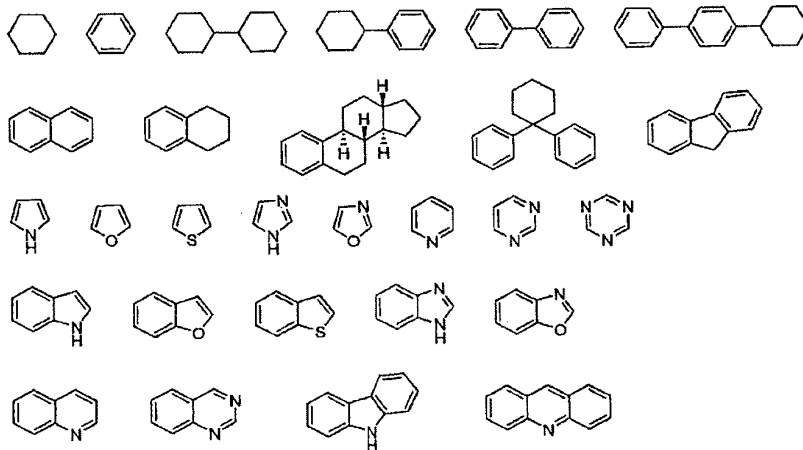
[0071]

[0072] 식 [6] 중, R^6 은 단결합 또는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 중 어느 것을 나타내고, R^7 은 단결합, 또는 비치환 또는 불소 원자에 의해 치환되어 있는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기를 나타내고, 알킬렌기의 $-\text{CH}_2-$ 는 $-\text{CF}_2-$ 또는 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 임의로 치환되어 있어도 되고, 다음에 예시하는 어느 기가 서로 이웃하지 않는 경우에 있어서, 이들 기로 치환되어 있어도 된다 ; $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NH}-$, 2 개의 탄소 고리, 2 개의 복소 고리. R^8 은 메타크릴기, 아크릴기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기 및 α -메틸렌- γ -부티로락톤기를 나타낸다.

[0073] 또한, 상기 식 [6] 중의 R^6 은 통상적인 유기 합성적 수법으로 형성시킬 수 있지만, 합성의 용이성의 관점에서, $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ 가 바람직하다.

[0074] 또, R^7 의 임의의 $-\text{CH}_2-$ 를 치환하는 2 개의 탄소 고리나 2 개의 복소 고리의 탄소 고리나 복소 고리로는, 구체적으로는 이하와 같은 구조를 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0075] [화학식 7]



[0076]

[0077] R^8 은 광 중합성의 관점에서, 메타크릴기, 아크릴기, 비닐기 또는 α -메틸렌- γ -부티로락톤기인 것이 바람직하다.

[0078] 광 중합성의 측사슬의 존재량은, 자외선 등의 광의 조사에 의해 반응하여 공유 결합을 형성함으로써 배향을 고정화시킬 수 있는 범위인 것이 바람직하고, 광에 대한 감도 및 배향 고정화능을 보다 향상시키기 위해서는, 다른 특성에 영향을 미치지 않는 범위에서, 가능한 한 많은 편이 바람직하다.

[0079] <광 반응성기>

[0080] 액정 표시 소자가 편광 자외선을 조사함으로써 제조되는 IPS 방식이나 FFS 방식 등의 수평 배향 방식의 경우, 액정 배향제가 함유하는 중합체는, 편광 자외선의 이용에 의해 액정 배향능을 발현하는 광 반응성기가 도입되어 있는 것이 바람직하다.

[0081] 광 반응성기가 도입된 중합체를 함유하는 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막에 편광 자외선을 조사함으로써, 광 반응이 진행되어, 편광 방향과 동일 방향, 또는 편광 방향에 대해 수직 방향으로 이방성이 부여되어 액정이 배향된다. 광 반응에는, 광 2 량화, 광 이성화 등이 있다. 광 반응성기로는, 불포화 결합, 특히 이중 결합을 갖는 것이 바람직하고, 아크릴기, 비닐기, 메타크릴기, 안트라세닐기, 카르코닐기, 쿠마린기, 스티렌기, 말레이미드기 및 신나모일기 등을 들 수 있다.

[0082] 구체예를 든다면, 광 2 량화 반응이 진행되는 구조로는, 상기 식 [4-1] ~ [4-3] 으로 나타내는 구조를 들 수 있다. 또, 광 이성화 반응이 진행되는 구조로는, 상기 식 [4-4], [4-5] 로 나타내는 구조를 들 수 있다. 또한, 상기 식 [4-1] ~ [4-5] 에서 선택되는 구조를 갖는 광 반응성기란, 이들 식 [4-1] ~ [4-5] 의 구조로부터 임의의 수의 H 가 떨어진 기, 상기 식 [4-1] 에서 O 가 결합손인 기나, 이들 구조가 그 밖의 구조 (예를 들어 알킬렌기 등) 와 결합한 기이다.

[0083] 또한, 이와 같은 광 반응성기는, 중합체의 주사슬에 도입되어 있어도 되고, 측사슬에 도입되어 있어도 된다. 이와 같이, 광 반응성기의 도입 방법은 특별히 한정되지 않는다. 또, 중합체는, 광 반응성과 함께 상기 액정을 수직으로 배향시키는 기를 가지고 있어도 된다.

[0084] 또, 광 반응성기의 존재량은, 광 반응을 일으켜, 배향을 고정화시킬 수 있는 범위인 것이 바람직하고, 광에 대한 감도 및 배향 고정화능을 보다 향상시키기 위해서는, 다른 특성에 영향을 미치지 않는 범위에서, 가능한 한 많은 편이 바람직하다.

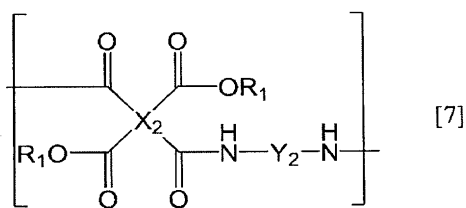
[0085] <중합체>

[0086] 본 발명의 액정 배향제가 함유하는 중합체는, 폴리이미드 전구체, 그것을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드 외에, 폴리실록산이나 폴리(메트)아크릴레이트가 바람직하게 사용된다. 여기서, 폴리이미드 전구체란, 폴리아미산 (폴리아미드산이라고도 한다) 이나, 폴리아미산에스테르를 가리킨다. 또, 액정 배향제 중에 이들의 상이한 중합체가 동시에 함유되어 있어도 되고, 그들의 함유 비율은, 액정 표시 소자의 특성에 따라 여러 가지 선택된다. 액정 배향제가 함유하는 중합체의 총량은 0.1 ~ 20 (질량)% 인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 액정 배향제가 함유하는 폴리이미드 전구체, 폴리이미드, 폴리실록산이나 폴리(메트)아크릴레이트 등의 중합체는, 액정 배향제에 함유되는 용매에 용해 가능할 필요가 있다. 이하에 각각의 중합체에 대해 설명한다.

[0087] <폴리이미드 전구체 및 그것을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드>

[0088] 본 발명의 액정 배향제가 함유하는 중합체가 폴리이미드 전구체를 함유하는 경우, 폴리이미드 전구체는, 예를 들어 하기 식 [7] 로 나타내는 반복 단위 (구조 단위) 를 갖는다.

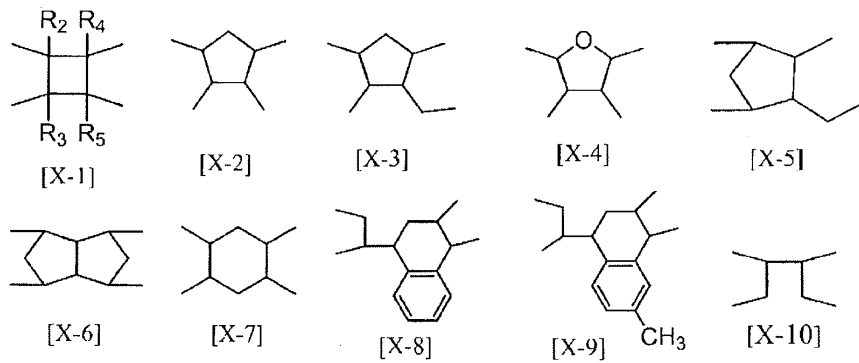
[0089] [화학식 8]



[0090]

[0091] 식 [7] 중, R₁ 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다. 가열에 의한 이미드화의 용이함의 관점에서, 수소 원자, 또는 메틸기가 특히 바람직하다. X₂ 는 4 개의 유기기이고, 그 구조는 특별히 한정되지 않는다. 구체예를 든다면, 하기 식 [X-1] ~ [X-43] 을 들 수 있다. 액정 배향성의 관점에서, X₂ 는 [X-1] ~ [X-10], [X-26] ~ [X-28], [X-31] ~ [X-37] 이 바람직하다.

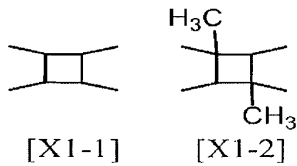
[0092] [화학식 9]



[0093]

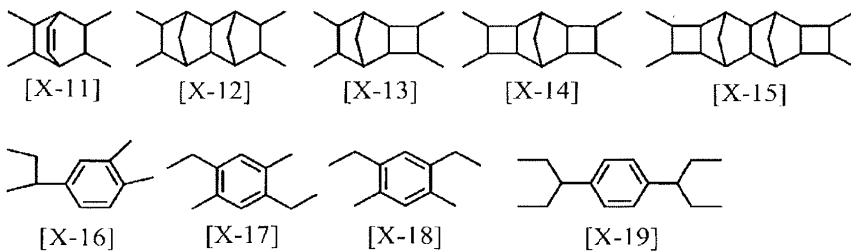
[0094] 식 [X-1] 중, R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 알케닐기, 또는 페닐기이다. 액정 배향성의 관점에서, R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸기 또는 에틸기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 하기 식 [X1-1] ~ [X1-2] 로 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.

[0095] [화학식 10]



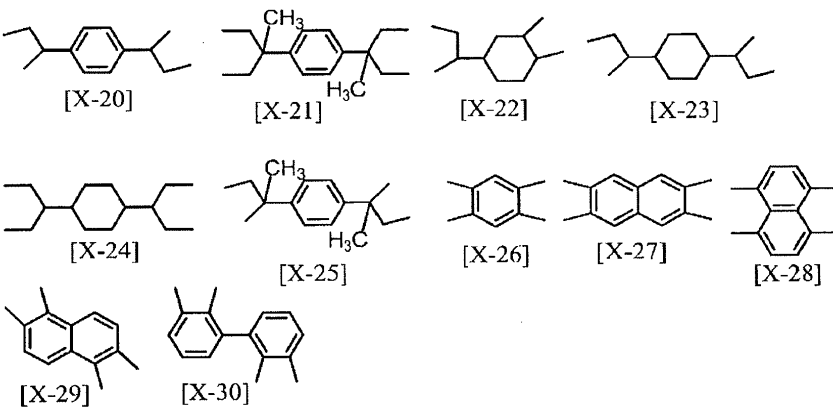
[0096]

[0097] [화학식 11]



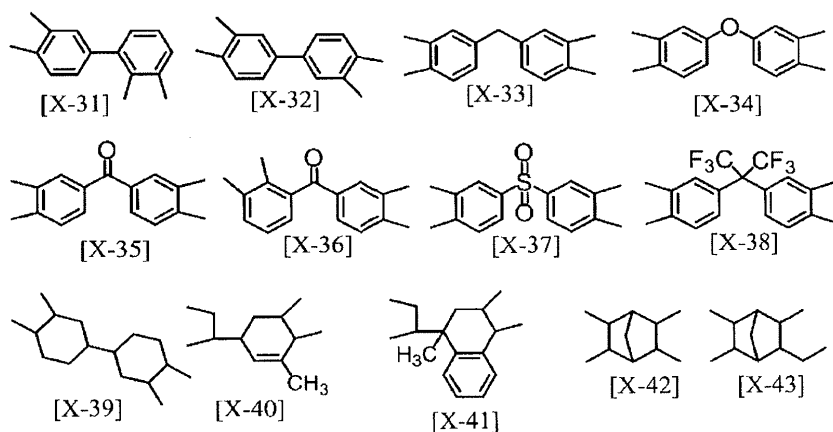
[0098]

[0099] [화학식 12]



[0100]

[0101] [화학식 13]

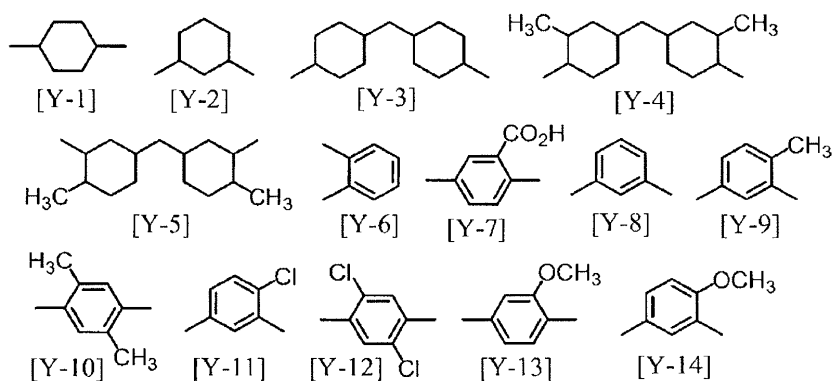


[0102]

[0103] 본 발명의 액정 배향제가 편광 자외선을 조사함으로써 제조되는 액정 표시 소자에 사용되는 경우, X_2 의 바람직한 구조로는, [X1-1], [X1-2], [X-2], [X-3], [X-5], [X-6], [X-7], [X-8], [X-9], [X-10] 을 들 수 있고, [X1-1], [X1-2] 및 [X-6] 이 특히 바람직하다.

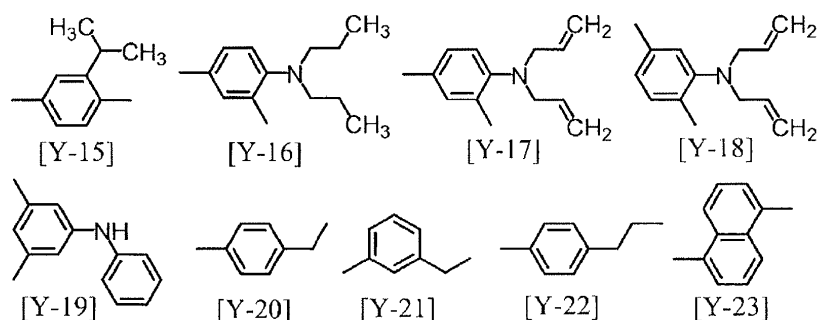
[0104] 상기 식 [7] 중, Y_2 는 2 가의 유기기이고, 그 구조는 특별히 한정되지 않는다. Y_2 의 구체예를 든다면, 하기 식 [Y-1] ~ [Y-73] 을 들 수 있다.

