(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0090439
(43) 공개일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C07D 253/08* (2006.01)
C07D 403/12 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/10 (2013.01)
C07D 253/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7015936
(22) 출원일자(국제) 2022년10월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037647
(87) 국제공개번호 WO 2023/068084
국제공개일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-170564 2021년10월18일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
고니시 레이쿠
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
유키 다츠야
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

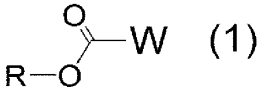
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **액정 배향제, 액정 배향막, 액정 표시 소자, 화합물, 및 중합체**

(57) 요 약

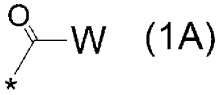
액정 배향막면 내에서의 액정의 트위스트 각도의 편차 (불균일성) 가 작은 액정 배향막을 얻을 수 있는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 그 액정 배향막을 사용한 액정 표시 소자, 그리고 그들에 사용할 수 있는 화합물, 및 중합체를 제공한다. 테트라카르복실산 이무수물 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분과 하기 식 (1) 로 나타내는 활성 에스테르 화합물 (B) 를 반응시킴으로써 얻어지는, 폴리이미드 전구체, 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 중합체 (A) 를 함유하고, 상기 중합체 (A) 가, 상기 활성 에스테르 화합물 (B) 에서 유래하는 하기 식 (1A) 로 나타내는 기를 갖는, 액정 배향제.

식 (1)



(각 기호의 정의는 명세서에 기재된 바와 같다.)

식 (1A)



(각 기호의 정의는 명세서에 기재된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류
C07D 403/12 (2013.01)
C08G 73/1007 (2013.01)
G02F 1/1337 (2013.01)

(72) 발명자
하라다 요시카즈
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
후쿠다 잇페이
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
지도 게이타
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이

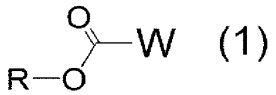
명 세 서

청구범위

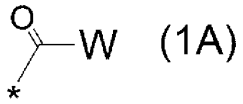
청구항 1

테트라카르복실산 이무수물 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분과 하기 식 (1) 로 나타내는 활성 에스테르 화합물 (B) 를 반응시킴으로써 얻어지는, 폴리이미드 전구체, 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 중합체 (A) 를 함유하고,

상기 중합체 (A) 가, 상기 활성 에스테르 화합물 (B) 에서 유래하는 하기 식 (1A) 로 나타내는 기를 갖는, 액정 배향제.



(식 (1) 중, W 는, *1-NH(Boc), *1-N(Boc)$_2$, 및「*1-N(Boc)-*1)」(*1 은, 탄소 원자에 결합되는 결합손을 나타낸다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 보호 아미노 부위를 1 개 이상 갖는 기를 갖고, 또한, Boc 기를 제외한 탄소수가 1 ~ 30 인 유기기를 나타낸다. Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다. R 은, 활성 에스테르 형성기를 나타낸다. 단, R 이, N-하이드록시숙신이미드에서 유래하는 기를 나타내는 경우, W 는 상기 보호 아미노 부위를 2 개 이상 갖는다.)



(식 (1A) 중, W 는, 식 (1) 과 동일한 의미이다. * 는, 중합체에 결합되는 결합손을 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R 이, 1-하이드록시벤조트리아졸, 1-하이드록시-7-아자벤조트리아졸, N-하이드록시숙신이미드, 2-시아노-2-(하이드록시이미노)아세트산에틸, 3,4-디하이드로-3-하이드록시-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진, N-하이드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페놀, 및 6-클로로-1-하이드록시-1H-벤조트리아졸에서 선택되는 하이드록시 화합물로부터 하이드록시기를 제거한 기인 액정 배향제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 W 가,「W-COOH」(W 는, 식 (1) 과 동일한 의미이다.) 로 나타내는 카르복실산 (W) 로부터 카르복시기를 제거한 기로서,

상기 카르복실산 (W) 가, 카르복시기 함유 모노아민 (mA), 또는, 2 개 이상의 아미노기를 갖는 카르복시기 함유 폴리아민 (pA) 가 갖는 아미노기를 보호함으로써 얻어지는, 액정 배향제.

청구항 4

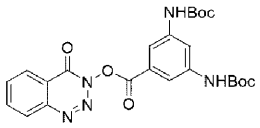
제 3 항에 있어서,

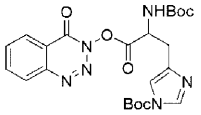
상기 카르복실산 (W), 모노아민 (mA), 및 폴리아민 (pA) 가, 질소 원자 함유 복소 고리 또는 그 유도체를 갖는, 액정 배향제.

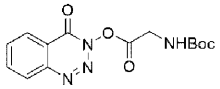
청구항 5

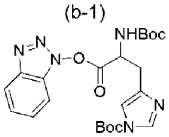
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

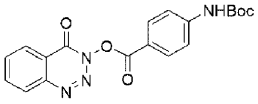
상기 활성 에스테르 화합물 (B) 가, 하기 식 (b-1) ~ (b-7) 로 나타내는 화합물 중 적어도 어느 것인, 액정 배향제.

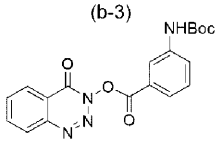

(b-1)

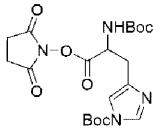

(b-2)


(b-3)


(b-4)


(b-5)

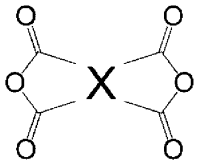

(b-6)


(b-7)

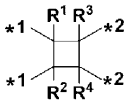
청구항 6

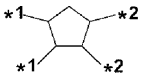
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

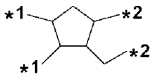
상기 테트라카르복실산 유도체 성분이, 하기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물을 포함하는, 액정 배향제.

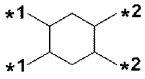

(2)

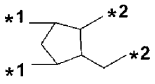
(식 (2) 중, X 는, 하기 식 (x-1) ~ (x-17), 및 하기 식 (xr-1) ~ (xr-2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 구조를 나타낸다.)

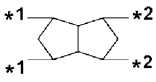

(x-1)

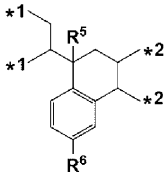

(x-2)

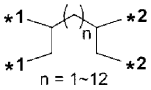

(x-3)

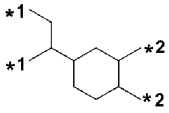

(x-4)

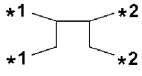

(x-5)

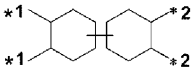

(x-6)

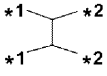

(x-7)

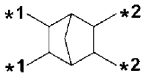

(x-8)

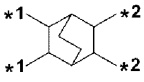

(x-9)

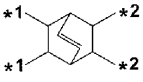

(x-10)

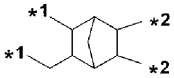

(x-11)

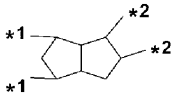

(x-12)

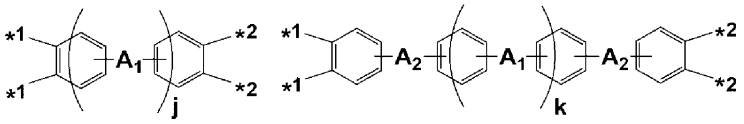

(x-13)


(x-14)


(x-15)


(x-16)


(x-17)



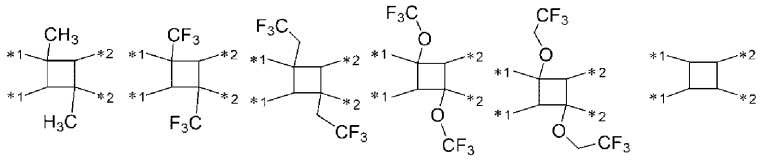
(xr-1) (xr-2)

(식 (x-1) 중, R^1 ~ R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알콕시알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬옥시카르보닐기, 또는 페닐기를 나타낸다. 식 (x-7) 중, R^5 및 R^6 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 식 (xr-1) ~ (xr-2) 중, j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이고, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CO-, -COO-, 페닐렌기, 술포닐기, 또는 아미드기를 나타낸다. 식 (xr-2) 에 있어서의 복수의 A_2 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. *1 은 일방의 산 무수물기에 결합되는 결합손이고, *2 는 타방의 산 무수물기에 결합되는 결합손이다.)

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 식 (x-1) 이, 하기 식 (x1-1) ~ (x1-6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 액정 배향제.



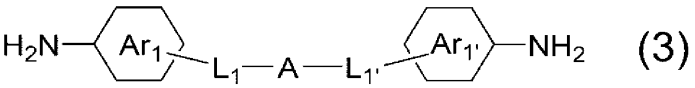
(x1-1) (x1-2) (x1-3) (x1-4) (x1-5) (x1-6)

(*1 은 일방의 산 무수물기에 결합되는 결합손이고, *2 는 타방의 산 무수물기에 결합되는 결합손이다.)