[0105] [화학식 14]



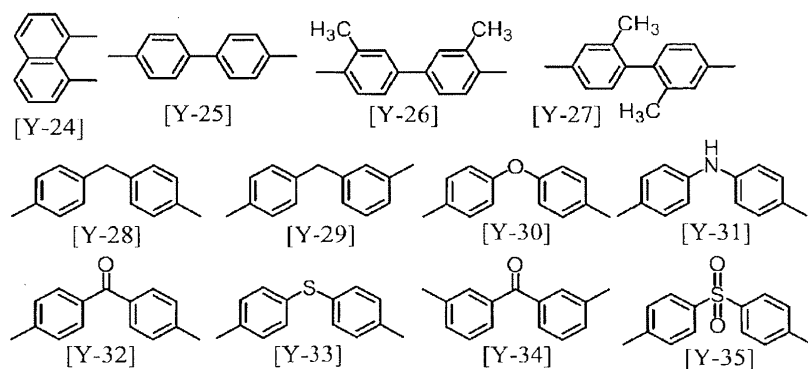
[0106]

[0107] [화학식 15]



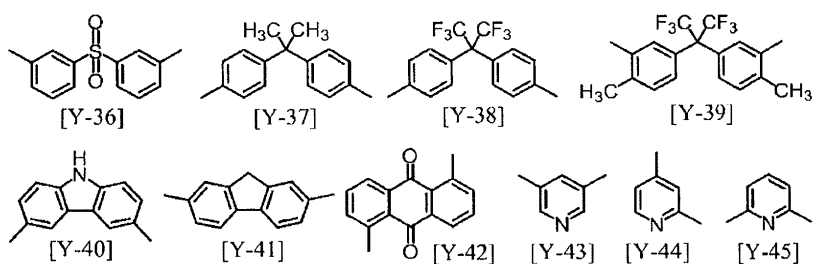
[0108]

[0109] [화학식 16]



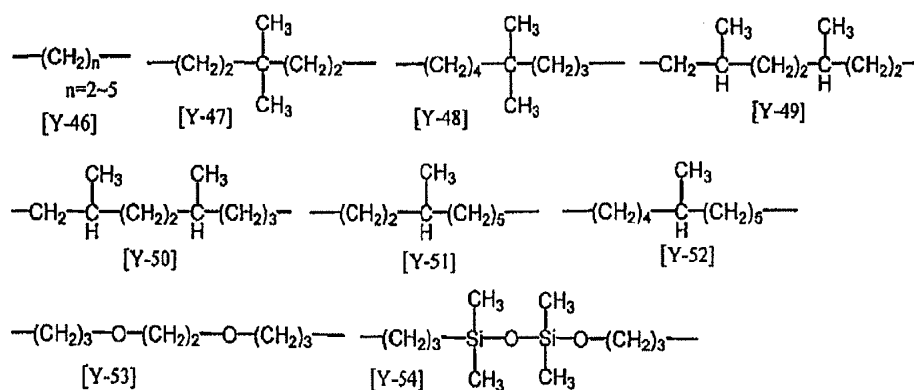
[0110]

[0111] [화학식 17]



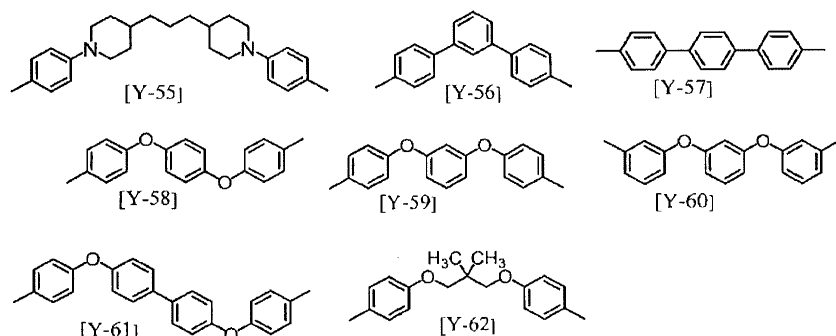
[0112]

[0113] [화학식 18]



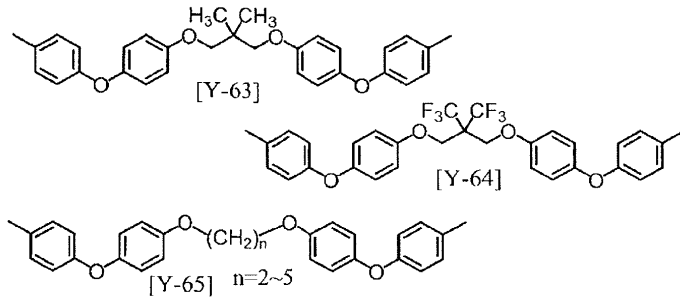
[0114]

[0115] [화학식 19]



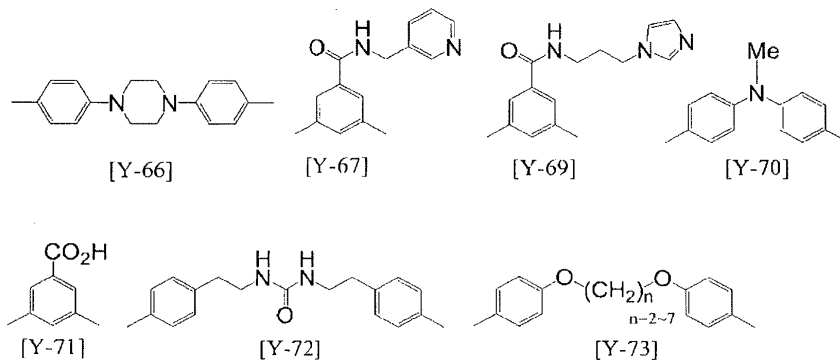
[0116]

[0117] [화학식 20]



[0118]

[0119] [화학식 21]



[0120]

[0121] (식 중, Me 는 메틸기를 나타낸다)

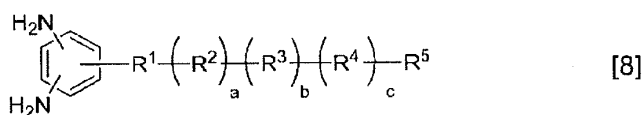
[0122] 폴리아미드 전구체나 폴리아미드 등의 유기 용제에 대한 용해성의 향상을 기대할 수 있기 때문에, [Y-8], [Y-20], [Y-21], [Y-22], [Y-28], [Y-29] 또는 [Y-30] 의 구조를 갖는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0123] 본 발명의 액정 배향제가 함유하는 폴리아미드 전구체는, 디아민 성분 (예를 들어, 후술하는 액정을 수직으로 배향시키는 측사슬을 갖는 디아민, 광 중합성의 측사슬을 갖는 디아민이나, 광 반응성기를 갖는 디아민 등의 디아민) 과 테트라카르복실산 2 무수물 성분 (예를 들어, 후술하는 테트라카르복실산 2 무수물, 테트라카르복실산 디에스테르디클로라이드나 테트라카르복실산디에스테르 등) 의 반응에 의해 얻어진다. 폴리아미드 전구체로는, 예를 들어, 폴리아믹산이나 폴리아믹산에스테르를 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리아믹산은, 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물의 반응에 의해 얻어진다. 폴리아믹산에스테르는, 디아민 성분과 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드를 염기 존재하에서 반응시키거나, 또는 디아민 성분과 테트라카르복실산디에스테르를 적당한 축합제, 염기의 존재하에서 반응시킴으로써 얻어진다. 또, 폴리아미드는 이 폴리아믹산을 탈수 폐환시키거나, 혹은 폴리아믹산에스테르를 가열 폐환시킴으로써 얻어진다. 이러한 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 및 폴리아미드 모두 액정 배향막을 얻기 위한 중합체로서 유용하다.

[0124] <액정을 수직으로 배향시키는 측사슬을 갖는 디아민>

[0125] 액정을 수직으로 배향시키는 측사슬을 갖는 디아민으로는, 장사슬의 알킬기, 장사슬 알킬기의 도중에 고리 구조나 분기 구조를 갖는 기, 스테로이드기 등의 탄화수소기나, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 기를 측사슬로서 갖는 디아민, 예를 들어 상기 식 [5] 로 나타내는 측사슬을 갖는 디아민을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어, 수소 원자가 불소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 8 ~ 30 인 탄화수소기 등을 갖는 디아민이나, 하기 식 [8] ~ [11] 로 나타내는 디아민을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

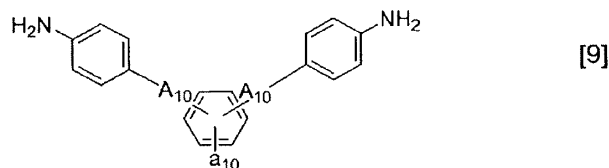
[0126] [화학식 22]



[0127]

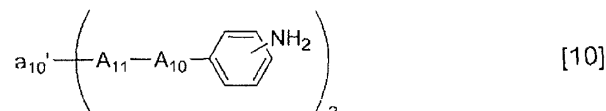
[0128] (식 [8] 중의 a, b, c, $R^1 \sim R^5$ 의 정의는 상기 식 [5]와 동일하다)

[0129] [화학식 23]



[0130]

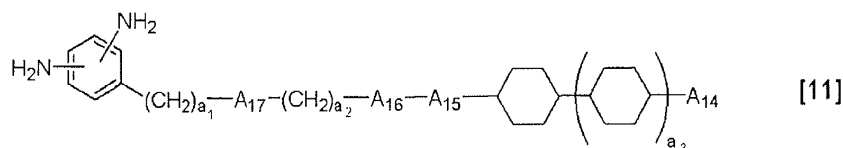
[0131] [화학식 24]



[0132]

[0133] (식 [9] 및 식 [10] 중, A_{10} 은 $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-CH_2-$, $-O-$, $-CO-$, 또는 $-NH-$ 를 나타내고, A_{11} 은 단결합 혹은 페닐렌기를 나타내고, a_{10} 은 상기 식 [5]로 나타내는 액정을 수직으로 배향시키는 측사슬과 동일한 구조를 나타내고, a_{10}' 는 상기 식 [5]로 나타내는 액정을 수직으로 배향시키는 측사슬과 동일한 구조로부터 수소 등의 원소가 하나 떨어진 구조인 2개의 기를 나타낸다)

[0134] [화학식 25]



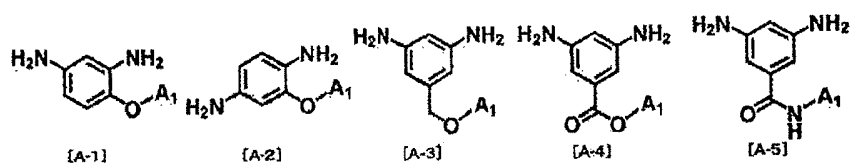
[0135]

[0136] (식 [11] 중, A_{14} 는 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 3 ~ 20의 알킬기이고, A_{15} 는 1,4-시클로헥실렌기, 또는 1,4-페닐렌기이고, A_{16} 은 산소 원자, 또는 $-COO-*$ (단, 「*」를 부여한 결합손이 A_{15} 와 결합한다)이고, A_{17} 은 산소 원자, 또는 $-COO-*$ (단, 「*」를 부여한 결합손이 $(CH_2)_{a_2}$ 와 결합한다)이다. 또, a_1 은 0 또는 1의 정수이고, a_2 는 2 ~ 10의 정수이고, a_3 은 0 또는 1의 정수이다.)

[0137] 식 [8]에 있어서의 2개의 아미노기($-NH_2$)의 결합 위치는 한정되지 않는다. 구체적으로는, 측사슬의 결합기에 대하여, 벤젠 고리 상의 2, 3의 위치, 2, 4의 위치, 2, 5의 위치, 2, 6의 위치, 3, 4의 위치, 3, 5의 위치를 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리아미산을 합성할 때의 반응성의 관점에서, 2, 4의 위치, 2, 5의 위치, 또는 3, 5의 위치가 바람직하다. 디아민을 합성할 때의 용이성도 가미하면, 2, 4의 위치, 또는 3, 5의 위치가 보다 바람직하다.

[0138] 식 [8]의 구체적인 구조로는, 하기 식 [A-1] ~ 식 [A-24]로 나타내는 디아민을 예시할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

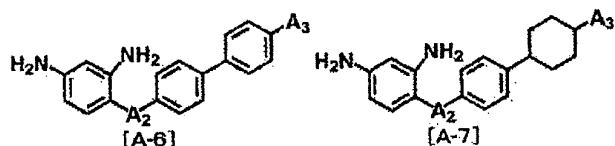
[0139] [화학식 26]



[0140]

[0141] (식 [A-1] ~ 식 [A-5] 중, A_1 은 탄소수 2 ~ 24의 알킬기 또는 불소 함유 알킬기이다)

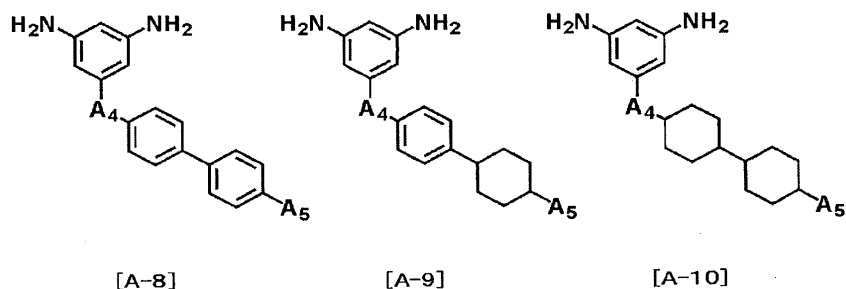
[0142] [화학식 27]



[0143]

[0144] (식 [A-6] 및 식 [A-7] 중, A₂ 는 -O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -COOCH₂-, 또는 -CH₂OCO- 를 나타내고, A₃ 은 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기, 알콕시기, 불소 함유 알킬기 또는 불소 함유 알콕시기이다)

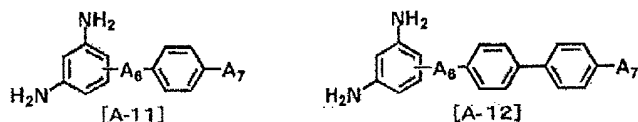
[0145] [화학식 28]



[0146]

[0147] (식 [A-8] ~ 식 [A-10] 중, A₄ 는 -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COOCH₂-, -CH₂OCO-, -CH₂O-, -OCH₂-, 또는 -CH₂- 를 나타내고, A₅ 는 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기, 알콕시기, 불소 함유 알킬기 또는 불소 함유 알콕시기이다)

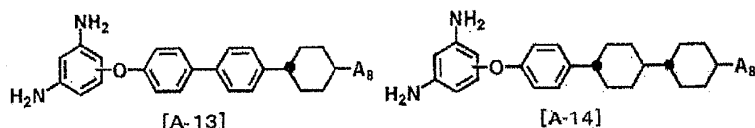
[0148] [화학식 29]



[0149]

[0150] (식 [A-11] 및 식 [A-12] 중, A₆ 은 -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -COOCH₂-, -CH₂OCO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂-, -O-, 또는 -NH- 를 나타내고, A₇ 은 불소기, 시아노기, 트리플루오로메탄기, 니트로기, 아조기, 포르밀기, 아세틸기, 아세톡시기, 또는 수산기이다)

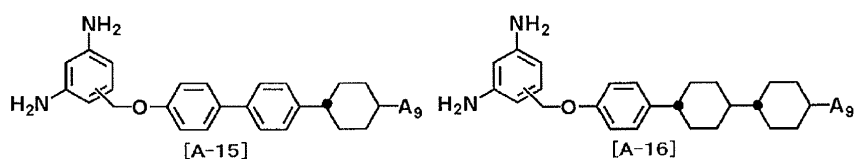
[0151] [화학식 30]



[0152]

[0153] (식 [A-13] 및 식 [A-14] 중, A₈ 은 탄소수 3 ~ 12 의 알킬기이고, 1,4-시클로헥실렌의 시스-트랜스 이성체는 각각 트랜스 이성체이다)