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 디아민 성분이, 하기 식 (3) 으로 나타내는 디아민을 포함하는, 액정 배향제.



(3)

(식 (3) 중, Ar_1 및 $Ar_{1'}$ 는, 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, 그 벤젠 고리, 그 비페닐 구조, 또는 그 나프탈렌 고리 상의 1 개 이상의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 된다. L_1 및 $L_{1'}$ 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -C(=O)-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)- 를 나타낸다. A 는, $-CH_2-$, 탄소수 2 ~ 12 의 알킬렌기, 또는 그 알킬렌기의 탄소-탄소 결합 사이에, -O-, -C(=O)-O-, 및 -O-C(=O)- 중 적어도 어느 기가 삽입되어 이루어지는 2 가의 유기기를 나타낸다. A 가 갖는 임의의 수소 원자는, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 기판에 도포하고, 소성하고, 필요에 따라, 얻어지는 막에 편광된 방사선을 조사하는 것을 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 소성에 있어서의 소성 온도가 150 ~ 250 ℃ 인, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로 형성되어 이루어지는 액정 배향막.

청구항 12

제 11 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

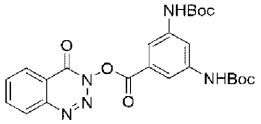
청구항 13

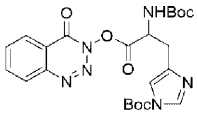
제 12 항에 있어서,

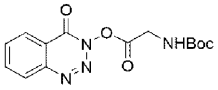
IPS 구동 방식 또는 FFS 구동 방식인 액정 표시 소자.

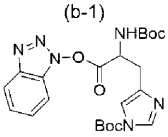
청구항 14

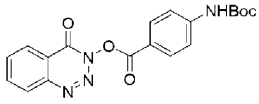
하기 식 (b-1) ~ (b-6) 으로 나타내는 화합물.

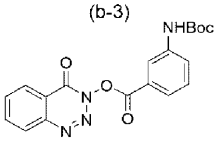

(b-1)


(b-2)


(b-3)


(b-4)

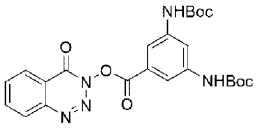

(b-5)

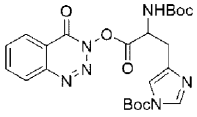

(b-6)

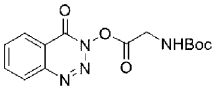
청구항 15

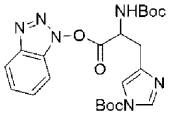
테트라카르복실산 이무수물 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분과 하기 식 (b-1) ~ (b-7) 로 나타내는 활성 에스테르 화합물을 반응시킴으로써 얻어지는, 폴리이미드 전구체, 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 중합체 (A) 로서,

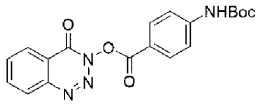
상기 중합체 (A) 가, 상기 활성 에스테르 화합물에서 유래하는 기를 갖는, 상기 중합체.

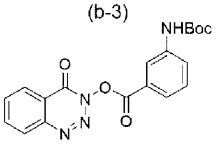

(b-1)

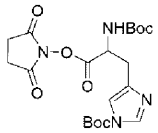

(b-2)


(b-3)


(b-4)


(b-5)


(b-6)


(b-7)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 액정 배향제, 액정 배향막, 액정 표시 소자, 그리고 그들에 사용할 수 있는 화합물, 및 중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터 액정 표시 장치는, 퍼스널 컴퓨터, 스마트폰, 휴대 전화, 텔레비전 수상기 등의 표시부로서 폭넓게 사용되고 있다. 액정 표시 장치는, 예를 들어, 소자 기판과 컬러 필터 기판 사이에 협지된 액정층, 액정층에 전계를 인가하는 화소 전극 및 공통 전극, 액정층의 액정 분자의 배향성을 제어하는 배향막, 화소 전극에 공급되는 전기 신호를 스위칭하는 박막 트랜지스터 (TFT) 등을 구비하고 있다. 액정 분자의 구동 방식으로는, TN (Twisted Nematic) 방식, VA (Vertical Alignment) 방식 등의 종전계 방식이나, IPS (In-Plane Switching) 방식, FFS (Fringe Field Switching) 방식 등의 횡전계 방식이 알려져 있다.

[0003] 현재, 공업적으로 가장 보급되어 있는 액정 배향막은, 전극 기판 상에 형성된, 폴리아믹산 및/또는 이것을 이미드화한 폴리이미드로 대표되는 중합체로 이루어지는 막의 표면을, 면, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 일 방향으로 문지르는, 이른바 러빙 처리를 실시함으로써 제조되고 있다. 러빙 처리는, 간편하고 생산성이 우수한 공업적으로 유용한 방법이다. 그러나, 액정 표시 소자의 고성능화, 고정세화, 대형화에 수반하여, 러빙 처리에서 발생하는 배향막의 표면의 흠집, 발진, 기계적인 힘이나 정전기에 의한 영향, 나아가서는, 배향 처리면 내의 불균일성 등의 여러 가지 문제가 분명해지고 있다. 러빙 처리를 대신하는 배향 처리 방법으로는, 편광된 방사선을 조사함으로써, 액정 배향능을 부여하는 광 배향법이 알려져 있다. 광 배향법은, 광 이성화 반응을 이용한 것, 광 가교 반응을 이용한 것, 광 분해 반응을 이용한 것 등이 제안되어 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1, 특허문헌 1 참조).

[0004] IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에는, 높은 콘트라스트가 요구되며, 특허문헌 2 에는, 콘트라스트를 높이는 네거티브형 액정을 적용했을 때에도 양호한 표시 특성이 얻어지는 액정 표시 소자에 바람직한, 특정한 구조를 갖는 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드를 함유하는 액정 배향제가 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-297313호

(특허문헌 0002) WO 2016/152928호 공보

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 「액정 광 배향막」키도와키, 이치무라 기능 재료 1997년 11월호 Vol.17, No.11 13 ~ 22 페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 최근에는, 대화면이고 고정세의 액정 표시 소자가 주체가 되어, 액정 표시 소자에 대한 고품질화의 요구는 종래보다 늘어나 더욱 높아지고 있다. 특히, 액정 표시 소자가 대형화되는 것에 수반하여, 제조 공정에서의 편차에 의해 액정 표시 소자면 내에서의 액정의 트위스트 각도가 약간 편차가 발생해 버린다는 문제가 발생하게 되었다. 이와 같은 편차는, 액정 표시 소자에서는 흑 (黑) 표시로 했을 때에 밝기가 면 내에서 불균일해지고, 액정 표시 소자의 품위를 저하시키는 것으로 이어진다.

[0008] 이상과 같은 점에서, 본 발명의 목적은, 액정 배향막면 내에서의 액정의 트위스트 각도의 편차 (불균일성) 가 작은 액정 배향막을 얻을 수 있는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 그 액정 배향막을 사용한 액정 표시 소자, 그리고 그들에 사용할 수 있는 화합물, 및 중합체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는, 상기 과제를 달성하기 위해 예의 연구를 실시한 결과, 특정한 화합물을 구성 성분으로서 갖는 중합체를 함유하는 액정 배향제가 상기의 목적을 달성하기 위해 매우 유효한 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰

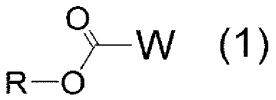
다.

[0010] 본 발명은, 이하의 양태를 포함하는 것이다.

[0011] 테트라카르복실산 이무수물 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분과 하기 식 (1) 로 나타내는 활성 에스테르 화합물 (B) 를 반응시킴으로써 얻어지는, 폴리이미드 전구체, 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 중합체 (A) 를 함유하고,

[0012] 상기 중합체 (A) 가, 상기 활성 에스테르 화합물 (B) 에서 유래하는 하기 식 (1A) 로 나타내는 기를 갖는, 액정 배향제.

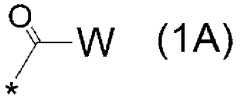
[0013] [화학식 1]

[0014] 

[0015] (W 는, *1-NH(Boc), *1-N(Boc)$_2$, 및「*1-N(Boc)-*1)」(*1 은, 탄소 원자에 결합되는 결합손을 나타낸다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 보호 아미노 부위를 갖는 기를 갖고, 또한, Boc 기를 제외한 탄소수가 1 ~ 30 인 유기기를 나타낸다. Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.

[0016] R 은, 활성 에스테르 형성기를 나타낸다. 단, R 이, N-하이드록시숙신이미드에서 유래하는 기를 나타내는 경우, W 는 상기 보호 아미노 부위를 2 개 이상 갖는다.)

[0017] [화학식 2]

[0018] 

[0019] (W 는, 식 (1) 과 동일한 의미이다. * 는, 중합체에 결합되는 결합손을 나타낸다.)

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 액정 배향막면 내에서의 액정의 트위스트 각도의 편차 (불균일성) 가 작은 액정 배향막을 얻을 수 있는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막, 및 그 액정 배향막을 사용한 액정 표시 소자, 그리고 그들에 사용할 수 있는 화합물, 및 중합체를 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명에 의해 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 반드시 분명한 것은 아니지만, 이하에 서술하는 것이 한 요인인 것으로 생각된다. 활성 에스테르 화합물 (B) 는 폴리머 말단과 반응하여, 보호 아미노기가 말단에 도입된, 소수성이 높은 폴리머가 얻어진다. 그렇게 하면, 종류가 상이한 중합체를 혼합했을 때에, 보호 아미노기가 도입된 폴리머는 막 표면에 편재되기 쉬워지기 때문에, 배향 균일성이 향상된 액정 배향막을 얻을 수 있다. 또, 활성 에스테르 화합물 (B) 가 폴리머 말단과 반응함으로써, 폴리머 말단이 보호된다. 그 결과, 막 소성시에 발생하는 아미드 교환에 의한 폴리머의 분자량 저하가 억제되기 때문에, 배향 균일성이 높은 액정 배향막을 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 특정한 중합체를 함유하는 액정 배향제, 그 액정 배향제를 사용하여 형성되는 액정 배향막, 및 그 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자에 대해 상세하게 설명하지만, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 일 실시양태로서의 일례이며, 이들 내용에 특정되는 것은 아니다.

[0023] 이하의 설명에 있어서,「할로겐 원자」로서, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 「Boc」는, tert-부톡시카르보닐기를 나타내고,「*」는 결합 위치를 나타낸다.

[0024] <중합체 (A)>

[0025] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (A) (이하, 폴리이미드계 중합체 (A) 라고도 한다.) 를 함유한다.

[0026] 중합체 (A) 는, 폴리이미드 전구체, 및, 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서

선택되는 1 개 이상이다.

[0027] 중합체 (A) 에 있어서의 폴리이미드 전구체는, 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분과 상기 활성 에스테르 화합물 (B) 를 반응시킴으로써 얻어진다.

[0028] 테트라카르복실산 유도체 성분은, 테트라카르복실산 이무수물 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 화합물 (이하, 이들을 총칭하여, 테트라카르복실산 이무수물계 화합물이라고도 한다.) 을 포함한다.

[0029] 중합체 (A) 는, 활성 에스테르 화합물 (B) 에서 유래하는 상기 식 (1A) 로 나타내는 기를 갖는다.

[0030] 상기 폴리이미드 전구체로는, 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르를 들 수 있다. 상기 테트라카르복실산 이무수물의 유도체로는, 테트라카르복실산디할라이드, 테트라카르복실산디알킬에스테르, 또는 테트라카르복실산디알킬에스테르디할라이드를 들 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 액정 배향제와 독립적으로, 중합체 (A) 그 자체도 본 발명의 대상이다.

[0032] <<폴리이미드계 중합체 (A)>>

[0033] 상기 폴리이미드계 중합체 (A) 가, 폴리아믹산인 경우, 폴리이미드계 중합체 (A) 는, 예를 들어, 테트라카르복실산 이무수물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과, 디아민 성분과, 활성 에스테르 화합물 (B) 를 중합 (중축합) 반응시킴으로써 얻어진다. 또는, 테트라카르복실산 이무수물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분을 반응시켜, 미수식의 폴리아믹산을 포함하는 중합체 용액을 얻은 후, 그 중합체 용액에 활성 에스테르 화합물 (B) 를 첨가하여, 폴리이미드계 중합체 (A) 가 되는 폴리아믹산을 조제해도 된다. 또, 상기 폴리이미드계 중합체 (A) 에 있어서의 폴리이미드는, 상기 폴리아믹산을 이미드화함으로써 얻어진다. 또한, 상기 폴리이미드계 중합체 (A) 가, 폴리아믹산에스테르인 경우, 후술하는 방법에 의해 얻을 수 있고, 그 폴리아믹산에스테르를 이미드화함으로써 폴리이미드가 얻어진다.

[0034] <<<테트라카르복실산 이무수물계 화합물>>>

[0035] 상기 테트라카르복실산 이무수물계 화합물은, 예를 들어, 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물 혹은 지환식 테트라카르복실산 이무수물, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 여기서, 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 방향 고리에 결합되는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수됨으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물은, 사슬형 탄화수소 구조에 결합되는 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수됨으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 사슬형 탄화수소 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 지환식 구조나 방향 고리 구조를 갖고 있어도 된다.

[0036] 상기 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 또는 이들의 유도체는, 그 중에서도 액정 배향성을 높이는 관점에서, 벤젠 고리 구조, 나프탈렌 고리 구조 및 방향족 복소 고리 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 이들의 유도체인 것이 바람직하다.

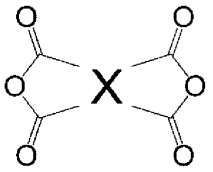
[0037] 또, 지환식 테트라카르복실산 이무수물은, 지환식 구조에 결합되는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수됨으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 이들 4 개의 카르복시기는 모두 방향 고리에는 결합되어 있지 않다.

[0038] 또, 지환식 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 방향 고리 구조를 갖고 있어도 된다.

[0039] 상기 비고리형 지방족 혹은 지환식 테트라카르복실산 이무수물, 또는 이들의 유도체는, 그 중에서도 액정 배향성을 높이는 관점에서, 시클로부탄 고리 구조, 시클로펜탄 고리 구조 및 시클로헥산 고리 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 이들의 유도체인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물 혹은 지환식 테트라카르복실산 이무수물은, 그 중에서도, 하기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물이 바람직하다.

[0041] [화학식 3]

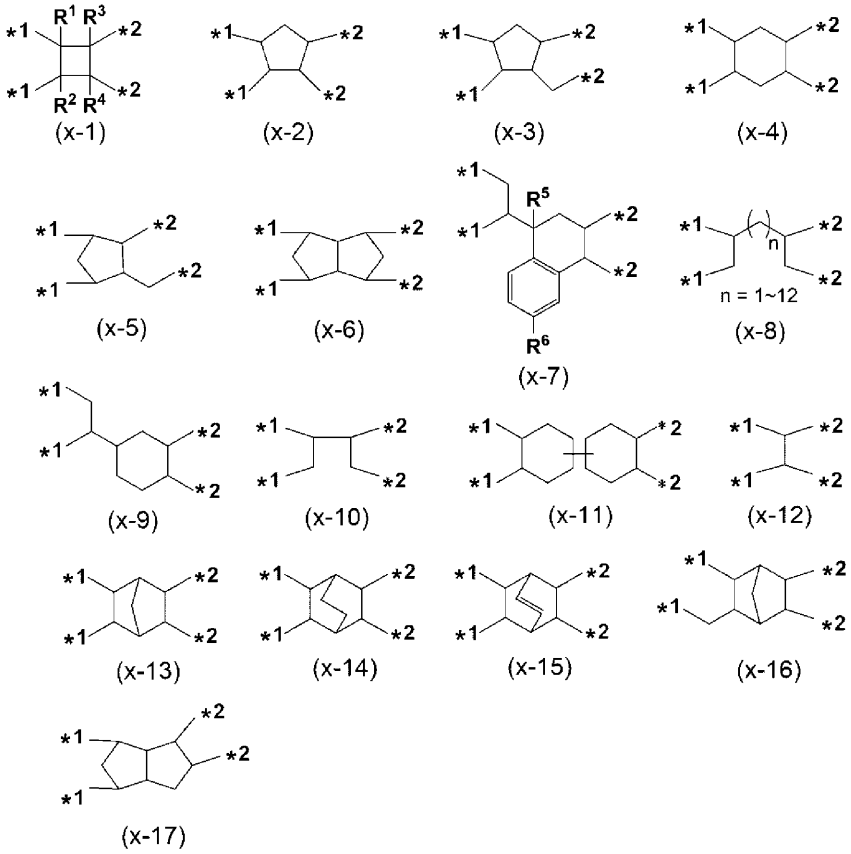


(2)

[0042]

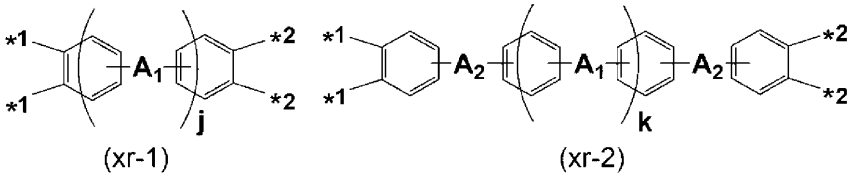
[0043] (식 (2) 중, X 는, 하기 식 (x-1) ~ (x-17), 및 하기 식 (xr-1) ~ (xr-2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 구조를 나타낸다.)