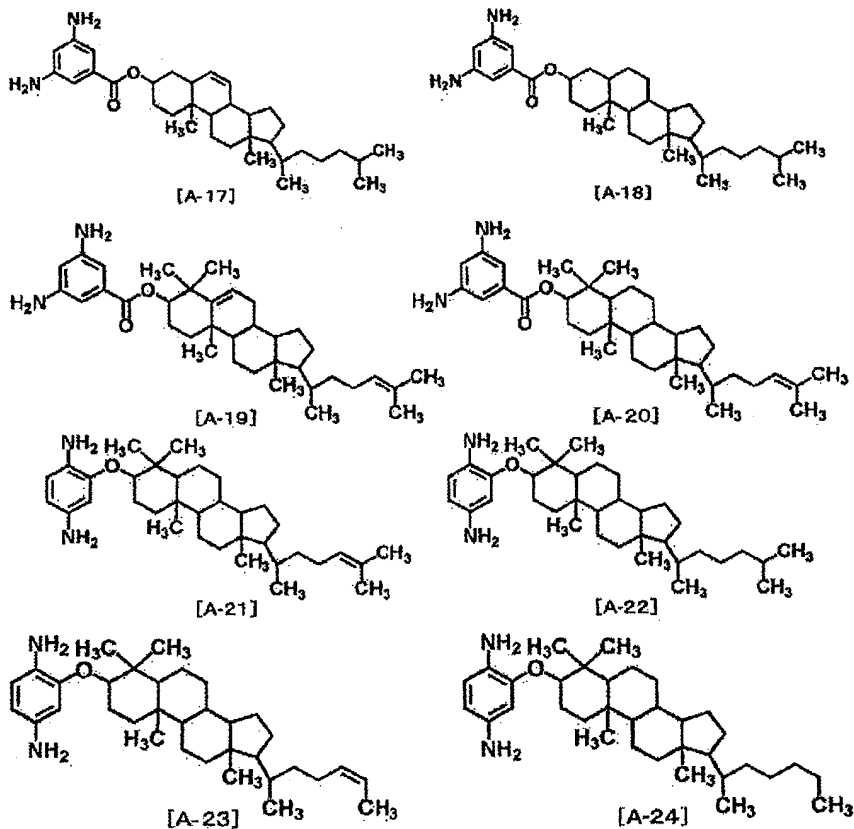
[0154] [화학식 31]



[0155]

[0156] (식 [A-15] 및 식 [A-16] 중, A_9 는 탄소수 3 ~ 12 의 알킬기이고, 1,4-시클로헥실렌의 시스-트랜스 이성체는 각각 트랜스 이성체이다)

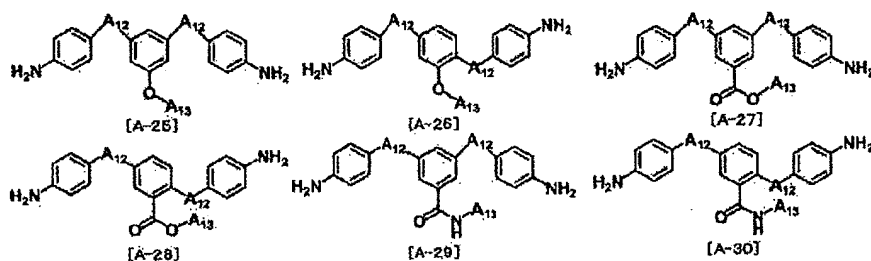
[0157] [화학식 32]



[0158]

[0159] 식 [9] 로 나타내는 디아민의 구체예로는, 하기 식 [A-25] ~ 식 [A-30] 으로 나타내는 디아민을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0160] [화학식 33]

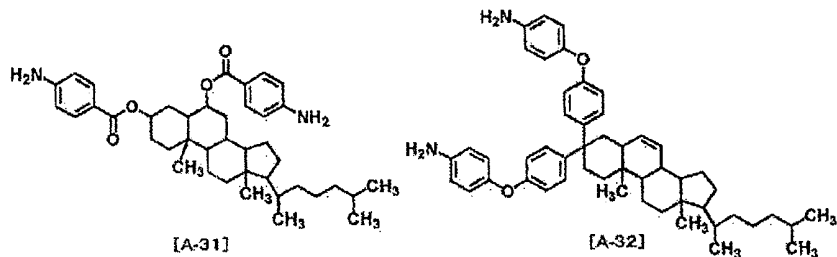


[0161]

[0162] (식 [A-25] ~ 식 [A-30] 중, A_{12} 는 $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-CH_2-$, $-O-$, $-CO-$, 또는 $-NH-$ 를 나타내고, A_{13} 은 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기 또는 불소 함유 알킬기를 나타낸다)

[0163] 식 [10] 으로 나타내는 디아민의 구체예로는, 하기 식 [A-31] ~ 식 [A-32] 로 나타내는 디아민을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0164] [화학식 34]



[0165]

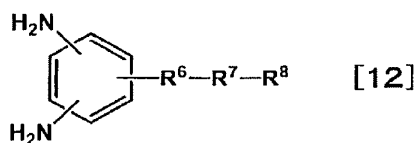
[0166] 이 중에서도, 액정을 수직으로 배향시키는 능력, 액정의 응답 속도의 관점에서, [A-1], [A-2], [A-3], [A-4], [A-5], [A-25], [A-26], [A-27], [A-28], [A-29], [A-30] 의 디아민이 바람직하다.

[0167] 상기의 디아민은, 액정 배향막으로 했을 때의 액정 배향성, 프레틸트각, 전압 유지 특성, 축적 전하 등의 특성에 따라, 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0168] <광 중합성의 측사슬을 갖는 디아민>

[0169] 본 발명의 액정 배향제가 수직 배향 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 경우, 액정 배향제가 함유하는 폴리이미드 전구체의 원료가 되는 디아민 성분에는, 광 중합성의 측사슬이 도입되어 있는 것이 바람직하다. 광 중합성의 측사슬을 갖는 디아민은, 메타크릴기, 아크릴기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기 및 α-메틸렌-γ-부티로락톤기에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하고, 예를 들어, 상기 식 [6] 으로 나타내는 측사슬을 갖는 디아민을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어 하기의 일반식 [12] 로 나타내는 디아민을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0170] [화학식 35]



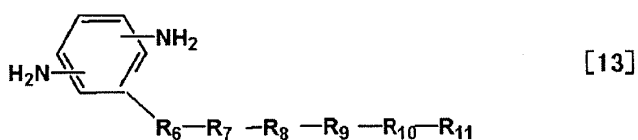
[0171]

[0172] (식 [12] 중의 R⁶, R⁷ 및 R⁸ 의 정의는 상기 식 [6] 과 동일하다)

[0173] 식 [12] 에 있어서의 2 개의 아미노기 (-NH₂) 의 결합 위치는 한정되지 않는다. 구체적으로는, 측사슬의 결합기에 대하여, 벤젠 고리 상의 2, 3 의 위치, 2, 4 의 위치, 2, 5 의 위치, 2, 6 의 위치, 3, 4 의 위치, 3, 5 의 위치를 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리아미산을 합성할 때의 반응성의 관점에서, 2, 4 의 위치, 2, 5 의 위치, 또는 3, 5 의 위치가 바람직하다. 디아민을 합성할 때의 용이성도 가미하면, 2, 4 의 위치, 또는 3, 5 의 위치가 보다 바람직하다.

[0174] 메타크릴기, 아크릴기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기 및 α-메틸렌-γ-부티로락톤기에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 광 중합성의 측사슬을 갖는 디아민으로는, 구체적으로는 이하와 같은 화합물을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0175] [화학식 36]

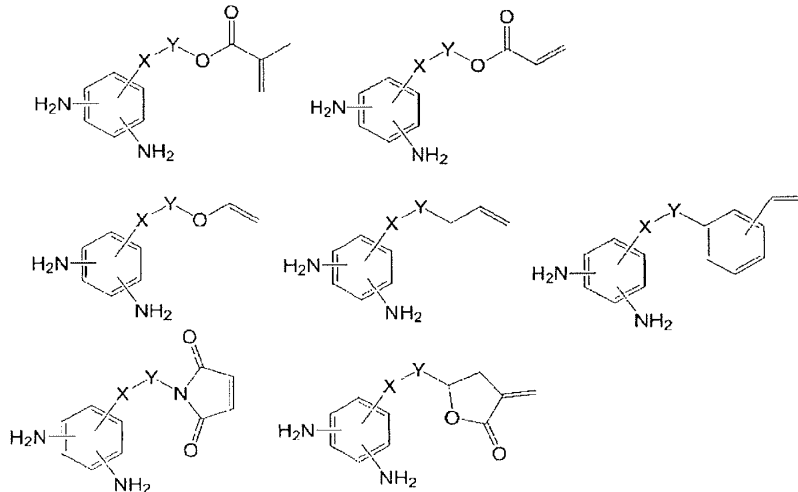


[0176]

[0177] (식 중, R₆ 은 -CH₂-, -O-, -CONH-, -NHCO-, -COO-, -OCO-, -NH-, -CO- 에서 선택되는 기를 나타낸다. R₇ 은 탄소수 1 내지 탄소수 30 으로 형성되는 알킬렌기, 2 개의 탄소 고리 혹은 복소 고리이고, 이 알킬렌기, 2 개의 탄소 고리 혹은 복소 고리 중 하나 또는 복수의 수소 원자는, 불소 원자 혹은 유기기로 치환되어 있어도

된다. 또, R_7 은 다음에 예시하는 어느 기가 서로 이웃하지 않는 경우에 있어서, $-\text{CH}_2-$ 가 이들 기로 치환되어 있어도 된다; $-\text{O}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NHCONH}-$, $-\text{CO}-$. R_8 은 $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CO}-$, 단결합 중 어느 것을 나타낸다. R_9 는 신나모일기를 나타낸다. R_{10} 은 단결합, 또는 탄소수 1 내지 탄소수 30 으로 형성되는 알킬렌기, 2 개의 탄소 고리 혹은 복소 고리이고, 이 알킬렌기, 2 개의 탄소 고리 혹은 복소 고리 중 하나 또는 복수의 수소 원자는, 불소 원자 혹은 유기기로 치환되어 있어도 된다. 또, R_{10} 은 다음에 예시하는 어느 기가 서로 이웃하지 않는 경우에 있어서, $-\text{CH}_2-$ 가 이들 기로 치환되어 있어도 된다; $-\text{O}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NHCONH}-$, $-\text{CO}-$. R_{11} 은 아크릴기, 메타크릴기 중 어느 것에서 선택되는 광 중합성기를 나타낸다.)

[0178] [화학식 37]



[0179]

[0180] (X 는 단결합, 또는 $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{NH}-$ 에서 선택되는 결합기, Y 는 단결합, 또는 비치환 또는 불소 원자에 의해 치환되어 있는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기를 나타낸다)

[0181] 상기 메타크릴기, 아크릴기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기 및 α -메틸렌- γ -부티로락톤기에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 광 중합성의 측사슬을 갖는 디아민은, 액정 배향막으로 했을 때의 액정 배향성, 광에 대한 감도, 프레틸트각, 전압 유지 특성, 축적 전하 등의 특성, 액정 표시 소자로 했을 때의 액정의 응답 속도 등에 따라 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0182] 또, 이와 같은 메타크릴기, 아크릴기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기 및 α -메틸렌- γ -부티로락톤기에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 광 중합성의 측사슬을 갖는 디아민은, 폴리아믹산의 합성에 사용하는 디아민 성분의 총량의 10 ~ 70 몰% 가 되는 양을 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 ~ 60 몰%, 특히 바람직하게는 30 ~ 50 몰% 이다.

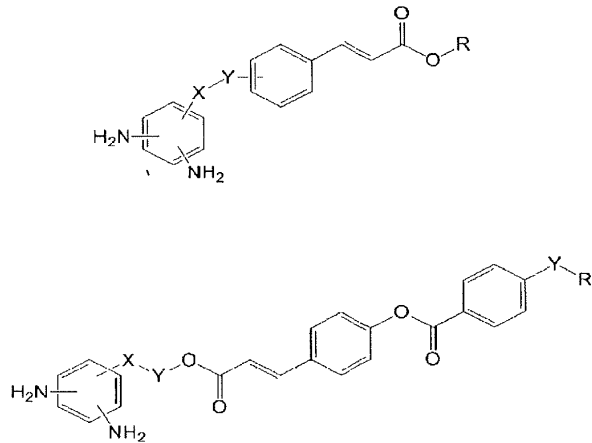
[0183] <광 반응성기를 갖는 디아민>

[0184] 본 발명의 액정 배향제가 편광 자외선을 조사함으로써 제조되는 액정 표시 소자에 사용되는 경우, 액정 배향제가 함유하는 폴리이미드 전구체의 원료가 되는 디아민 성분에는, 광 반응성기가 도입되어 있는 것이 바람직하다.

[0185] 편광 자외선의 조사에 의해, 광 2 량화 반응이나 광 이성화 반응이 진행되어, 이방성을 일으키게 하는 배향 처리 방법을 사용하는 경우, 상기 식 [4-1] ~ [4-5] 의 구조를 중합체의 주사슬 혹은 측사슬에 도입하면 된다.

[0186] 액정 배향제에 함유시키는 중합체로서, 폴리이미드 전구체 및 그것을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드를 사용하는 경우, 상기 식 [4-1] ~ [4-5] 의 구조를 주사슬 혹은 측사슬에 함유하는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 디아민을 사용하는 방법이 있지만, 합성의 용이성의 관점에서, 상기 식 [4-1] ~ [4-5] 의 구조를 측사슬에 함유하는 디아민을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 디아민의 측사슬이란, 디아민의 2 개의 아미노기를 연결한 구조로부터 분기된 구조이다. 그러한 디아민의 구체예로는, 하기 식으로 나타내는 화합물을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

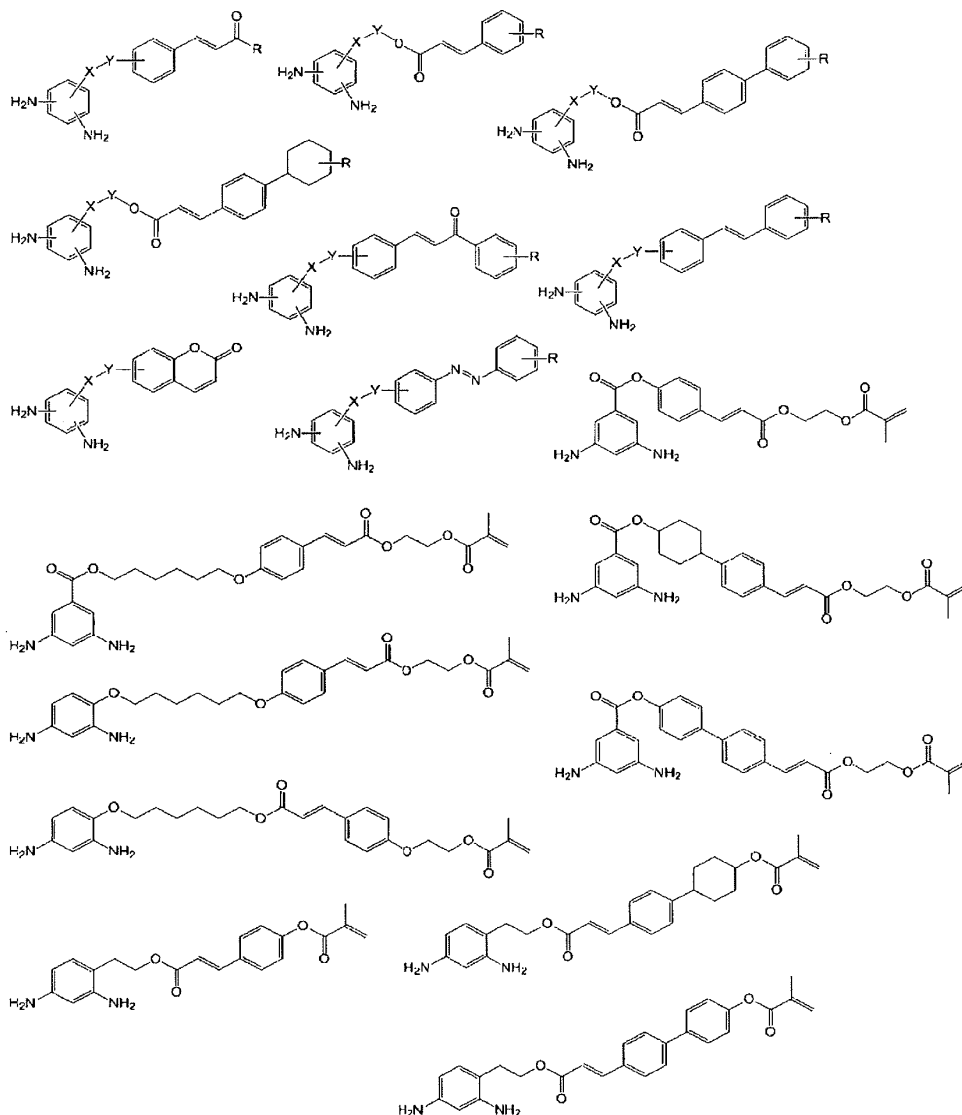
[0187] [화학식 38]



[0188]

[0189] (식 중, X 는 단결합, 또는 -O-, -COO-, -NHCO-, -NH- 에서 선택되는 결합기, Y 는 단결합, 또는 비치환 또는 불소 원자에 의해 치환되어 있는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기를 나타낸다. R 은 수소 원자, 또는 비치환 또는 불소 원자에 의해 치환되어 있는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 혹은 알킬에테르기를 나타낸다.)

[0190] [화학식 39]



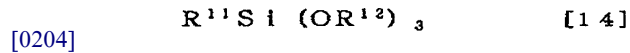
[0191]

- [0192] (식 중, X 는 단결합, 또는 -O-, -COO-, -NHCO-, -NH- 에서 선택되는 결합기, Y 는 단결합, 또는 비치환 또는 불소 원자에 의해 치환되어 있는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기를 나타낸다. R 은 수소 원자, 또는 비치환 또는 불소 원자에 의해 치환되어 있는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 혹은 알킬에테르기를 나타낸다.)
- [0193] <테트라카르복실산 2 무수물>
- [0194] 본 발명의 액정 배향제 중에 함유되는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산을 얻기 위해서 디아민 성분과 반응시키는 테트라카르복실산 2 무수물은 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 이하에 든다.
- [0195] 지환식 구조 또는 지방족 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물로는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,4,5-테트라하이드로푸란테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 2 무수물, 3,4-디카르복시-1-시클로헥실숙신산 2 무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라하이드로-1-나프탈렌숙신산 2 무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물, 비시클로[3,3,0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 2 무수물, 시스-3,7-디부틸시클로옥타-1,5-디엔-1,2,5,6-테트라카르복실산 2 무수물, 트리스클로[4.2.1.0^{2,5}]노난-3,4,7,8-테트라카르복실산-3,4:7,8-2 무수물, 헥사시클로[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]헥사데칸-4,5,11,12-테트라카르복실산-4,5:11,12-2 무수물, 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0196] 나아가서는, 상기 지환식 구조 또는 지방족 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물에 더하여, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물을 사용하면, 액정 배향성이 향상되고, 또한 액정 셀의 축적 전하를 저감시킬 수 있으므로 바람직하다. 방향족 테트라카르복실산 2 무수물로는, 피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,3',4-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,3',4-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 2 무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 2 무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물 등을 들 수 있다.
- [0197] 테트라카르복실산 2 무수물은, 액정 배향막으로 했을 때의 액정 배향성, 광에 대한 감도, 프레틸트각, 전압 유지 특성, 축적 전하 등의 특성에 따라, 1 종류 또는 2 종류 이상 병용할 수 있다.
- [0198] 본 발명의 액정 배향제 중에 함유되는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산에스테르를 얻기 위해서 디아민 성분과 반응시키는 테트라카르복실산디알킬에스테르는 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 이하에 든다.
- [0199] 지방족 테트라카르복실산디에스테르의 구체적인 예로는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산디알킬에스테르, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산디알킬에스테르, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산디알킬에스테르, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산디알킬에스테르, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산디알킬에스테르, 2,3,4,5-테트라하이드로푸란테트라카르복실산디알킬에스테르, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산디알킬에스테르, 3,4-디카르복시-1-시클로헥실숙신산디알킬에스테르, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라하이드로-1-나프탈렌숙신산디알킬에스테르, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산디알킬에스테르, 비시클로[3,3,0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산디알킬에스테르, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산디알킬에스테르, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산디알킬에스테르, 시스-3,7-디부틸시클로옥타-1,5-디엔-1,2,5,6-테트라카르복실산디알킬에스테르, 트리스클로[4.2.1.0^{2,5}]노난-3,4,7,8-테트라카르복실산-3,4:7,8-디알킬에스테르, 헥사시클로[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]헥사데칸-4,5,11,12-테트라카르복실산-4,5:11,12-디알킬에스테르, 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르본디알킬에스테르 등을 들 수 있다.
- [0200] 방향족 테트라카르복실산디알킬에스테르로는, 피로멜리트산디알킬에스테르, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산디알킬에스테르, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산디알킬에스테르, 2,3,3',4-비페닐테트라카르복실산디알킬에스테르, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산디알킬에스테르, 2,3,3',4-벤조페논테트라카르복실산디알킬에스테르, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르디알킬에스테르, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰디알킬에스테르, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산디알킬에스테르, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산디알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0201] <폴리실록산>

[0202] 액정 배향제가 함유하는 중합체가 폴리실록산을 함유하는 경우, 폴리실록산은 알콕시실란 성분을 유기 용매 중에서 반응 (예를 들어 중축합 반응) 시킴으로써 얻어진다. 알콕시실란 성분이란, 분자 내에 1 ~ 4 개의 알콕시기를 갖는 알콕시실란을 말한다. 예를 들어, 하기 식 [14] 로 나타내는 알콕시실란 성분을 반응시킴으로써 폴리실록산이 얻어진다.

[0203] [화학식 40]

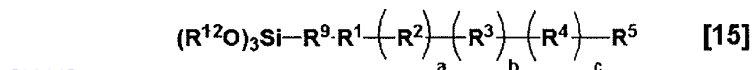


[0205] 식 [14] 중, R^{11} 은 1 개의 유기기를 나타내고, R^{12} 는 탄소수 1 ~ 5, 바람직하게는 1 ~ 3 의 알킬이다. 보다 바람직하게는, R^{12} 가 메틸기 또는 에틸기이다.

[0206] <수직 배향성의 측사슬을 갖는 알콕시실란>

[0207] 액정을 수직으로 배향시키는 측사슬을 갖는 알콕시실란으로는, 식 [14] 중, R^{11} 이 장사슬의 알킬기, 장사슬 알킬기의 도중에 고리 구조나 분기 구조를 갖는 기, 스테로이드기 등의 탄화수소기나, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 기를 측사슬로서 갖는 알콕시실란, 예를 들어 상기 식 [5] 로 나타내는 측사슬을 갖는 디아민을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어, 수소 원자가 불소로 치환되어 있어도 되는 탄소수가 8 ~ 30 인 탄화수소기 등을 갖는 디아민이나, 하기 식 [15] 로 나타내는 알콕시실란을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

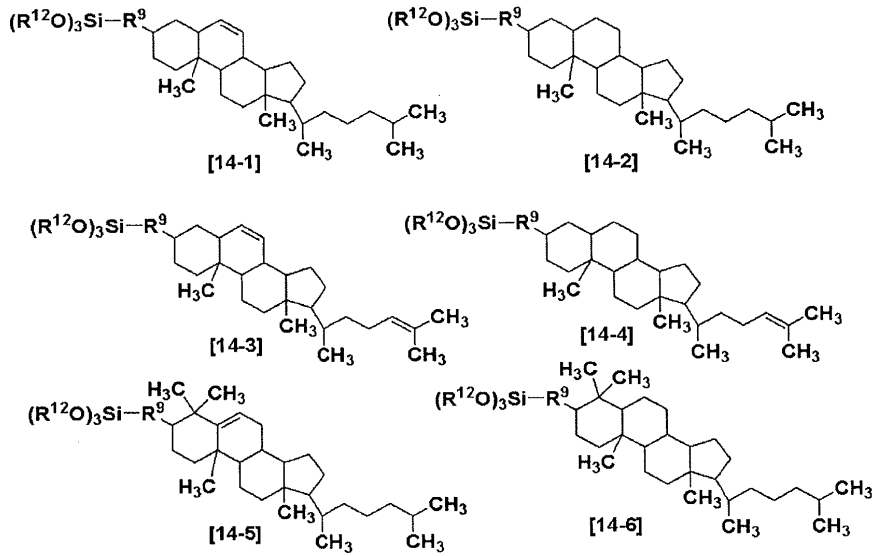
[0208] [화학식 41]



[0210] (식 [15] 중의 a, b, c, $R^1 \sim R^5$ 의 정의는 상기 식 [5] 와 동일하다. 식 [15] 중, R^9 는 단결합 혹은 $-(CH_2)_nO-$ (n 은 탄소 원자수 0 ~ 5 의 알킬기), R^{12} 는 탄소수 1 ~ 5, 바람직하게는 1 ~ 3 의 알킬을 나타낸다)

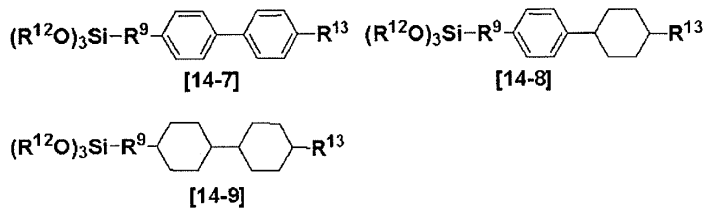
[0211] 여기서, 이하에 식 [14] 로 나타내는 수직 배향성의 측사슬 구조를 갖는 알콕시실란의 구체예로서 식 [14-1] ~ [14-13] 을 들지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 식 [14-1] ~ [14-13] 에 있어서의 R^{12} 는 식 [14] 에 있어서의 R^{12} 와 동일하고, R^9 는 식 [15] 에 있어서의 R^9 와 동일하다.

[0212] [화학식 42]



[0213]

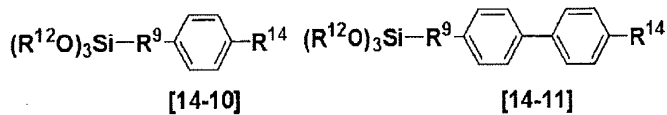
[0214] [화학식 43]



[0215]

[0216] (식 [14-7] ~ 식 [14-9] 중, R^{13} 은 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기, 알콕시기, 불소 함유 알킬기 또는 불소 함유 알콕시기이다)

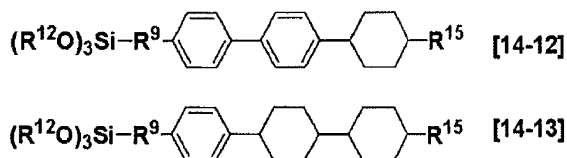
[0217] [화학식 44]



[0218]

[0219] (식 [14-10] 및 식 [14-11] 중, R^{14} 는 불소기, 시아노기, 트리플루오로메탄기, 니트로기, 아조기, 포르밀기, 아세틸기, 아세톡시기 또는 수산기이다)

[0220] [화학식 45]



[0221]

[0222] (식 [14-12] 및 식 [14-13] 중, R^{15} 는 탄소수 3 ~ 12 의 알킬기이고, 1,4-시클로헥실렌의 시스-트랜스 이성체는 각각 트랜스 이성체이다)

[0223] 식 [14] 로 나타내는 알콕시실란은, 실록산 폴리머 (폴리실록산) 로 했을 때의 용매에 대한 용해성, 액정 배향 막으로 했을 때의 액정 배향성, 광에 대한 감도, 프레틸트각, 전압 유지 특성, 축적 전하 등의 특성, 액정 표시 소자로 했을 때의 액정의 응답 속도 등에 따라 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또,

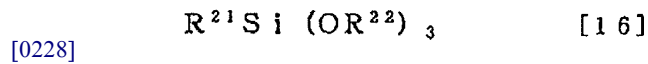
탄소수 10 ~ 18 의 장사슬 알킬기를 함유하는 알콕시실란과의 병용도 가능하다.

[0224] 이와 같이 식 [14] 로 나타내는 알콕시실란은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 소61-286393호에 기재되는 바와 같은 공지된 방법으로 제조하는 것이 가능하다.

[0225] <광 중합성의 측사슬을 갖는 알콕시실란>

[0226] 또, 폴리실록산을 얻기 위해서 사용되는 알콕시실란 성분으로서 예를 들어, 하기 식 [16] 으로 나타내는 바와 같은 광 중합성기를 갖는 알콕시실란도 사용할 수 있다.

[0227] [화학식 46]



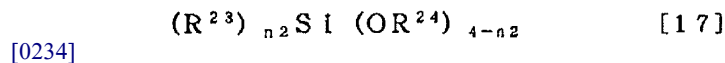
[0229] 식 [16] 중, R^{21} 은 수소 원자가 아크릴기, 아크릴옥시기, 메타크릴기, 메타크릴옥시기 또는 스티릴기로 치환된 알킬기이다. 치환되어 있는 수소 원자는 1 개 이상이고, 바람직하게는 1 개이다. 알킬기의 탄소수는 1 ~ 30 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 이다. 더욱 바람직하게는 1 ~ 10 이다. R^{22} 는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 3 이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 2 이다.

[0230] 식 [16] 으로 나타내는 알콕시실란의 구체예를 들지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리메톡시실란, 메타크릴옥시메틸트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 아크릴옥시에틸트리메톡시실란, 아크릴옥시에틸트리에톡시실란, 스티릴에틸트리메톡시실란, 스티릴에틸트리에톡시실란, 3-(N-스티릴메틸-2-아미노에틸아미노)프로필트리메톡시실란이다.

[0231] <그 밖의 알콕시실란>

[0232] 또한, 폴리실록산을 얻기 위해서 사용되는 알콕시실란 성분으로서 예를 들어, 하기 식 [17] 로 나타내는 알콕시실란도 사용할 수 있다.

[0233] [화학식 47]



[0235] 식 [17] 로 나타내는 알콕시실란의 R^{23} 은, 수소 원자, 또는 수소 원자가 헥테로 원자, 할로젠 원자, 아미노기, 글리시독시기, 메르캅토기, 이소시아네이트기, 우레이드기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기이고, 바람직하게는, 아미노기, 글리시드기, 우레이드기이다. R^{24} 는 탄소수 1 ~ 5, 바람직하게는 1 ~ 3 의 알킬기이고, $n2$ 는 0 ~ 3, 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다.

[0236] 이와 같은 식 [17] 로 나타내는 알콕시실란의 구체예를 들지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리에톡시실란, 2-아미노에틸아미노메틸트리메톡시실란, 2-(2-아미노에틸티오에틸)트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 메르캅토메틸트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 클로로프로필트리에톡시실란, 브로모프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필디메틸에톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸메톡시실란, γ -우레이도프로필트리에톡시실란, γ -우레이도프로필트리메톡시실란 및 γ -우레이도프로필트리프로폭시실란 등을 들 수 있다.