[0044] [화학식 4]



[0045]

[0046] [화학식 5]



[0047]

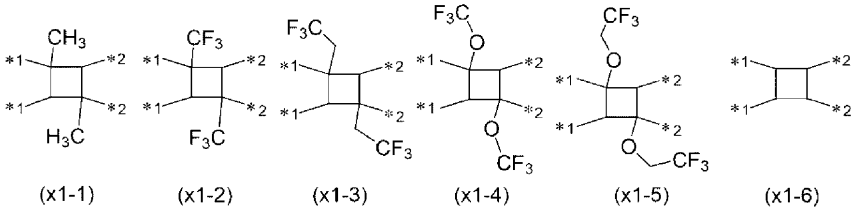
[0048] (식 (x-1) 중, R^1 ~ R^4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 2 ~ 6 의 알콕시알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬옥시카르보닐기, 또는 페닐기를 나타낸다. 식 (x-7) 중, R^5 및 R^6 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 식 (xr-1) ~ (xr-2) 중, j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이고, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CO-, -COO-, 페닐렌기, 술포닐기, 또는 아미드기를 나타낸다. 식 (xr-2) 에 있어서의 복수의 A_2 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. *1 은 일방의 산 무수물기에 결합되는 결합손이고, *2 는 타방의 산 무수물기에 결합되는 결

합손이다.)

[0049] 상기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물의 바람직한 구체예로는, X 가, 상기 식 (x-1) ~ (x-8), (x-10) ~ (x-11), 및 (xr-1) ~ (xr-2) 에서 선택되는 것을 들 수 있다.

[0050] 상기 식 (x-1) 은, 그 중에서도, 하기 식 (x1-1) ~ (x1-6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

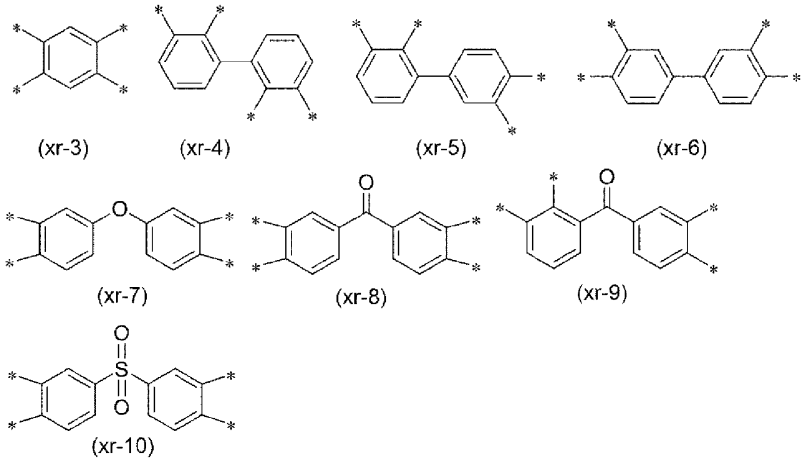
[0051] [화학식 6]

[0052] 

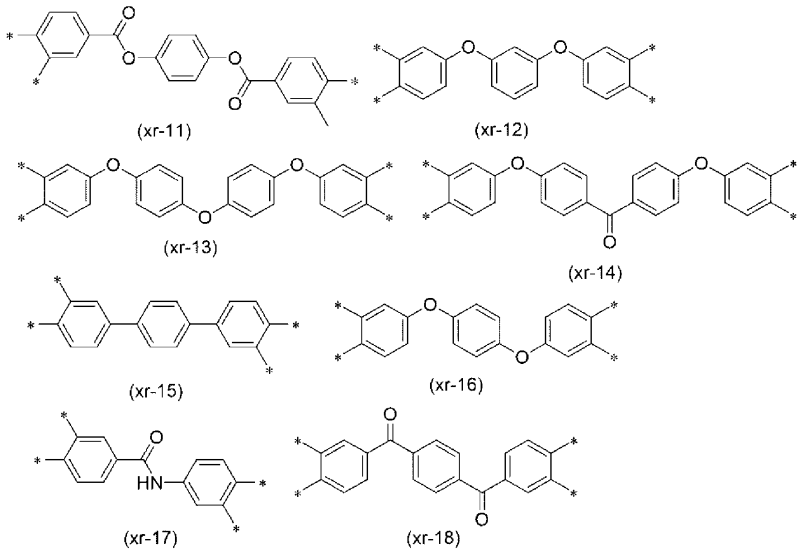
[0053] (*1 은 일방의 산 무수물기에 결합되는 결합손이고, *2 는 타방의 산 무수물기에 결합되는 결합손이다.)

[0054] 상기 식 (xr-1), (xr-2) 의 바람직한 구체예로는, 하기 식 (xr-3) ~ (xr-18) 을 들 수 있다.

[0055] [화학식 7]

[0056] 

[0057] [화학식 8]

[0058] 

[0059] (상기 식 중, * 는 산 무수물기에 결합되는 결합손이다.)

[0060] 폴리이미드계 중합체 (A) 를 제조할 때의, 상기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 혹은 그 유도체

의 사용량은, 디아민 성분과 반응시키는 전체 테트라카르복실산 유도체 성분 1 몰에 대해, 5 몰% 이상이 바람직하고, 10 몰% 이상이 보다 바람직하고, 20 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0061] <<<활성 에스테르 화합물 (B)>>>

[0062] 본 발명의 폴리이미드계 중합체 (A) 는, 상기 식 (1) 로 나타내는 활성 에스테르 화합물 (B) 를 사용함으로써 얻어진다. 이와 같은 양태로 함으로써, 액정 표시 소자로 했을 때의 트위스트 각도의 편차 (불균일성) 가 작은 기능을 부여할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명의 액정 배향제와 독립적으로, 활성 에스테르 화합물 (B) 그 자체도 본 발명의 대상이다.

[0064] 상기 식 (1) 에 있어서, R 은, 활성 에스테르 형성기를 나타낸다.

[0065] 여기서,「활성 에스테르 형성기」는, 그것이 결합되어 있는 카르보닐기와 함께, 아미드기를 형성하는 아미노기 함유 화합물과의 커플링 반응이나 그 밖의 커플링 반응에 대해, 상기 카르보닐기를 활성화하는 에스테르를 형성하는 화학기를 의미한다.

[0066] 활성 에스테르 형성기의 예는, 1-하이드록시벤조트리아졸 (HOBt), 1-하이드록시-7-아자벤조트리아졸 (HOAt), N-하이드록시숙신이미드 (HOSu), 2-시아노-2-(하이드록시이미노)아세트산에틸 (oxyma), 3,4-디하이드로-3-하이드록시-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진 (HOOBt 또는 HODhbt), N-하이드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드 (HONB), 2,3,4,5,6-펜타플루오로페놀 (HOPfp), 또는, 6-클로로-1-하이드록시-1H-벤조트리아졸 (Cl-HOBt) 등의 하이드록시 화합물 (예를 들어, WATANABE Chemical 의 카탈로그, Amino acids and chiral building blocks to new medicine 참조. 이하, 이들을 총칭하여, 하이드록시 화합물 (Ae) 라고도 한다.) 로부터 하이드록시기를 제거한 기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, HOBt, HOAt, HOSu 또는 HOOBt 로부터 하이드록시기를 제거한 기가 바람직하고, HOBt, HOAt, 또는 HOOBt 로부터 하이드록시기를 제거한 기가 보다 바람직하다.

[0067] 또, 활성 에스테르 형성기가, HOSu 에서 유래하는 기를 나타내는 경우, W 는 상기 보호 아미노 부위를 2 개 이상 갖는다.

[0068] HOSu 에서 유래하는 활성 에스테르는 비교적 폴리머 말단과 반응하기 어려운 것으로 생각되기 때문에, 이 경우에는 보호 아미노 부위를 2 개 이상 도입함으로써, 충분한 효과를 얻을 수 있다.

[0069] 상기 식 (1) 의 W 는, *1-NH(Boc), *1-N(Boc)$_2$, 및「*1-N(Boc)-*1)」(*1 은, 탄소 원자에 결합되는 결합손을 나타낸다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 보호 아미노 부위를 1 개 이상 갖는 기를 갖고, 또한, Boc 기를 제외한 탄소수가 1 ~ 30 인 유기기를 나타낸다. 보호 아미노 부위가 2 개 이상인 경우, 각 보호 아미노 부위는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0070] 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 보호 아미노 부위의 수는 1 개 이상이고, 액정 배향성의 효과의 점에서, 보호 아미노 부위의 수는 4 개 이하인 것이 바람직하다.

[0071] W 에 있어서의, 상기의 Boc 기를 제외한 탄소수가 1 ~ 30 인 유기기로는, 탄소수가 1 ~ 12 인 유기기인 것이 바람직하고, 탄소수가 1 ~ 6 인 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0072] W 는, 구체적으로는,「W-COOH」(W 는, 식 (1) 과 동일한 의미이다. 이하, 카르복실산 (W) 라고도 한다.) 로 나타내는 카르복실산으로부터 카르복시기를 제거한 기를 들 수 있다. 상기 활성 에스테르 화합물 (B) 는, 예를 들어, 카르복실산 (W) 와, 상기 하이드록시 화합물 (Ae) 로부터 합성된다.

[0073] 상기 카르복실산 (W) 는, 분자 내에 *1-NH(Boc), *1-N(Boc)$_2$, 및「*1-N(Boc)-*1)」(*1 은, 탄소 원자에 결합되는 결합손을 나타낸다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 보호 아미노 부위를 갖는 기를 갖는다.

[0074] 상기 카르복실산 (W) 는, 예를 들어, 카르복시기 함유 모노아민 (mA), 또는 카르복시기 함유 디아민으로 대표되는, 2 개 이상의 아미노기를 갖는 카르복시기 함유 폴리아민 (pA) 가 갖는 아미노기를 보호함으로써 얻어진다. 또한, 아미노기의 보호는, 아민이 갖는 아미노기의 일부가 보호되어도 되고, 모든 아미노기가 보호되어 있어도 된다.

[0075] 모노아민 (mA) 의 구체예로서, 1-카르복시-8-아미노나프탈렌, 1-카르복시-7-아미노나프탈렌, 1-카르복시-6-아미노나프탈렌, 1-카르복시-5-아미노나프탈렌, 1-카르복시-4-아미노나프탈렌, 1-카르복시-3-아미노나프탈렌, 1-카르복시-2-아미노나프탈렌, 1-아미노-7-카르복시나프탈렌, 2-카르복시-7-아미노나프탈렌, 2-카르복시-6-아미노나

프탈렌, 2-카르복시-5-아미노나프탈렌, 2-카르복시-4-아미노나프탈렌, 2-카르복시-3-아미노나프탈렌, 1-아미노-2-카르복시나프탈렌, 2-아미노니코틴산, 4-아미노니코틴산, 5-아미노니코틴산, 6-아미노니코틴산, 3-아미노-o-톨루산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 또는, 4-아미노벤조산 등의 방향족 모노아민 ; 글리신, 알라닌, 메티오닌, 이소류신, 노르류신, 페닐알라닌, 또는 프롤린 등의 지방족 모노아민을 들 수 있다.

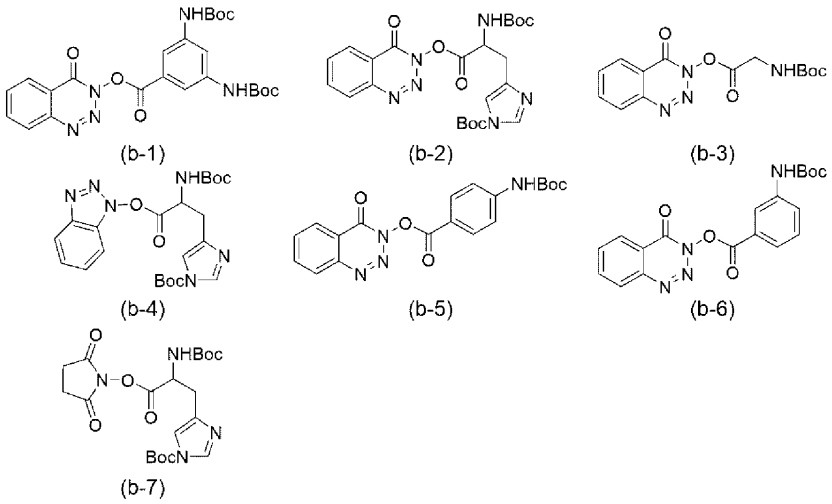
[0076] 폴리아민 (pA) 의 구체예로서, 3,5-디아미노벤조산 등의 디아미노벤조산류 ; 4,4'-디아미노비페닐-3-카르복실산 등의 카르복시비페닐계 화합물 ; 4,4'-디아미노디페닐메탄-3-카르복실산, 또는 4,4'-디아미노디페닐에탄-3-카르복실산 등의 카르복시디페닐알칸류 ; 4,4'-디아미노디페닐에테르-3-카르복실산, 또는 4,4'-디아미노디페닐에테르-3-카르복실산 등의 카르복시디페닐에테르류로 대표되는 방향족 폴리아민 ; 아르기닌, 리신, 오르니틴, 또는 히스티딘 등의 지방족 폴리아민을 들 수 있다.

[0077] 상기 카르복실산 (W), 모노아민 (mA), 및 폴리아민 (pA) 는, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 그 중에서도, 질소 원자 함유 복소 고리 또는 그 유도체를 갖는 것이 바람직하다. 그 질소 원자 함유 복소 고리의 구체예로서, 아지리딘, 아제티딘, 피롤, 이미다졸, 이미다졸리딘, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 피라졸, 인돌, 벤즈이미다졸, 또는 카르바졸을 들 수 있다. 또, 질소 원자 함유 복소 고리의 유도체의 구체예로는, 그 질소 원자 함유 복소 고리가 갖는 임의의 수소 원자가, 치환기에 의해 치환되어 이루어지는 화합물을 들 수 있다.

[0078] 상기 치환기로는, 예를 들어, 직사슬형 혹은 분지 사슬형의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 직사슬형 혹은 분지 사슬형의 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 하이드록시기, 할로겐 원자, 니트로기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, $-NR_7R_8$, 또는, $-CONR_7R_8$ 기를 들 수 있고, R_7 및 R_8 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 직사슬형 혹은 분지 사슬형의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.

[0079] 상기 식 (1) 로 나타내는 활성 에스테르 화합물은, 하기 식 (b-1) ~ (b-7) 로 나타내는 화합물 중 어느 것인 것이 바람직하다.

[0080] [화학식 9]



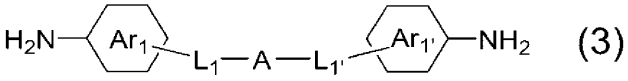
[0081]

[0082] 폴리이미드계 중합체 (A) 를 제조할 때의, 활성 에스테르 화합물 (B) 의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대해, 0.01 ~ 50 몰부가 바람직하고, 0.1 ~ 30 몰부가 보다 바람직하다.

[0083] <<<디아민 성분>>>

[0084] 폴리이미드 전구체의 제조에 사용되는 디아민 성분은 특별히 한정되지 않지만, 하기 식 (3) 으로 나타내는 디아민을 포함하는 디아민 성분이 바람직하다.

[0085] [화학식 10]

[0086] 

[0087] (식 (3) 중, Ar_1 및 $Ar_{1'}$ 는, 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, 그 벤

젠 고리, 그 비페닐 구조, 또는 그 나프탈렌 고리 상의 1 개 이상의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 된다. L_1 및 $L_{1'}$ 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -C(=O)-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)- 를 나타낸다. A 는, $-CH_2-$, 탄소수 2 ~ 12 의 알킬렌기, 또는 그 알킬렌기의 탄소-탄소 결합 사이에, -O-, -C(=O)-O-, 및 -O-C(=O)- 중 적어도 어느 기가 삽입되어 이루어지는 2 가의 유기기를 나타낸다. A 가 갖는 임의의 수소 원자는, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.)

[0088] 상기 식 (3) 에 있어서의 Ar_1 및 $Ar_{1'}$ 는, 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타낸다. 그 벤젠 고리, 그 비페닐 구조, 또는 그 나프탈렌 고리 상의 1 개 이상의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 되고, 그 1 가의 기로는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 3 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 탄소수 2 ~ 3 의 플루오로알케닐기, 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기, 탄소수 2 ~ 3 의 알킬옥시카르보닐기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0089] 상기 식 (3) 의 Ar_1 및 $Ar_{1'}$ 에 있어서, 벤젠 고리에 대한 아미노기와 L_1 또는 $L_{1'}$ 의 결합 위치는, 1,4-위치 또는 1,3-위치인 것이 바람직하고, 1,4-위치인 것이 보다 바람직하다. 비페닐 구조에 대한 아미노기와 L_1 또는 $L_{1'}$ 의 결합 위치는, 4,4'-위치 또는 3,3'-위치가 바람직하고, 4,4'-위치인 것이 보다 바람직하다. 나프탈렌 고리에 대한 아미노기와 L_1 또는 $L_{1'}$ 의 결합 위치는, 1,5-위치 또는 2,6-위치가 바람직하고, 2,6-위치인 것이 보다 바람직하다.

[0090] Ar_1 및 $Ar_{1'}$ 의 바람직한 구체예로는, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 나프탈렌 고리를 들 수 있다.