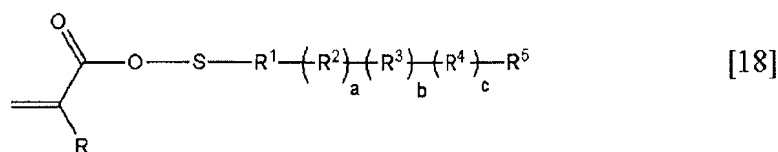
[0237] 식 [17] 로 나타내는 알콕시실란에 있어서, $n2$ 가 0 인 알콕시실란은, 테트라알콕시실란이다. 테트라알콕시실란은, 상기 식 [14] ~ 식 [16] 으로 나타내는 알콕시실란과 중축합 반응을 하기 쉽기 때문에, 폴리실록산을 얻기 위해서 바람직하다.

[0238] 이와 같은 식 [17] 에 있어서 $n2$ 가 0 인 알콕시실란으로는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란 또는 테트라부톡시실란이 보다 바람직하고, 특히, 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란이 바람직

하다.

- [0239] 액정 배향제가 함유하는 폴리실록산을 얻는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 식 [14] ~ 식 [17]로 나타내는 알콕시실란을 함유하는 알콕시실란 성분을 유기 용매 중에서 반응 (예를 들어 중축합 반응) 시켜 얻어진다. 통상적으로 폴리실록산은, 이와 같은 알콕시실란 성분을 중축합하여, 유기 용매에 균일하게 용해시킨 용액으로서 얻어진다. 또한, 상기 식 [14] ~ [17] 등의 알콕시실란을 함유하는 알콕시실란 성분 중의 알콕시실란의 배합 비율은 특별히 한정되지 않는다.
- [0240] 폴리실록산을 얻기 위해서 알콕시실란을 중축합하는 방법으로서 예를 들어, 알콕시실란을 알코올 또는 글리콜 등의 유기 용매 중에서 가수분해·축합하는 방법을 들 수 있다. 그 때, 가수분해·축합 반응은, 부분 가수분해 및 완전 가수분해 중 어느 것이어도 된다.
- [0241] 이상에서 설명한 폴리실록산은, 액정 배향제가 수직 배향 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 경우, 액정을 수직으로 배향시키는 기를 측사슬에 갖고, 또한 광 중합성기를 측사슬에 가지고 있어도 된다. 또, 액정 배향제가 수평 배향 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 경우, 광 반응성기를 가지고 있어도 된다. 이 때문에, 모노머인 알콕시실란 성분에는, 액정을 수직으로 배향시키는 기나 광 중합성기가 측사슬에, 광 반응성기가 주사슬 혹은 측사슬에 도입되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 액정을 수직으로 배향시키는 기, 광 중합성기 또는 광 반응성기를 갖는 폴리실록산은, 액정의 배향 고정화능을 발현하는 액정 배향막을 얻기 위한 중합체로서 유용하다.
- [0242] <폴리(메트)아크릴레이트>
- [0243] 액정 배향제가 함유하는 중합체가 폴리(메트)아크릴레이트를 함유하는 경우, 폴리(메트)아크릴레이트는, 아크릴 산에스테르 화합물이나, 메타크릴산에스테르 화합물 등의 모노머와, 중합 개시제 등을 중합 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0244] 아크릴산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 안트릴아크릴레이트, 안트릴메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르필아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸아크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실아크릴레이트 및 8-에틸-8-트리시클로데실아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0245] 메타크릴산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 안트릴메타크릴레이트, 안트릴메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르필메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸메타크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트 및 8-에틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0246] 이상에서 설명한 폴리(메트)아크릴레이트는, 액정 배향제가 수직 배향 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 경우, 액정을 수직으로 배향시키는 기를 측사슬에 갖고, 또한 광 중합성기를 측사슬에 가지고 있어도 된다. 또, 액정 배향제가 수평 배향 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 경우, 광 반응성기를 가지고 있어도 된다. 이 때문에, 모노머인 아크릴산에스테르 화합물이나, 메타크릴산에스테르 화합물 등에는, 액정을 수직으로 배향시키는 기나 광 중합성기가 측사슬에, 광 반응성기가 주사슬 혹은 측사슬에 도입되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 액정을 수직으로 배향시키는 기, 광 중합성기 또는 광 반응성기를 갖는 폴리(메트)아크릴레이트는, 액정의 배향 고정화능을 발현하는 액정 배향막을 얻기 위한 중합체로서 유용하다.
- [0247] 여기서, 측사슬을 갖는 아크릴산에스테르 화합물이나, 메타크릴산에스테르 화합물로는, 예를 들어, 상기 식 [5]로 나타내는 측사슬을 갖는 아크릴산에스테르 화합물이나, 메타크릴산에스테르 화합물을 들 수 있다. 보다 구체적으로는 예를 들어, 하기 식 [18] 및 하기 식 [19-1] ~ [19-3] 으로 나타내는 아크릴산에스테르 화합물이나, 메타크릴산에스테르 화합물을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

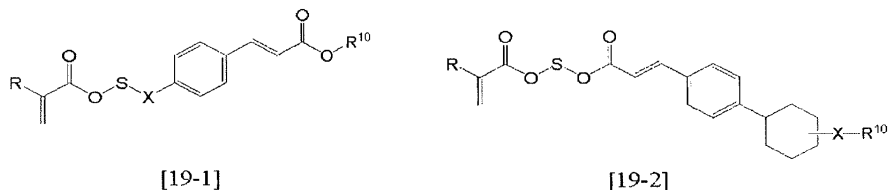
[0248] [화학식 48]



[0249]

[0250] (식 [18] 중의 a, b, c, R¹ ~ R⁵의 정의는 상기 식 [5]와 동일하다. R은 수소 원자 혹은 메틸기, S는 탄소 원자수 2 ~ 11의 알킬렌기이다.)

[0251] [화학식 49]



[0252]

[0253] (R은 수소 원자 혹은 메틸기, S는 탄소 원자수 2 ~ 11의 알킬렌기, X는 에테르, 에스테르, 아마이드 결합, R¹⁰은 수소 원자, 또는 비치환 또는 불소 원자에 의해 치환되어 있는 탄소수 1 ~ 5의 알킬기이다)

[0254] <용매>

[0255] 본 발명의 액정 배향제가 함유하는 용매는, 액정 배향제가 함유하는 상기 중합체나 상기 중합성 화합물이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 든다면, 중합체로서 폴리이미드 전구체나 폴리이미드를 사용하는 경우에는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, 디메틸술폰, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-이미다졸리딘, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드 등을 들 수 있다. 또, 중합체로서, 폴리실록산을 사용하는 경우에는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 등의 다가 알코올 화합물, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아마이드 화합물 등을 들 수 있다. 또, 중합체로서, 폴리(메트)아크릴레이트를 사용하는 경우에는, 예를 들어 알코올 화합물, 케톤 화합물, 아마이드 화합물 혹은 에스테르 화합물 또는 그 밖의 비프로톤성 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 또, 단독으로는 중합체나 중합성 화합물을 균일하게 용해시킬 수 없는 용매이어도, 중합체나 중합성 화합물이 석출되지 않는 범위이면, 상기의 유기 용매에 혼합해도 된다.

[0256] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체나 중합성 화합물을 용해시키기 위한 용매 외에, 액정 배향제를 기관에 도포할 때의 도포막 균일성을 향상시키기 위한 용매를 함유해도 된다. 이러한 용매는, 일반적으로 상기 유기 용매보다 저표면 장력의 용매가 사용된다. 그 구체예를 든다면, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 1-헥소시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르-2-아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노에틸에테르-2-아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 디프로필렌글리콜, 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올, 락트산메틸에스테르, 락트산에틸에스테르, 락트산n-프로필에스테르, 락트산n-부틸에스테르, 락트산이소아밀에스테르 등을 들 수 있다. 이들 용매는 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0257] 본 발명의 액정 배향제에는, 상기 외에, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위이면, 전술한 중합체 이외의 중합체, 액정 배향막의 유전율이나 도전성 등의 전기 특성을 변화시키는 목적의 유전체 혹은 도전 물질, 액정 배향

막과 기관의 밀착성을 향상시키는 목적의 실란 커플링제, 액정 배향제를 도포했을 때의 막두께 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물, 액정 배향막으로 했을 때의 막의 경도나 치밀도를 높이는 목적의 가교성 화합물, 나아가서는 도포막을 소성할 때에 폴리이미드 전구체의 이미드화를 효율적으로 진행시키는 목적의 이미드화 촉진제 등을 첨가해도 된다.

[0258] 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물로는, 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제,논이온계 계면 활성제 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 에프톱 EF301, EF303, EF352 (토켄 프로덕츠사 제조), 메가팍 F171, F173, R-30 (다이넛폰 잉크사 제조), 플로라드 FC430, FC431 (스미토모 3M 사 제조), 아사히가드 AG710, 서프론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (아사히 글라스사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 계면 활성제를 사용하는 경우, 그 사용 비율은, 액정 배향제에 함유되는 중합체의 총량 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 1 질량부이다.

[0259] 액정 배향막과 기관의 밀착성을 향상시키는 화합물의 구체예로는, 관능성 실란 함유 화합물이나 에폭시기 함유 화합물 등을 들 수 있다. 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3-(N-알릴-N-글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(N,N-디글리시딜)아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 또 액정 배향막의 막강도를 더욱 높이기 위해서, 2,2'-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 테트라(메톡시메틸)비스페놀 등의 페놀 화합물을 첨가해도 된다. 이들 화합물을 사용하는 경우에는, 액정 배향제에 함유되는 중합체의 총량 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다.

[0260] <액정 배향막>

[0261] 본 발명의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 배향막은, 상기 액정 배향제를 기관에 도포하고, 필요에 따라 건조시킨 후, 소성하여 얻어진 도포막면에 배향 처리를 실시함으로써 얻어진다.

[0262] 액정 배향제를 도포하는 기관으로는 투명성이 높은 기관이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기관, 질화규소 기관, 아크릴 기관이나 폴리카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등을 사용할 수 있고, 액정 구동을 위한 ITO (Indium Tin Oxide) 전극 등이 형성된 기관을 사용하는 것이 프로세스의 간소화의 점에서 바람직하다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는 편층의 기관만이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것으로도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극은 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.

[0263] 액정 배향제의 도포 방법은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 잉크젯법 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 그 밖의 도포 방법으로는, 딥법, 롤 코터법, 슬릿 코터법, 스피너법 또는 스프레이법 등이 있고, 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.

[0264] 액정 배향제를 기관 상에 도포한 후에는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해, 액정 배향제에 사용하는 용매에 따라, 30 ~ 300 ℃, 바람직하게는 30 ~ 250 ℃ 의 온도에서 용매를 증발시켜 액정 배향막으로 할 수 있다. 소성 후의 액정 배향막의 두께는, 지나치게 두꺼우면 액정 표시 소자의 소비 전력 면에서 불리해지고, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 바람직하게는 5 ~ 300 nm, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 nm 이다.

[0265] <수직 배향 방식의 액정 표시 소자>

[0266] 본 발명의 수직 배향 방식의 액정 표시 소자는, 중합성 화합물을 함유하는 액정 배향막이 부착된 기관을 얻은

후, 이미 알려진 방법으로 액정 셀을 제조하여 얻을 수 있다. 구체적으로는, 액정 배향제를 2 장의 기판 상에 도포하여 소성함으로써 액정 배향막을 형성하고, 이 액정 배향막이 대향하도록 2 장의 기판을 배치하고, 이 2 장의 기판 사이에 액정을 포함하는 액정 조성물을 주입하여 액정층을 형성한다. 그리고, 액정층 및 액정 배향막에 전압을 인가하면서 자외선을 조사함으로써 액정 셀을 구비하는 수직 배향 방식의 액정 표시 소자가 얻어진다. 또한, 액정 조성물은 중합성 화합물을 함유해도 된다.

[0267] 전압을 인가하면서 자외선을 조사하는 공정에 의해, 중합성 화합물이 갖는 중합성 불포화 결합기가 광 중합 또는 광 가교 반응을 일으켜, 액정층의 분자의 배향 상태는 제어된다. 이로써, 액정 배향막의 표면에 위치하는 액정의 배향은, 러빙 처리를 실시하지 않아도 수직 방향으로부터 약간 기울어진 상태로 고정화된다.

[0268] <수평 배향 방식의 액정 표시 소자>

[0269] 수평 배향 방식의 액정 표시 소자란, 기판에 대해 수평 방향 (횡방향) 으로 전계를 인가하여 액정 분자를 스위칭하는 방식의 액정 표시 소자이다. 본 발명의 IPS 방식이나 FFS 방식 등의 수평 배향 방식의 액정 표시 소자는, 중합체 화합물을 함유하는 액정 배향막이 부착된 기판을 얻은 후, 이미 알려진 방법으로 액정 셀을 제조하여 얻을 수 있다. 구체적으로는, 액정 배향제를 2 장의 기판 상에 도포하여 소성하고, 필요에 따라 러빙 처리를 실시한 후, 편광 자외선을 조사함으로써 액정 배향막을 형성한다. 이어서, 액정 배향막이 대향하도록 2 장의 기판을 배치하고, 이 2 장의 기판 사이에 액정을 포함하는 액정 조성물을 주입하여 액정층을 형성한다. 그리고, 액정층 및 액정 배향막에 편광 자외선을 조사함으로써 액정 셀을 구비하는 수평 배향 방식의 액정 표시 소자가 얻어진다. 또한, 액정 조성물은 중합성 화합물을 함유해도 된다.

[0270] 액정층 및 액정 배향막에 자외선을 조사하는 공정, 즉, 소자 제조 후에 소자의 외측으로부터 자외선 조사하는 공정에 의해, 중합성 화합물이 갖는 중합성 불포화 결합기가 광 중합이나 광 가교 등의 광 반응을 일으킨다. 이로써, 액정 배향막의 표면에 위치하는 액정은 수평 방향으로 배향된 채로 고정화된다.

[0271] 이상에서 설명한 본 발명의 수직 배향 방식이나 수평 배향 방식의 액정 표시 소자는, 중합성 화합물을 함유하는 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막을 구비한다. 액정 배향제 중의 중합성 화합물은, 상기 서술한 바와 같이 수소 결합하는 관능기를 갖기 때문에, 액정 배향막 중이나 액정 배향제 중에서 수소 결합을 개재하여 2 량체를 형성한다. 또한 본 발명에서 사용되는 중합성 화합물은 강직한 방향 고리를 갖기 때문에, 수소 결합하는 관능기는 수소 결합을 개재하여 메소겐 구조를 형성한다. 이 메소겐 구조는 수소 결합에 의해 의사적으로 거대한 메소겐 구조가 되어, 자외 영역의 장파장측에 흡수를 갖기 때문에 광에 대한 감도가 향상된다. 따라서, 이와 같은 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자는, 후술하는 실시예에 나타내는 바와 같이, 광에 대한 감도가 향상되어, 장파장측의 자외광에서도 응답 속도가 충분히 빠르고, 또한 배향 고정화능이 우수한 것이 된다.

[0272] 실시예

[0273] 이하, 실시예에 기초하여 더욱 상세히 서술하지만, 본 발명은 이 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0274] 하기 액정 배향제의 조제에서 사용한 약호는 이하와 같다.