[0091] 상기 식 (3) 의 A 는, $-CH_2-$, 또는 탄소수 2 ~ 12 의 알킬렌기, 또는 그 알킬렌기의 탄소-탄소 결합 사이에, -O-, -C(=O)-O-, 및 -O-C(=O)- 중 적어도 어느 기가 삽입되어 이루어지는 2 가의 유기기를 나타낸다. A 가 갖는 임의의 수소 원자는, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0092] 탄소수 2 ~ 12 의 알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 되지만, 직사슬형인 것이 바람직하다.

[0093] 2 가의 유기기에 삽입되는 -O-, -C(=O)-O-, 및 -O-C(=O)- 는, 각각 1 개여도 되고, 복수여도 된다.

[0094] A 의 바람직한 구체예로는, 탄소수 2 ~ 6 의 직사슬형 알킬렌기를 들 수 있다.

[0095] 상기 식 (3) 에 있어서의 기 $-L_1-A-L_{1'}-$ 의 바람직한 구체예를 이하에 든다.

[0096] $-(CH_2)_n-$,

[0097] $-O-(CH_2)_n-$,

[0098] $-O-(CH_2)_n-O-$,

[0099] $-C(=O)-(CH_2)_n-C(=O)-$,

[0100] $-O-C(=O)-(CH_2)_n-O-$,

[0101] $-O-C(=O)-(CH_2)_n-O-C(=O)-$,

[0102] $-O-C(=O)-(CH_2)_n-C(=O)-O-$,

[0103] $-C(=O)-O-(CH_2)_n-O-C(=O)-$,

[0104] $-(CH_2)_{m1}-O-(CH_2)_{n'}-O-(CH_2)_{m2}-$,

[0105] $-(CH_2)_{m1}-O-C(=O)-(CH_2)_{n'}-C(=O)-O-(CH_2)_{m2}-$,

[0106] $-(CH_2)_{m1}-C(=O)-O-(CH_2)_{n'}-O-C(=O)-(CH_2)_{m2}-$

[0107] 상기 기 $-L_1-A-L_{1'}-$ 의 바람직한 구체예에 있어서, n 은, 1 ~ 12 의 정수, 보다 바람직하게는 2 ~ 12 의 정수, 더욱 바람직하게는 2 ~ 6 의 정수이다. m1, m2 및 n' 의 합계는, 3 ~ 12 의 정수이고, 바람직하게는 6 ~

12 의 정수이다. m1, 및 m2 는, 각각, 1 ~ 4 의 정수가 바람직하고, 2 ~ 4 의 정수가 보다 바람직하다. n' 는, 1 ~ 6 의 정수가 바람직하고, 2 ~ 6 의 정수가 보다 바람직하고, 2 ~ 4 의 정수가 보다 한층 바람직하다.

[0108] 식 (3) 으로 나타내는 디아민의 비율은, 디아민 성분 1 몰에 대해 1 몰% 이상인 것이 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0109] 폴리이미드계 중합체 (A) 는, 상기에 기재된 디아민 이외의 그 밖의 디아민을 포함하고 있어도 된다. 이하에 그 밖의 디아민의 예를 들지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 식 (3) 으로 나타내는 디아민에 더하여, 그 밖의 디아민을 병용하는 경우에는, 디아민 성분에 대한 식 (3) 으로 나타내는 디아민의 사용량은, 90 몰% 이하가 바람직하고, 80 몰% 이하가 보다 바람직하다. 이하에 그 밖의 디아민의 예를 들지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 그 밖의 디아민은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0110] p-페닐렌디아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 1,4-디아미노-2,5-디메톡시벤젠, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 4-아미노벤질아민, 2-(4-아미노페닐)에틸아민, 제 2 급 아미노기와 제 1 급 아미노기를 갖는 반방향족 디아민 (바람직하게는 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린이다.) (여기서, 반방향족 디아민이란, 일방의 아미노기는 방향 고리에 결합되어 있고, 다른 일방의 아미노기는 방향 고리에 결합되어 있지 않은 디아민을 가리킨다.), 4-(2-아미노에틸)아닐린, 2-(6-아미노-2-나프틸)에틸아민, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노비페닐, 3-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3-플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2-플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 2,2'-디아미노비페닐, 2,3'-디아미노비페닐, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,6-디아미노나프탈렌, 1,7-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노나프탈렌 ; N,N'-비스(4-아미노페닐)-시클로부탄-(1,2,3,4)-테트라카르복실산디이미드, N,N'-비스(4-아미노페닐)-1,3-디메틸시클로부탄-(1,2,3,4)-테트라카르복실산디이미드, N,N'-비스(2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4'-아미노-1,1'-비페닐-4-일)-시클로부탄-(1,2,3,4)-테트라카르복실산디이미드 등의 테트라카르복실산디이미드 구조를 갖는 디아민 ;

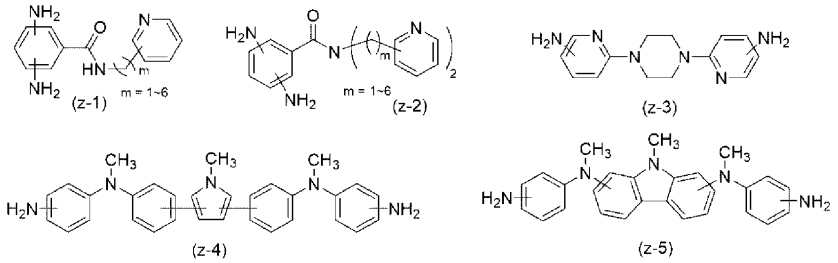
[0111] 1,4-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,4-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(4-아미노페닐)이소프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)이소프탈레이트 ; 4,4'-디아미노아조벤젠, 디아미노톨란, 4,4'-디아미노칼콘, 또는 [4-[(E)-3-[2-(2,4-디아미노페닐)에톡시]-3-옥소-프로파-1-에닐]페닐]4-(4,4,4-트리플루오로부톡시)벤조에이트, 혹은 [4-[(E)-3-[[5-아미노-2-[4-아미노-2-[[(E)-3-[4-[4-(4,4,4-트리플루오로부톡시)벤조일]옥시페닐]프로파-2-에노일]옥시메틸]페닐]페닐]메톡시]-3-옥소-프로파-1-에닐]페닐]4-(4,4,4-트리플루오로부톡시)벤조에이트로 대표되는 신나메이트 구조를 갖는 방향족 디아민 등의 광 배향성기를 갖는 디아민 ; 메타크릴산2-(2,4-디아미노페녹시)에틸 또는 2,4-디아미노-N,N-디알릴아닐린 등의 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민 ; 1-(4-(2-(2,4-디아미노페녹시)에톡시)페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로파논, 2-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로파노일)페녹시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트 등의 라디칼 중합 개시제 기능을 갖는 디아민 ; 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 등의 아미드 결합을 갖는 디아민 ; 1,3-비스(4-아미노페닐)우레아 등의 우레아 결합을 갖는 디아민 ; H_2N-Y_D-NH_2 (Y_D 는, 분자 내에, -N(D)- (D 는, 가열에 의해 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 가의 유기기를 나타낸다.) 등의 열 탈리성기를 갖는 디아민 ;

[0112] 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-술포닐디아닐린, 3,3'-술포닐디아닐린, 비스(4-아미노페닐)실란, 비스(3-아미노페닐)실란, 디메틸-비스(4-아미노페닐)실란, 디메틸-비스(3-아미노페닐)실란, 4,4'-티오디아닐린, 3,3'-티오디아닐린, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠 ; 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, N-[3-(1H-이미다졸-1-일)프로필] 3,5-디아미노벤즈아미드, 4-[4-[(4-아미노페녹시)메틸]-4,5-디하이드로-4-메틸-2-옥사졸릴]-벤젠아민, 4-[4-[(4-아미노페녹

시)메틸]-4,5-디하이드로-2-옥사졸릴]-벤젠아민, 1,4-비스(p-아미노벤질)피페라진, 4,4'-[프로판-1,3-디일비스(피페리딘-1,4-디일)]디아닐린, 4-(4-아미노페녹시카르보닐)-1-(4-아미노페닐)피페리딘, 2,5-비스(4-아미노페닐)피롤, 4,4'-(1-메틸-1H-피롤-2,5-디일)비스[벤젠아민], 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, 2-N-(4-아미노페닐)피리딘-2,5-디아민, 2-N-(5-아미노피리딘-2-일)피리딘-2,5-디아민, 2-(4-아미노페닐)-5-아미노벤즈이미다졸, 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤즈이미다졸, 5-(1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠-1,3-디아민, 혹은 하기 식 (z-1) ~ 식 (z-5) 로 나타내는 디아민 등의 복소 고리 함유 디아민, 또는, 4,4'-디아미노디페닐아민, 4,4'-디아미노디페닐-N-메틸아민, N,N'-비스(4-아미노페닐)-벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸벤지딘, 혹은, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸-1,4-벤젠디아민 등의 디페닐아민 구조를 갖는 디아민으로 대표되는, 질소 원자를 포함하는 복소 고리, 제 2 급 또는 제 3 급의 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조 (단, -N(D)- (D 는 가열에 의해 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 에서 유래하는 아미노기를 제외한다.) 를 갖는 디아민 ;

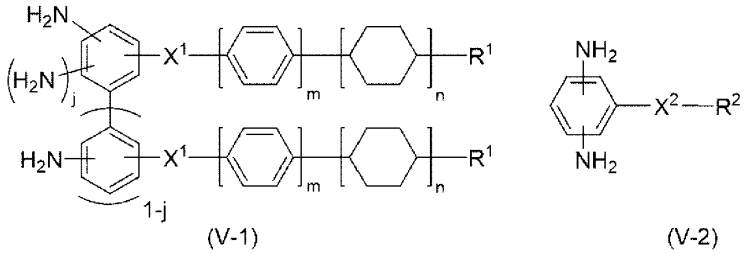
[0113] 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 3,5-디아미노벤질알코올, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르시놀, 4,4'-디아미노-3,3'-디하이드록시비페닐 ; 2,4-디아미노벤조산, 2,5-디아미노벤조산, 3,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노비페닐-3-카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3-카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3-카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-2,2'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-2,4'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3,3'-디카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐에테르-3,3'-디카르복실산 등의 카르복시기를 갖는 디아민 ; 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-1H-인단-5-아민, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-6-아민 ; 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스테닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노벤조산콜레스테닐, 3,5-디아미노벤조산라노스타닐 및 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 등의 스테로이드 골격을 갖는 디아민 ; 하기 식 (V-1) ~ (V-2) 로 나타내는 디아민 ; 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라메틸디실록산 등의 실록산 결합을 갖는 디아민 ; 메타자일릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 비고리형 지방족 디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) 등의 지환식 디아민, WO 2018/117239호에 기재된 식 (Y-1) ~ (Y-167) 중 어느 것으로 나타내는 기에 2 개의 아미노기가 결합된 디아민 등.

[0114] [화학식 11]



[0115]

[0116] [화학식 12]



[0117]

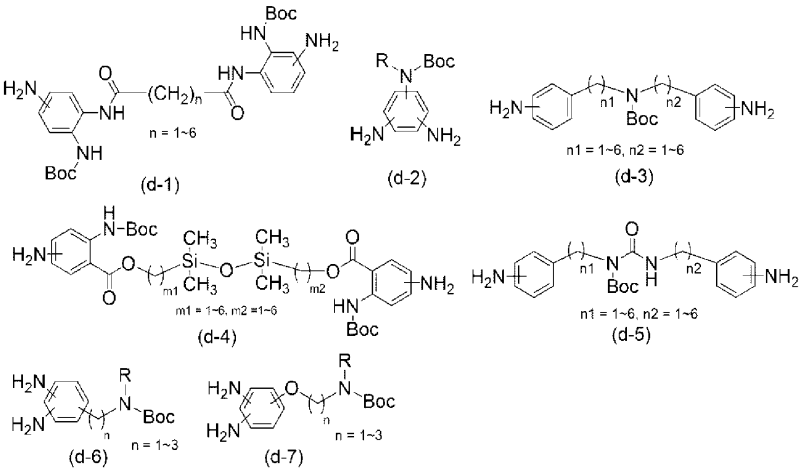
[0118] (식 (V-1) 중, m, 및 n 은 각각 0 ~ 3 의 정수 (단, 1 ≤ m + n ≤ 4 를 만족한다.) 이고, j 는 0 또는 1 의 정수이고, X^1 은, $-(CH_2)_a-$ (a 는 1 ~ 15 의 정수이다.), -CONH-, -NHCO-, $-CO-N(CH_3)-$, -NH-, -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타낸다. R^1 은, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 알콕시기, 또는 탄

소수 3 ~ 10 의 알콕시알킬기를 나타낸다. 식 (V-2) 중, X^2 는 -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타내고, R^2 는, 탄소수 3 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 20 의 불소 원자 함유 알킬기를 나타낸다. m, n, X^1, 및 R^1 이 2 개 존재하는 경우, 각각 독립적으로, 상기 정의를 갖는다.)

[0119] 또한, 상기한 그 밖의 디아민이 갖는 -N(D)- 에 있어서의 D 는, 벤질옥시카르보닐기, 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, Boc 등으로 대표되는 카르바메이트계의 보호기가 바람직하고, 열에 의한 탈리의 효율이 양호하고, 비교적 낮은 온도에서 탈리되고, 탈리됐을 때에 무해한 기체로서 배출된다는 관점에서는, Boc 가 특히 바람직하다.

[0120] 상기 그 밖의 디아민으로서 예시한 열 탈리성기를 갖는 디아민의 바람직한 예로서, 하기 식 (d-1) ~ (d-7) 에서 선택되는 디아민을 들 수 있다.

[0121] [화학식 13]

[0122]


[0123] (식 (d-2), (d-6), 및 (d-7) 중, R 은 수소 원자 또는 Boc 를 나타낸다.)

[0124] 폴리이미드 전구체의 제조에 사용되는 디아민 성분으로서, 상기 열 탈리성기를 갖는 디아민을 사용하는 경우, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 바람직하게는 디아민 성분 1 몰에 대해 5 ~ 40 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 35 몰% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0125] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (A) 이외의 그 밖의 중합체를 함유해도 된다. 그 밖의 중합체의 구체예로는, 상기 식 (1) 로 나타내는 활성 에스테르 화합물 (B) 를 원료로서 사용하지 않고, 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (Q), 폴리실록산, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리오르가노실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 및 폴리(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 중합체 등을 들 수 있다. 상기 중합체 (Q) 로서, 전압 유지율을 높이는 관점에서, 상기 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민을 함유하는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (이하, 폴리이미드계 중합체 (Q) 라고도 한다.) 를 들 수 있다. 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, SMA1000, SMA2000, SMA3000 (Cray Valley 사 제조), GSM301 (기후 셀락 제조소사 제조) 등을 들 수 있고, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, 이소밤-600 (쿠라레사 제조) 을 들 수 있고, 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, Gantrez AN-139 (메틸비닐에테르 무수 말레산 수지, 애쉬랜드사 제조) 를 들 수 있다.

[0126] 그 밖의 중합체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 밖의 중합체의 함유 비율은, 액정 배향제 중에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대해, 10 ~ 90 질량부가 바람직하고, 20 ~ 80 질량부가 보다 바람직하다.

[0127] 또한, 본 명세서에 있어서 중합체 성분이란, 액정 배향제에 함유되는, 중합체 (A) 및 중합체 (A) 이외의 그 밖의 중합체의 총칭이다. 액정 배향제에 함유되는 중합체가 중합체 (A) 뿐인 경우, 중합체 성분은 중합체 (A)

를 가리킨다.

[0128] 상기 폴리이미드계 중합체 (Q) 를 얻기 위한 테트라카르복실산 유도체 성분으로서, 예를 들어, 상기 폴리이미드계 중합체 (A) 에서 예시한 테트라카르복실산 이무수물계 화합물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분을 들 수 있다. 폴리이미드계 중합체 (Q) 를 얻기 위한 테트라카르복실산 이무수물계 화합물은, 그 중에서도 상기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 혹은 그 유도체가 바람직하다. 상기 식 (2) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 혹은 그 유도체의 사용량은, 디아민 성분과 반응시키는 전체 테트라카르복실산 유도체 성분 1 몰에 대해, 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하다.

[0129] <폴리이미드 전구체의 제조 방법>

[0130] 폴리이미드 전구체 중 하나인 폴리아믹산은, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는, 테트라카르복실산 이무수물을 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 상기 디아민 성분을 유기 용매의 존재하에서, 바람직하게는 -20 ~ 150 ℃, 보다 바람직하게는 0 ~ 50 ℃ 에 있어서, 바람직하게는 30 분 ~ 24 시간, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 시간 반응 (중축합 반응) 시킴으로써 합성할 수 있다.

[0131] 상기의 반응에 사용하는 유기 용매의 구체예로는, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 들 수 있다. 또, 중합체의 용매 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 또는 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 또는 디에틸렌글리콜모노에틸에테르를 사용할 수 있다. 이들은 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0132] 반응은 임의의 농도로 실시할 수 있지만, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기는 고농도로 실시하고, 그 후, 용매를 추가할 수도 있다. 반응에 있어서는, 디아민 성분의 합계 몰수와 테트라카르복실산 유도체 성분의 합계 몰수의 비는 0.8 ~ 1.2 인 것이 바람직하다. 통상적인 중축합 반응과 동일하게, 이 몰비가 1.0 에 가까울수록 생성되는 폴리아믹산의 분자량은 커진다.