[0275] <액정 배향제의 조제>

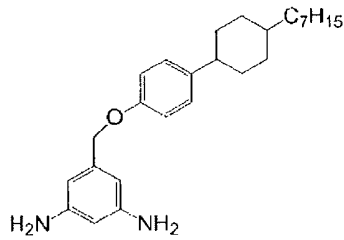
[0276] BODA : 비시클로[3,3,0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2 무수물

[0277] CBDA : 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물

[0278] DBA : 3,5-디아미노벤조산

[0279] m-PCH7 : 하기 식으로 나타내는 1,3-디아미노-5-((4-(4-헵틸시클로헥실)페녹시)메틸)벤젠

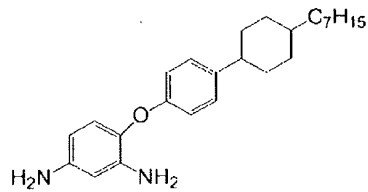
[0280] [화학식 50]



[0281]

[0282] PCH7 : 하기 식으로 나타내는 1,3-디아미노-4-[4-(4-헵틸시클로헥실)페녹시]벤젠

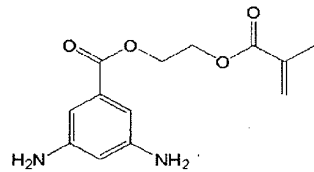
[0283] [화학식 51]



[0284]

[0285] BEM-S : 하기 식으로 나타내는 2-(메타크릴로일옥시)에틸3,5-디아미노벤조에이트

[0286] [화학식 52]



[0287]

[0288] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0289] BCS : 부틸셀로솔브

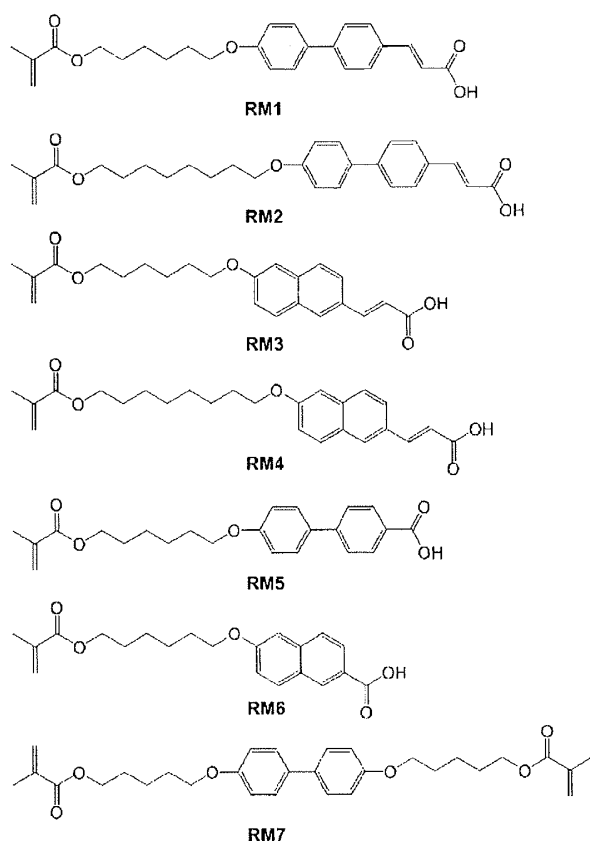
[0290] <첨가제>

[0291] 3AMP : 3-피콜릴아민

[0292] <중합성 화합물>

[0293] 액정 배향제에 첨가한 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM7] 은 이하의 구조이다. 또한, 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM6] 은, 상기 식 [2-1] ~ [2-6] 의 중합성 화합물과 동일한 것이다.

[0294] [화학식 53]

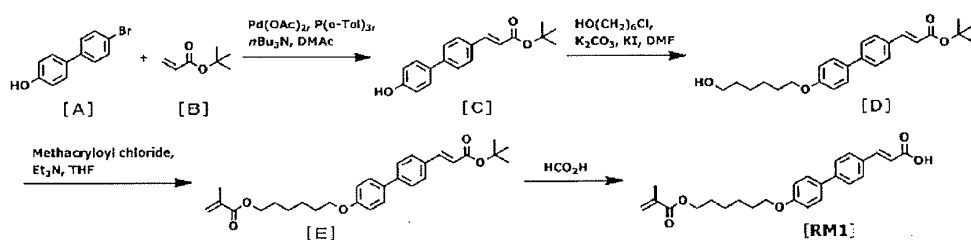


[0295]

[0296] <합성예 1>

[0297] 중합성 화합물 [RM1] 의 합성

[0298] [화학식 54]



[0299]

[0300] 3 ℓ 4 구 플라스크에 4-브로모-4'-하이드록시비페닐 [A] (150 g, 0.60 mol), 아크릴산tert-부틸 [B] (162 g, 1.3 mol), 아세트산팔라듐 (2.7 g, 12 mmol), 트리(o-톨릴)포스핀 (7.3 g, 24 mmol), 트리부틸아민 (334 g, 1.8 mol), N,N-디메틸아세트아미드 (이하, DMAc 로 생략) (750 g) 를 첨가하고, 100 ℃ 에서 가열 교반을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 실온 부근까지 냉각시키고, 1 M 염산 수용액 1.8 ℓ 를 부었다. 거기에 아세트산에틸 (1 ℓ) 을 첨가하고, 분액 조작으로 수층을 제거 하였다. 유기층을 10 % 염산 수용액 1 ℓ 로 2 회, 포화 식염수 1 ℓ 로 3 회 세정한 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 여과, 이배퍼레이터로 용매를 증류 제거함으로써, 오일상 화합물로서, 화합물 [C] 를 174 g 얻었다 (수율 98 %).

[0301] 화합물 [C] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 9.68 (1 H, s), 7.72 (2H, d), 7.63 (2H, d), 7.59-7.55 (9H, m), 6.87-6.85 (2H, m), 1.44 (9H, s).

[0302]

[0303] 메커니컬 스테러, 교반 날개를 구비한 2ℓ 4 구 플라스크에 상기에서 얻은 화합물 [C] (174 g, 0.59 mol), 6-클로로-1-헥산올 (96.7 g, 0.71 mol), 탄산칼륨 (163 g, 1.2 mol), 요오드화칼륨 (9.8 g, 59 mmol), N,N-디메틸포름아미드 (이하, DMF 로 생략) (1600 g) 를 첨가하고, 80 ℃ 에서 가열 교반을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 실온 부근까지 냉각시키고, 반응 용액에 증류수 2 ℓ 를 부었다. 석출한 고체를 여과 분리 후, 메탄올/증류수 (1 : 1) 용액에 붓고, 다시 여과 분리하였다. 얻어진 고체를 감압 건조시킴으로써, 화합물 [D] 를 221 g 얻었다 (수율 95 %).

[0304] 화합물 [D] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 7.61 (1H, d), 7.56-7.52 (6H, m), 6.98-6.95 (2H, m), 6.38 (1H, d), 4.02 (2H, t), 3.67 (2H, t), 1.84-1.44 (17H, m).

[0305]

[0306] 3 ℓ 4 구 플라스크에 상기에서 얻은 화합물 [D] (221 g, 0.56 mol), 트리에틸아민 (67.7 g, 0.67 mol), 테트라하이드로푸란 (이하, THF 로 생략) (1800 g) 을 첨가하고, 반응 용액을 냉각시켰다. 거기에 메타크릴산클로라이드 (70.0 g, 0.67 mmol) 의 THF (200 g) 용액을 내부 온도가 10 ℃ 를 초과하지 않게 주의하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용액을 23 ℃ 로 하고 추가로 반응을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액에 증류수 6 ℓ 를 붓고, 아세트산에틸 2 ℓ 를 첨가하고, 분액조작으로 수층을 제거하였다. 그 후, 5 % 수산화칼륨 수용액, 1 M 염산 수용액, 포화 식염수로 순차 유기층을 세정하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 여과, 이베퍼레이터로 용매를 증류 제거하여 조물 (粗物) 을 얻었다. 얻어진 조물을 2-프로판올 (이하, IPA 로 생략) 100 g 으로 세정하고, 여과, 건조시킴으로써, 화합물 [E] 를 127 g 얻었다 (수율 49 %).

[0307] 화합물 [E] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 7.73 (2H, d), 7.70-7.63 (4H, m), 7.58 (1H, d), 7.02-7.00 (2H, m), 6.53 (1H, d), 6.03-6.02 (1H, m), 5.67-5.66 (1H, m), 4.11 (2H, t), 4.00 (2H, t), 1.88-1.87 (3H, m), 1.79-1.25 (17H, m).

[0308]

[0309] 1 ℓ 4 구 플라스크에 상기에서 얻은 화합물 [E] (81 g, 0.17 mol), 포름산 (400 g) 을 첨가하고, 40 ℃ 에서 가열 교반을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액에 증류수 3 ℓ 를 부어 여과하였다. 얻어진 고체를 메탄올 200 g 으로 세정하고, 고체를 건조시킴으로써 중합성 화합물 [RM1] 을 56 g 얻었다 (수율 79 %).

[0310] 중합성 화합물 [RM1] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

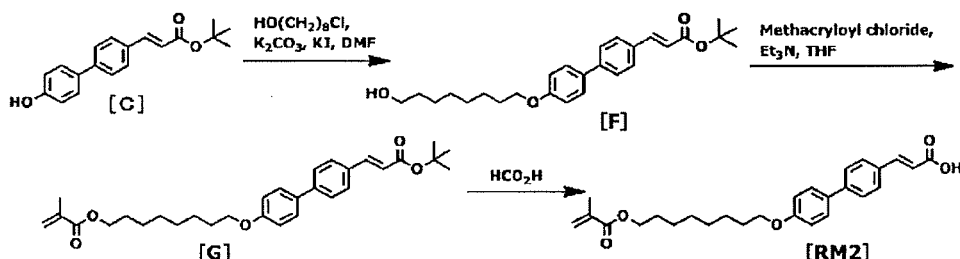
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.81 (1H, d), 7.60 (4H, s), 7.55 (2H, d), 6.97 (2H, d), 6.47 (2H, d), 6.11–6.10 (1H, m), 5.56–5.52 (1H, m), 4.17 (2H, t), 4.00 (2H, t), 1.95–1.94 (2H, m), 1.85–1.82 (3H, m), 1.75–1.71 (2H, m), 1.55–1.48 (4H, m).

[0311]

[0312] <합성예 2>

[0313] 중합성 화합물 [RM2] 의 합성

[0314] [화학식 55]



[0315]

[0316] 중합성 화합물 [RM1] 의 중간체인 화합물 [D] 를 합성할 때에 사용한 6-클로로-1-헥산을 8-클로로-1-헥산으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 중합성 화합물 [RM2] 를 40.82 g 얻었다.

[0317] 중합성 화합물 [RM2] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

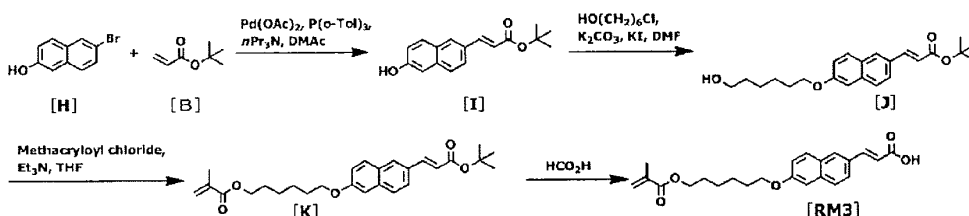
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm) : 7.70–7.56 (7H, m), 6.97 (2H, d), 6.51 (1H, d), 5.98 (1H, s), 5.62 (1H, s), 4.04 (2H, t), 3.94 (2H, t), 1.83 (3H, s), 1.70–1.10 (12H).

[0318]

[0319] <합성예 3>

[0320] 중합성 화합물 [RM3] 의 합성

[0321] [화학식 56]



[0322]

[0323] 2 ℓ 4 구 플라스크에 6-브로모-2-나프톨 [H] (150 g, 672 mol), 아크릴산tert-부틸 [B] (103.4 g, 807 mmol), 아세트산팔라듐 (3.02 g, 13.5 mmol), 트리(o-톨릴)포스핀 (8.19 g, 26.9 mmol), 트리프로필아민 (289.0 g, 2.02 mol), DMAc (700 g) 를 첨가하고, 100 ℃ 에서 가열 교반을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 실온 부근까지 냉각시키고, 1 M 염산 수용액 3 ℓ 에 부었다. 거기에 아세트산에틸 (2 ℓ) 을 첨가하고, 분액 조작으로 수층을 제거하였다. 유기층을 10 % 염산 수용액 1 ℓ 로 2

회, 포화 식염수 1 ℓ 로 3 회 세정한 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 여과, 이배퍼레이터로 용매를 증류 제거함으로써, 화합물 [I] 를 181 g 얻었다 (수율 99 %).

[0324] 화합물 [I] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) : 10.01 (1 H, s), 8.04 (1 H, s), 7.81-7.74 (2 H, m), 7.70-7.63 (2 H, m), 7.14-7.10 (2 H, m), 6.54 (1 H, d), 1.51-1.48 (9 H, m).

[0325]

[0326] 메커니컬 스테러, 교반 날개를 구비한 2 ℓ 4 구 플라스크에 상기에서 얻은 화합물 [I] (181 g, 672 mmol), 6-클로로-1-헥산을 (110.2 g, 806 mol), 탄산칼륨 (111.5 g, 806 mmol), 요오드화칼륨 (1.12 g, 6.7 mmol), DMF (900 g) 를 첨가하고, 80 ℃ 에서 가열 교반을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액에 증류수 2 ℓ 를 붓고, 아세트산에틸 (2 ℓ) 을 첨가하고, 분액 조작에 의해 수층을 제거하였다. 그 후, 유기층을 포화 식염수 (1 ℓ) 로 2 회 세정하고, 황산마그네슘으로 유기층을 건조시키고, 여과 후, 용매를 증류 제거하여 조물을 얻었다. 얻어진 조물을 아세트산에틸/헥산 혼합 용매로 재결정하여, 화합물 [J] 를 185 g 얻었다 (수율 74 %).

[0327] 화합물 [J] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) : 8.06 (1 H, s), 7.80 (1 H, d), 7.77-7.76 (2 H, m), 7.62 (1 H, d), 7.34 (1 H, d), 7.15 (1 H, dd), 6.53 (1 H, d), 4.34 (1 H, t), 4.05 (2 H, t), 3.39-3.33 (2 H, m), 1.73 (2 H, t), 1.46-1.31 (15 H, m).

[0328]

[0329] 3 ℓ 4 구 플라스크에 상기에서 얻은 화합물 [J] (130.5 g, 352 mmol), 트리에틸아민 (42.76 g, 423 mmol), THF (950 g) 를 첨가하고, 반응 용액을 냉각시켰다. 거기에 메타크릴산클로라이드 (44.2 g, 423 mmol) 의 THF (100 g) 용액을 내부 온도가 10 ℃ 를 초과하지 않게 주의하면서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용액을 23 ℃ 로 하고 추가로 반응을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액에 증류수 6 ℓ 를 붓고, 아세트산에틸 2 ℓ 를 첨가하고, 분액 조작으로 수층을 제거하였다. 그 후, 5 % 수산화칼륨 수용액, 1 M 염산 수용액, 포화 식염수로 순차 유기층을 세정하고, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 여과, 이배퍼레이터로 용매를 증류 제거하여 화합물 [K] 를 140.9 g 얻었다 (수율 92 %).

[0330] 화합물 [K] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm) : 8.09 (1 H, s), 7.83 (1 H, d), 7.80-7.79 (2 H, m), 7.66 (1 H, d), 7.33 (1 H, d), 7.18 (1 H, dd), 6.57 (1 H, d), 6.02-6.01 (1 H, m), 5.66-5.65 (1 H, m), 4.12-4.06 (4 H, m), 1.88-1.87 (3 H, m), 1.84-1.42 (15 H, m).

[0331]

[0332] 3 ℓ 4 구 플라스크에 상기에서 얻은 화합물 [K] (140.9 g, 321 mmol), 포름산 (700 g) 을 첨가하고, 40 ℃ 에서 가열 교반을 실시하였다. HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액에 증류수 4.5 ℓ 를 부어 여과하였다. 얻어진 고체를 IPA/헥산 혼합 용매로 세정하고, 고체를 건조시킴으로써 중합성 화합물 [RM3] 을 95.9 g 얻었다 (수율 78 %).

[0333] 중합성 화합물 [RM3] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

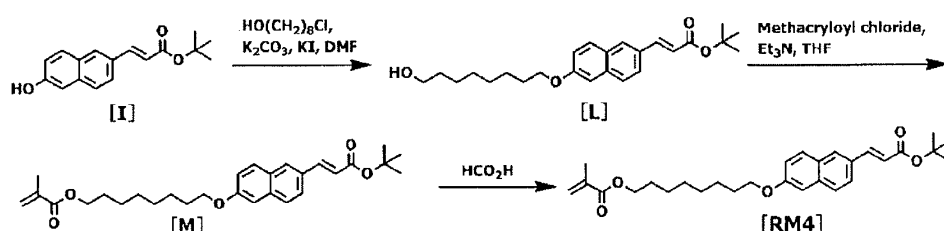
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 12.4 (1H, br s), 8.10 (1H, s), 7.84 (1H, d), 7.81-7.80 (2H, m), 7.70 (1H, d), 7.35 (1H, d), 7.19 (1H, dd), 6.59 (1H, d), 6.03-6.02 (1H, m), 5.67-5.65 (1H, m), 4.13-4.07 (4H, m), 1.88-1.87 (3H, m), 1.83-1.41 (8H, m).

[0334]

[0335] <합성예 4>

[0336] 중합성 화합물 [RM4] 의 합성

[0337] [화학식 57]



[0338]

[0339] 중합성 화합물 [RM3] 의 중간체인 화합물 [J] 를 합성할 때에 사용한 6-클로로-1-헥산을 8-클로로-1-헥산으로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 중합성 화합물 [RM4] 를 171 g 얻었다.

[0340] 중합성 화합물 [RM4] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

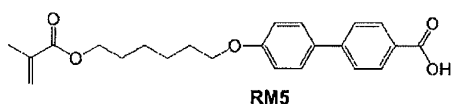
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, δ ppm) : 12.4 (1H, br s), 7.94-7.88 (2H, m), 7.77-7.71 (2H, m), 7.70-7.63 (1H, m), 7.17 (1H, dd), 7.12-7.11 (1H, m), 6.51 (1H, d), 6.11-6.10 (1H, m), 5.55-5.54 (1H, m), 4.17-4.06 (4H, m), 1.95-1.94 (3H, m), 1.87-1.40 (12H, m).

[0341]

[0342] <합성예 5>

[0343] 공지된 하기 식으로 나타내는 중합성 화합물을, 중합성 화합물 [RM5] 로 하였다.

[0344] [화학식 58]

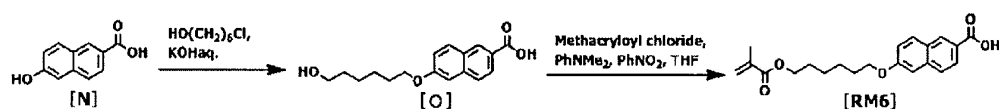


[0345]

[0346] <합성예 6>

[0347] 중합성 화합물 [RM6] 의 합성

[0348] [화학식 59]



[0349]

[0350] 2 ℓ 4 구 플라스크에 6-하이드록시-2-나프탈렌카르복실산 [N] (300 g, 1.59 mol), 수산화칼륨 (205 g, 3.66 mol), 증류수 (1200 g) 를 첨가하고, 100 ℃ 에서 가열 교반을 실시하였다. 거기에 6-클로로-1-헥산을 (261 g, 1.91 mol) 을 적하하였다. 적하 종료 후, HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 실온 부근까지 냉각시킨 후, 빙수 (3 ℓ) 에 반응 용액을 붓고, 35 % 염산을 첨가하여 중화를 실시하였다. 그 후, 석출한 고체를 여과, 증류수로 세정 후, 고체를 감압 건조시킴으로써, 화합물 [0] 를 275 g 얻었다 (수율 60 %).

[0351] 화합물 [0] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 8.53-8.52 (1H, m), 8.06-7.87 (3H, m), 7.40 (1H, d), 7.27-7.23 (1H, m), 4.32 (1H, t), 4.12 (2H, m), 3.44-3.33 (2H, m), 1.82-1.76 (2H, m), 1.51-1.3 (6H).

[0352]

[0353] 2 ℓ 4 구 플라스크에 상기에서 얻은 화합물 [0] (50.00 g, 173 mmol), 디메틸아미노페놀 (46.23 g, 382 mmol), 니트로벤젠 (2.13 g, 17.3 mmol), THF (500 g) 를 첨가하고 질소 치환한 후, 가열 환류하에서 교반을 실시하였다. 거기에 메타크릴산클로라이드 (38.1 g, 361 mmol) 의 THF (100 g) 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, HPLC 로 반응 추적을 실시하고, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 실온까지 냉각시켰다. 그 후, 1 M 염산 수용액 3 ℓ 에 반응 용액을 붓고, 석출한 고체를 여과하여 조물을 얻었다. 다음으로, 얻어진 조물을 에탄올/헥산 혼합 용매, 이어서 아세톤으로 세정한 후, 감압 건조시킴으로써, 중합성 화합물 [RM6] 을 38.4 g 얻었다 (수율 62 %).

[0354] 중합성 화합물 [RM6] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 8.63 (1H, s), 8.08 (1H, dd), 7.87 (1H, d), 7.76 (1H, d), 7.22-7.19 (1H, m), 7.16-7.15 (1H, m), 6.11-6.10 (1H, m), 5.56-5.54 (1H, m), 4.20-4.10 (4H, m), 1.97-1.95 (3H, m), 1.92-1.85 (2H, m), 1.78-1.71 (2H, m), 1.60-1.47 (4HH, m).

[0355]

[0356] <합성예 7>

[0357] 중합성 화합물 [RM7] 의 합성

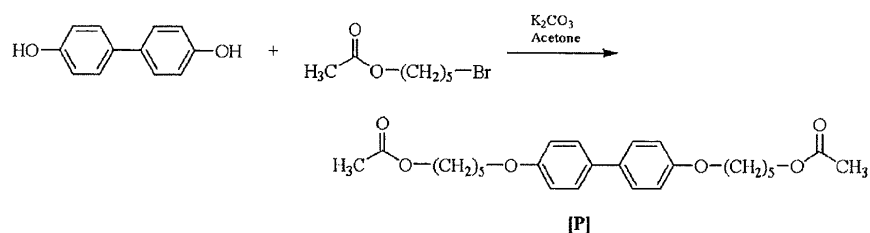
[0358] 냉각관이 부착된 500 ml 가지형 플라스크에 비페놀 14.9 g (80.0 mmol), 5-브로모펜틸아세테이트 35 g (167.0 mmol), 탄산칼륨 41.5 g (300 mmol), 및 아세톤 250 ml 를 첨가하여 혼합물로 하고, 온도 60 ℃ 에서 48 시간 교반하면서 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응액을 순수 600 ml 에 부어, 백색 고체의 화합물 [P] 를 33.6 g 얻었다 (수율 95 %).

[0359] 화합물 [P] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 1.57 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.86 (m, 4H), 2.06 (s, 6H), 4.02 (t, 4H), 4.12 (t, 4H), 6.95 (d, 4H), 7.47 (d, 4H).

[0360]

[0361] [화학식 60]



[0362]

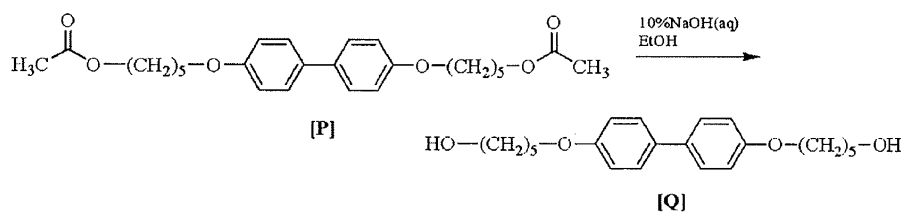
[0363] 냉각관이 부착된 1 ℓ 가지형 플라스크에 에탄올 250 ml, 상기에서 얻어진 화합물 [P] 18.0 g (41 mmol), 및 10 % 수산화나트륨 수용액 100 ml 를 첨가하여 혼합물로 하고, 온도 85 °C 에서 5 시간 교반하면서 반응시켰다. 반응 종료 후, 1000 ml 의 비커에 물 500 ml 와 반응액을 첨가하고, 30 분간 실온에서 교반한 후, 10 % HCl 수용액 80 ml 를 적하한 후, 여과하여 백색 고체의 화합물 [Q] 를 12.2 g 얻었다 (수율 83 %).

[0364] 화합물 [Q] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.46 (m, 8 H), 1.71 (m, 4 H), 3.41 (m, 4 H), 3.98 (m, 4 H), 4.39 (m, 2 H), 6.96 (m, 4 H), 7.51 (m, 4 H).

[0365]

[0366] [화학식 61]



[0367]

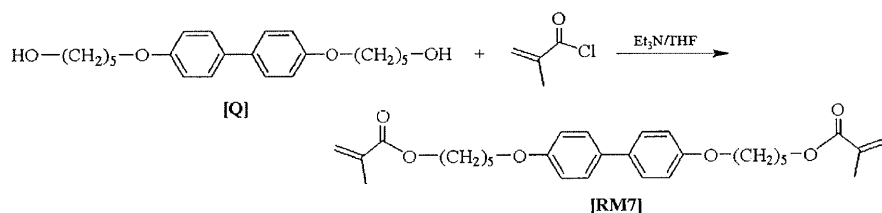
[0368] 상기에서 얻어진 화합물 [Q] 5.0 g (14.0 mmol) 을 트리에틸아민 3.2 g 과 소량의 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸 (BHT) 과 함께 THF 30 ml 에 용해시켜 실온에서 교반하고, 수욕에 의한 냉각하, THF 20 ml 에 메타크릴로일클로라이드 3.3 g (32 mmol) 을 용해시킨 용액을 15 분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 후, 30 분간 교반하고, 수욕을 제거하여 실온으로 되돌리면서 밤새 교반을 계속하였다. 반응 종료 후, 반응액을 순수 200 ml 에 붓고, 여과를 한 후 백색 고체를 얻었다. 이 고체를 클로로포름에 용해시키고, 핵산을 사용하여 (핵산/클로로포름 = 2/1) 침전시킨 후, 백색 고체의 중합성 화합물 [RM7] 을 2.6 g 얻었다 (수율 38 %).

[0369] 중합성 화합물 [RM7] 의 핵자기 공명 (NMR) 의 측정 결과는 이하와 같았다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ : 1.56 (m, 4 H), 1.74 (m, 4 H), 1.82 (m, 4 H), 1.97 (s, 6 H), 4.03 (m, 4 H), 4.20 (m, 4 H), 5.55 (m, 2 H), 6.10 (m, 2 H), 6.94 (d, 4 H), 7.45 (d, 4 H).

[0370]

[0371] [화학식 62]



[0372]

[0373] <폴리이미드의 분자량 측정>

- [0374] 폴리이미드의 분자량 측정 조건은 이하와 같다.
- [0375] 장치 : 셀슈 과학사 제조 상온 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 장치 (SSC-7200),
- [0376] 칼럼 : Shodex 사 제조 칼럼 (KD-803, KD-805)
- [0377] 칼럼 온도 : 50 °C
- [0378] 용리액 : N,N'-디메틸포름아미드 (첨가제로서, 브롬화리튬-수화물 (LiBr · H₂O) 이 30 mmol/ℓ, 인산 · 무수 결정 (o-인산) 이 30 mmol/ℓ, 테트라하이드로푸란 (THF) 이 10 ml/ℓ
- [0379] 유속 : 1.0 ml/분
- [0380] 검량선 제조용 표준 샘플 : 토소사 제조 TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (분자량 약 9000,000, 150,000, 100,000, 30,000), 및 폴리머 래버러토리스사 제조 폴리에틸렌글리콜 (분자량 약 12,000, 4,000, 1,000).
- [0381] 또, 폴리이미드의 이미드화율은 다음과 같이 하여 측정하였다. 폴리이미드 분말 20 mg 을 NMR 샘플관 (쿠사노 과학사 제조 NMR 샘플링 튜브 스탠다드 φ5) 에 넣고, 중수소화 디메틸설폭사이드 (DMSO-d₆, 0.05 % TMS 혼합물) 1.0 ml 를 첨가하고, 초음파를 가하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 닛폰 전자 데이텀사 제조 NMR 측정기 (JNW-ECA500) 로 500 MHz 의 프로톤 NMR 을 측정하였다. 이미드화율은, 이미드화 전후에서 변화하지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로서 정하고, 이 프로톤의 피크 적산값과, 9.5 ~ 10.0 ppm 부근에 나타나는 아믹산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산값을 사용하여 이하의 식에 의해 구하였다. 또한 하기 식에 있어서, x 는 아믹산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산값, y 는 기준 프로톤의 피크 적산값, α 는 폴리아믹산 (이미드화율이 0 %) 인 경우에 있어서의 아믹산의 NH 기의 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.
- [0382] 이미드화율 (%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$
- [0383] (실시예 1)
- [0384] BODA (10.0 g, 40.0 mmol), DBA (6.09 g, 40.0 mmol), PCH7 (11.5 g, 30.0 mmol), BEM-S (7.93 g, 30.0 mmol) 를 NMP (140.7 g) 중에서 용해시키고, 60 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (11.37 g, 58.0 mmol) 와 NMP (46.9 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 10 시간 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액 (200 g) 에 NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석시킨 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (17.4 g), 및 피리딘 (67.6 g) 을 첨가하고, 50 °C 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (3000 ml) 에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 60 °C 에서 감압 건조시켜 폴리이미드 분말 (A) 를 얻었다. 이 폴리이미드의 이미드화율은 60 % 이고, 수평균 분자량은 12,000, 중량 평균 분자량은 26,000 이었다.
- [0385] 얻어진 폴리이미드 분말 (A) (6.0 g) 에 NMP (44.0 g) 를 첨가하고, 50 °C 에서 5 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 3AMP (1 wt% NMP 용액) 6.0 g, NMP (14.0 g), BCS (30.0 g) 를 첨가하고, 실온에서 5 시간 교반함으로써 액정 배향 조성물 (B) 를 얻었다.
- [0386] 또, 상기의 액정 배향 조성물 (B) 10.0 g 에 대해 합성에 1 에서 얻어진 중합성 화합물 RM1 을 0.06 g (고형분에 대해 10 질량%) 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여 용해시켜, 액정 배향제 (B1) 을 조제하였다.
- [0387] (실시예 2)
- [0388] 액정 배향 조성물 (B) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 2 에서 얻어진 [RM2] 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (B2) 를 조제하였다.
- [0389] (실시예 3)
- [0390] 액정 배향 조성물 (B) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 3 에서 얻어진 [RM3] 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (B3) 을 조제하였다.
- [0391] (실시예 4)
- [0392] 액정 배향 조성물 (B) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 4 에서 얻어진 [RM4] 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (B4) 를 조제하였다.

- [0393] (실시예 5)
- [0394] 액정 배향 조성물 (B) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 5 에서 얻어진 [RM5] 를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (B5) 를 조제하였다.
- [0395] (실시예 6)
- [0396] 액정 배향 조성물 (B) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 6 에서 얻어진 [RM6] 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (B6) 을 조제하였다.
- [0397] (비교예 1)
- [0398] 액정 배향 조성물 (B) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 7 에서 얻어진 [RM7] 을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (B7) 을 조제하였다.
- [0399] (실시예 7)
- [0400] BODA (10.0 g, 40.0 mmol), DBA (5.3 g, 35.0 mmol), m-PCH7 (12.0 g, 30.0 mmol), BEM-S (9.2 g, 35.0 mmol) 를 NMP (144.5 g) 중에서 용해시키고, 60 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, CBDA (11.5 g, 58.5 mmol) 와 NMP (48.2 g) 를 첨가하고, 40 °C 에서 10 시간 반응시켜 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액 (200 g) 에 NMP 를 첨가하여 6 질량% 로 희석시킨 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산 (17.0 g), 및 피리딘 (65.8 g) 을 첨가하고, 50 °C 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 메탄올 (3000 ml) 에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 60 °C 에서 감압 건조시켜 폴리이미드 분말 (C) 를 얻었다. 이 폴리이미드의 이미드화율은 60 % 이고, 수평균 분자량은 14,000, 중량 평균 분자량은 47,000 이었다.
- [0401] 얻어진 폴리이미드 분말 (C) (6.0 g) 에 NMP (44.0 g) 를 첨가하고, 50 °C 에서 5 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 3AMP (1 wt% NMP 용액) 6.0 g, NMP (14.0 g), BCS (30.0 g) 를 첨가하고, 실온에서 5 시간 교반함으로써 액정 배향 조성물 (D) 를 얻었다.
- [0402] 또, 상기의 액정 배향 조성물 (D) 10.0 g 에 대해 합성에 1 에서 얻어진 중합성 화합물 [RM1] 을 0.06 g (고형분에 대해 10 질량%) 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여 용해시켜, 액정 배향제 (D1) 을 조제하였다.
- [0403] (실시예 8)
- [0404] 액정 배향 조성물 (D) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 2 에서 얻어진 [RM2] 를 사용한 것 이외에는 실시예 7 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (D2) 를 조제하였다.
- [0405] (실시예 9)
- [0406] 액정 배향 조성물 (D) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 3 에서 얻어진 [RM3] 을 사용한 것 이외에는 실시예 7 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (D3) 을 조제하였다.
- [0407] (실시예 10)
- [0408] 액정 배향 조성물 (D) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 4 에서 얻어진 [RM4] 를 사용한 것 이외에는 실시예 7 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (D4) 를 조제하였다.
- [0409] (비교예 2)
- [0410] 액정 배향 조성물 (D) 에 대해 중합성 화합물 [RM1] 대신에 합성에 7 에서 얻어진 [RM7] 을 사용한 것 이외에는 실시예 7 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 배향제 (D5) 를 조제하였다.
- [0411] <보존 안정성 시험>
- [0412] 실시예 1 ~ 실시예 10, 비교예 1 및 비교예 2 에서 얻어진 액정 배향제를 -20 °C 의 냉동고에서 1 주간 보관한 후에, 석출물 등이 없는가 육안으로 확인하였다. 석출물 등이 전혀 없는 것을 보존 안정성이 양호한 것으로 하였다. 표 2 에 액정 배향제의 구성 및 보존 안정성 시험의 결과를 나타낸다.
- [0413] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 액정 배향 조성물 (B) 중에 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM6] 을 함유한 실시예 1 ~ 실시예 6 의 액정 배향제 (B1) ~ (B6) 은, 석출물 등이 전혀 없었기 때문에, 보존 안정성이 양호한 것을 알 수 있었다. 한편, 액정 배향 조성물 (B) 중에 중합성 화합물 [RM7] 을 함유한 비교예 1 의 액정 배향제 (B7) 중에는 석출물이 발생하였다.

[0414] 동일하게, 액정 배향 조성물 (D) 중에 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM4] 를 함유한 실시예 7 ~ 실시예 10 의 액정 배향제 (D1) ~ (D4) 는, 석출물 등이 전혀 없었지만, 액정 배향제 (D) 중에 중합성 화합물 [RM7] 을 함유한 비교예 2 의 액정 배향제 (D5) 중에는 석출물이 발생하였다.

[0415] 이상의 결과로부터, 실시예 1 ~ 실시예 10 의 액정 배향제는, 수소 결합하는 관능기, 즉, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM6] 을 함유하기 때문에, 용매에 대한 용해성이 매우 높아, -20 ℃ 의 냉동고에서 1 주간 보관한 후에도 석출물 등이 전혀 발생하지 않는 것으로 생각된다. 따라서, 액정 배향제에 사용하는 중합성 화합물을, 카르복실기 등의 수소 결합하는 관능기를 갖는 중합성 화합물로 함으로써 액정 배향제의 보존 안정성을 양호하게 할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0416] 또, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM6] 은 분자 사이에서 수소 결합을 형성하여 거대한 메소겐 구조를 형성하기 때문에 자외 영역의 장파장측까지 흡수가 늘어나 있어 자외선에 대한 감도가 향상되었기 때문에, 후술하는 응답 속도의 측정에 있어서, 응답 속도가 빨라진 것으로 생각된다.

표 2

	액정 배향 조성물	액정 배향제	중합성 화합물 (RM)	보존 안정성
실시예 1	B	B 1	RM 1	양호
실시예 2		B 2	RM 2	양호
실시예 3		B 3	RM 3	양호
실시예 4		B 4	RM 4	양호
실시예 5		B 5	RM 5	양호
실시예 6		B 6	RM 6	양호
비교예 1		B 7	RM 7	석출물 있음
실시예 7	D	D 1	RM 1	양호
실시예 8		D 2	RM 2	양호
실시예 9		D 3	RM 3	양호
실시예 10		D 4	RM 4	양호
비교예 2		D 5	RM 7	석출물 있음

[0417]

[0418] <액정 셀의 제조>

[0419] (실시예 11)

[0420] 실시예 1 에서 얻어진 액정 배향제 (B1) 을 사용하여 하기에 나타내는 바와 같은 순서로 액정 셀의 제조를 실시하였다.

[0421] 실시예 1 에서 얻어진 액정 배향제 (B1) 을, 화소 사이즈가 100 μm $\times$ 300 μm 이고 라인/스페이스가 각각 5 μm 인 ITO 전극 패턴이 형성되어 있는 ITO 전극 기판의 ITO 면에 스핀 코트하고, 80 ℃ 의 핫 플레이트에서 90 초 간 건조시킨 후, 200 ℃ 의 열풍 순환식 오븐으로 30 분간 소성을 실시하여, 막두께 100 nm 의 액정 배향막을 형성하였다.

[0422] 또, 액정 배향제 (B1) 을 전극 패턴이 형성되어 있지 않은 ITO 면에 스핀 코트하고, 80 ℃ 의 핫 플레이트에서 90 초 건조시킨 후, 200 ℃ 의 열풍 순환식 오븐으로 30 분간 소성을 실시하여, 막두께 100 nm 의 액정 배향막을 형성하였다.

[0423] 상기의 2 장의 기판에 대해 일방의 기판의 액정 배향막 상에 4 μm 의 비즈 스페이서를 산포한 후, 그 위로부터 시일제 (용제형 열경화 타입의 에폭시 수지) 를 인쇄하였다. 이어서, 다른 일방의 기판의 액정 배향막이 형성된 측의 면을 내측으로 하여, 앞의 기판과 접합 (貼合) 한 후, 시일제를 경화시켜 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 액정 MLC-6608 (머크사 제조 상품명) 을 감압 주입법에 의해 주입하여, 액정 셀을 제조하였다.

[0424] (실시예 12)

[0425] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (B2) 를 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.

- [0426] (실시예 13)
- [0427] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (B3) 을 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0428] (실시예 14)
- [0429] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (B4) 를 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0430] (실시예 15)
- [0431] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (B5) 를 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0432] (실시예 16)
- [0433] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (B6) 을 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0434] (실시예 17)
- [0435] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (D1) 을 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0436] (실시예 18)
- [0437] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (D2) 를 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0438] (실시예 19)
- [0439] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (D3) 을 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0440] (실시예 20)
- [0441] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (D4) 를 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0442] (비교예 3)
- [0443] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (B7) 을 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0444] (비교예 4)
- [0445] 액정 배향제 (B1) 대신에 액정 배향제 (D5) 를 사용한 것 이외에는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 액정 셀을 제조하였다.
- [0446] <응답 속도의 측정 방법>
- [0447] 실시예 11 ~ 실시예 20, 비교예 3 및 비교예 4 에서 얻어진 액정 셀의 UV 조사에 대한 응답 속도를 하기 방법 에 의해 측정하였다.
- [0448] 먼저, 백라이트, 크로스 니콜의 상태로 한 1 세트의 편광판, 광량 검출기의 순서로 구성되는 측정 장치에 있어서, 1 세트의 편광판 사이에 액정 셀을 배치하였다. 이 때 라인/스페이스가 형성되어 있는 IT0 전극의 패턴 이 크로스 니콜에 대해 45° 의 각도가 되도록 하였다. 그리고, 상기의 액정 셀에 전압 ± 6 V, 주파수 1 KHz 의 사각형파를 인가하고, 광량 검출기에 의해 관측되는 휘도가 포화될 때까지의 변화를 오실로스코프에 넣고, 전압을 인가하고 있지 않을 때의 휘도를 0 %, ± 4 V 의 전압을 인가하여 포화된 휘도의 값을 100 % 로 하여, 휘도가 10 % 에서 90 % 까지 변화하는 데에 걸리는 시간을 응답 속도로 하였다.
- [0449] 그 후, 이 액정 셀에 10 V 의 DC 전압을 인가한 상태에서, 이 액정 셀의 외측으로부터 365 nm 의 밴드 패스 필터를 통과한 UV 를 10 J 조사하였다. 그 후, 다시 응답 속도를 측정하고, UV 조사 전후에서의 응답 속도를

비교하였다. 표 3 에 응답 속도의 측정 결과를 나타낸다.

[0450] <프레틸트각의 측정>

[0451] 실시예 11 ~ 실시예 20, 비교예 3 및 비교예 4 에서 얻어진 액정 셀에 대해, UV 조사 후의 화소 부분의 프레틸트각을 측정하였다. 측정 장치는, 메이로 테크니카 제조 LCD 애널라이저 LCA-LUV42A 를 사용하였다. 표 3 에 프레틸트각의 측정 결과를 나타낸다.

표 3

	액정 배향제	중합성 화합물 [RM]	응답 속도 (m s e c)		프레틸트 각 (°)	보존 안정성
			초기	UV10J 후		
실시예 1 1	B 1	RM1	2 0 0 <	2 4	8 8 . 8	양호
실시예 1 2	B 2	RM2	2 0 0 <	2 2	8 8 . 5	양호
실시예 1 3	B 3	RM3	2 0 0 <	1 9	8 7 . 9	양호
실시예 1 4	B 4	RM4	2 0 0 <	1 7	8 7 . 1	양호
실시예 1 5	B 5	RM5	2 0 0 <	2 5	8 9 . 0	양호
실시예 1 6	B 6	RM6	2 0 0 <	3 1	8 9 . 3	양호
실시예 1 7	D 1	RM1	2 0 0 <	3 1	8 9 . 1	양호
실시예 1 8	D 2	RM2	2 0 0 <	3 5	8 8 . 8	양호
실시예 1 9	D 3	RM3	2 0 0 <	2 4	8 8 . 5	양호
실시예 2 0	D 4	RM4	2 0 0 <	2 1	8 8 . 1	양호
비교예 3	B 7	RM7	2 0 0 <	1 4 1	8 9 . 8	석출물 있음
비교예 4	D 5	RM7	2 0 0 <	2 0 0 <	9 0 . 0	석출물 있음

[0452]

[0453] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시예 11 ~ 실시예 20 의 액정 셀은, 수소 결합하는 관능기, 즉, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM6] 을 함유한 액정 배향제로부터 얻어진 것이다. 이들 액정 셀은, 카르복실기에서 기인하는 수소 결합에 의해, 액정 배향막 중에서 거대한 메소젠 구조가 형성된 것으로 생각된다. 실시예 11 ~ 실시예 20 의 액정 셀은, 이 거대한 메소젠 구조의 영향에 의해, 장파장측의 자외광 (365 nm) 에도 감도가 있어, 365 nm 의 자외선 조사에서도 충분히 빠른 응답 속도 (17 ~ 35 msec) 를 달성할 수 있었다.

또한 실시예 11 ~ 실시예 20 의 액정 셀은, 높은 프레틸트각이 얻어진 점에서, 이들 액정 셀의 제조에 사용한 액정 배향제는, 우수한 배향 고정화능을 부여할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0454] 한편, 비교예 3 및 비교예 4 의 액정 셀은, 수소 결합하는 관능기를 갖지 않는 중합성 화합물 [RM7] 을 첨가한 액정 배향제로부터 얻어진 것이다. 이들 액정 셀은, 액정 배향막 중의 메소젠 부위가 단순한 비페닐 구조이기 때문에, 장파장측의 자외광 (365 nm) 에 대한 감도가 거의 없어, 365 nm 의 자외선 조사에서는 충분한 응답 속도를 얻을 수 없었다.

[0455] 또한 중합성 화합물 [RM7] 은 분자 내에 수소 결합하는 관능기를 갖지 않기 때문에, 용매에 대한 용해성이 낮아, 냉동시에 중합성 화합물 [RM7] 이 석출되어 버렸다.

[0456] 이상의 결과로부터, 카르복실기를 갖는 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM6] 을 함유함으로써, 장파장측의 자외광에서도 충분히 빠른 응답 속도를 달성할 수 있고, 또한 우수한 배향 고정화능을 부여할 수 있는 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자를 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0457] 또한 카르복실기를 갖는 중합성 화합물 [RM1] ~ [RM6] 은, 용매 중으로의 잔존이 없기 때문에, 이들 중합성 화합물을 함유함으로써, 액정 배향제의 보존 안정성을 양호하게 할 수 있음과 함께 자외선에 대한 감도를 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0458] 산업상 이용가능성

[0459] 본 발명의 액정 배향제는, 고용해성의 중합성 화합물을 함유하기 때문에, 광의 감도가 우수한 배향 고정화능을 갖는 액정 배향막을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막을 갖는 액정

표시 소자는, 신뢰성이 우수한 것이 되어, 대화면이고 고정세한 액정 텔레비전 등에 바람직하게 이용할 수 있고, 종전계 구동 방식 (VA 방식, TN 방식, OCB 방식 등) 이나, 횡전계 구동 방식 (IPS 방식, FFS 방식) 을 채용하는 각종 액정 표시 소자에 유용하다. 특히, 자외선 또는 편광 자외선을 조사함으로써 액정의 배향을 제어하는 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자에 유용하다.

专利名称(译)	液晶取向剂，液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	KR1020160067156A	公开(公告)日	2016-06-13
申请号	KR1020167011735	申请日	2014-10-06
申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区，		
当前申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区，		
[标]发明人	ASHIZAWA RYOICHI 아시자와료이치 GOTO KOHEI 고토고헤이 MINAMI SATOSHI 미나미사토시 MORIUCHI MASATO 모리우치마사토 KAWANO YUTA 가와노유타		
发明人	아시자와료이치 고토고헤이 미나미사토시 모리우치마사토 가와노유타		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F283/12 C08F283/04 C08F220/30 C08F265/06		
CPC分类号	G02F1/133788 C08F265/06 C08F283/04 C08F283/12 G02F1/133711 G02F2001/133742 C08F2220/303 C08F220/303		
优先权	2013210500 2013-10-07 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

液晶取向剂含有聚合物，可聚合化合物，溶剂和可聚合化合物在聚合不饱和键合基团附近具有至少一个芳环，官能团，氢键和官能团以及介晶结构由于官能团在分子之间形成氢键，因此形成。