[0133] 상기 반응으로 얻어진 폴리아믹산은, 반응 용액을 잘 교반시키면서 빈용매에 주입함으로써, 폴리아믹산을 석출시켜 회수할 수 있다. 또, 석출을 수회 실시하고, 빈용매로 세정 후, 상온 혹은 가열 건조시킴으로써 정제된 폴리아믹산의 분말을 얻을 수 있다. 빈용매는, 특별히 한정되지 않지만, 물, 메탄올, 에탄올, 헥산, 부틸셀로솔브, 아세톤, 톨루엔 등을 들 수 있다.

[0134] 폴리이미드 전구체 중 하나인 폴리아믹산에스테르는, (1) 상기 폴리아믹산을 에스테르화하는 방법, (2) 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드를 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분의 반응에 의한 방법, (3) 테트라카르복실산디에스테르를 포함하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민을 중축합시키는 방법 등의 이미 알려진 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0135] 상기 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르는, 그것을 제조할 때에, 상기와 같은 테트라카르복실산 유도체 성분 및 디아민 성분과 함께, 적당한 말단 봉지제를 사용하여 얻어지는 말단 수식형의 중합체여도 된다.

[0136] 말단 봉지제로는, 예를 들어 무수 아세트산, 무수 말레산, 무수 나딕산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-하이드록시프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 3-(3-트리메톡시실릴)프로필)-3,4-디하이드로푸란-2,5-디온, 4,5,6,7-테트라플루오로이소벤조푸란-1,3-디온, 4-에티닐프탈산 무수물 등의 산일무수물 ; 이탄산디-tert-부틸, 이탄산디알릴 등의 이탄산디에스테르 화합물 ; 아크릴로일클로라이드, 메타크릴로일클로라이드, 니코틴산클로라이드 등의 클로로카르보닐 화합물 ; 아닐린, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민 등의 모노아민 화합물 ; 에틸이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트 및 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 등의 불포화 결합을 갖는 이소시아네이트 등의 모노이소시아네이트 화합물 ; 에틸이소티오시아네이트, 알릴이소티오시아네이트 등의 이소티오시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0137] 말단 봉지제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대해, 40 몰부 이하로 하는 것이 바람직하고, 30 몰부 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또, 말단 봉지제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대해, 0.01 몰부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.1 몰부 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0138] <폴리이미드의 제조 방법>

[0139] 본 발명에 사용되는 폴리이미드는, 상기의 폴리이미드 전구체를 이미 알려진 방법에 의해 이미드화함으로써 제조할 수 있다.

[0140] 폴리이미드에 있어서는, 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르가 갖는 관능기의 폐환율 (이미드화율이라고도 한다) 은 반드시 100 % 일 필요는 없고, 용도나 목적에 따라 임의로 조정할 수 있다.

[0141] 본 발명의 중합체 (A) 에 있어서의 폴리이미드의 이미드화율은, 예를 들어, 표시 불량의 발생률을 낮게 하는 관점에서 20 ~ 100 %, 또는 50 ~ 99 %, 또는 70 ~ 99 % 로 해도 된다.

[0142] 상기 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르를 이미드화하여 폴리이미드를 얻는 방법으로는, 상기 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르의 용액을 그대로 가열하는 열 이미드화, 또는 상기 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르의 용액에 촉매 (예 : 피리딘 등의 염기성 촉매, 무수 아세트산 등의 산 무수물) 를 첨가하는 촉매 이미드화를 들 수 있다.

[0143] <중합체의 용액 점도·분자량>

[0144] 본 발명에 사용되는 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 및 폴리이미드는, 이것을 농도 10 ~ 15 질량% 의 용액으로 했을 때에, 예를 들어 10 ~ 1000 mPa·s 의 용액 점도를 갖는 것이 작업성의 관점에서 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다. 또한, 상기 중합체의 용액 점도 (mPa·s) 는, 당해 중합체의 양용매 (예를 들어 γ-부티로락톤, N-메틸-2-피롤리돈 등) 를 사용하여 조제한 농도 10 ~ 15 질량% 의 중합체 용액에 대해, E 형 회전 점도계를 사용하여 25 ℃ 에 있어서 측정한 값이다.

[0145] 상기 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 및 폴리이미드의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 바람직하게는 1,000 ~ 500,000 이고, 보다 바람직하게는 2,000 ~ 500,000 이다. 또, Mw 와, GPC 에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 (Mn) 의 비로 나타내는 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, 바람직하게는 15 이하이고, 보다 바람직하게는 10 이하이다. 이와 같은 분자량 범위에 있음으로써, 액정 표시 소자의 양호한 액정 배향성을 확보할 수 있다.

[0146] <액정 배향제>

[0147] 본 발명의 액정 배향제는, 액정 배향막을 제조하기 위해 사용되는 것이며, 균일한 박막을 형성시킨다는 관점에서, 도포액의 형태를 취한다. 본 발명의 액정 배향제에 있어서도 상기한 중합체 성분과, 용매를 함유하는 도포액인 것이 바람직하다.

[0148] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분의 함유량 (농도) 은, 형성시키고자 하는 도막의 두께의 설정에 따라서도 적절히 변경할 수 있지만, 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서, 액정 배향제의 전체량에 대해, 1 질량% 이상이 바람직하고, 용액의 보존 안정성의 점에서는 10 질량% 이하가 바람직하다.

[0149] 액정 배향제 중의 중합체 (A) 의 함유 비율은, 본 개시의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 액정 배향제에 포함되는 중합체의 합계 100 질량부에 대해, 바람직하게는 10 질량부 이상이고, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 질량부 이상이다. 액정 배향제가 그 밖의 중합체를 포함하는 경우의 중합체 (A) 의 함유 비율은, 액정 배향제 중에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대해, 10 ~ 90 질량부가 바람직하고, 20 ~ 80 질량부가 보다 바람직하다.

[0150] 액정 배향제에 함유되는 용매는, 중합체 성분이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸락트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸술폭시드, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, N-(n-프로필)-2-피롤리돈, N-이소프로필-2-피롤리돈, N-(n-부틸)-2-피롤리돈, N-(tert-부틸)-2-피롤리돈, N-(n-펜틸)-2-피롤리돈, N-(3-메톡시프로필)-2-피롤리돈, N-(2-에톡시에틸)-2-피롤리돈, N-(4-메톡시부틸)-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 (이들을 총칭하여「양용매」라고도 한다) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드 또는 γ-부티로락톤이 바람직하다. 양용매의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 용매 전체의 20 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하고, 특히 바람직한 것은 30 ~ 80 질량% 이다.

[0151] 또, 액정 배향제에 함유되는 용매는, 상기 용매에 더하여 액정 배향제를 도포할 때의 도포성이나 도막의 표면

평활성을 향상시키는 용매 (빈용매라고도 한다.) 를 병용한 혼합 용매의 사용이 바람직하다. 병용하는 빈용매의 구체예를 하기하지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0152] 예를 들어, 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디이소부틸카르비놀 (2,6-디메틸-4-헵탄올), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 3-에톡시부틸아세테이트, 1-메틸펜틸아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 1-(2-부톡시에톡시)-2-프로판올, 2-(2-부톡시에톡시)-1-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 락트산n-부틸, 락트산이소아밀, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디이소부틸케톤 (2,6-디메틸-4-헵타논) 등을 들 수 있다. 빈용매의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 용매 전체의 1 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하다. 빈용매의 종류 및 함유량은, 액정 배향제의 도포 장치, 도포 조건, 도포 환경 등에 따라 적절히 선택된다.

[0153] 그 중에서도, 디이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 또는 디이소부틸케톤이 바람직하다.

[0154] 양용매와 빈용매의 바람직한 용매의 조합으로는, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸카르비놀, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0155] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 성분 및 용매 이외의 성분 (이하, 첨가제 성분이라고도 한다.) 을 추가적으로 함유해도 된다. 이와 같은 첨가제 성분으로는, 액정 배향막의 강도를 높이기 위한 화합물 (이하, 가교성 화합물이라고도 한다.), 액정 배향막과 기판의 밀착성이나 액정 배향막과 시일제의 밀착성을 높이기 위한 밀착 보조제, 액정 배향막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 유전체나 도전 물질 등을 들 수 있다.

[0156] 상기 가교성 화합물로는, 예를 들어, 에폭시기, 옥세타닐기, 옥사졸린 구조, 시클로카보네이트기, 블록 이소시아네이트기, 하이드록시기 및 알콕시기에서 선택되는 적어도 1 종의 치환기를 갖는 가교성 화합물 (c-1), 그리고 중합성 불포화기를 갖는 가교성 화합물 (c-2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교성 화합물을 들 수 있다.

[0157] 상기 가교성 화합물 (c-1), (c-2) 의 바람직한 구체예로는, 이하의 화합물을 들 수 있다. 에폭시기를 갖는 화합물로서, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, 에피코트 828 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 에피코트 807 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 F 형 에폭시 수지, YX-8000 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, YX6954BH30 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비페닐 골격 함유 에폭시 수지, EPPN-201 (일본 화약사 제조) 등의 페놀 노볼락형 에폭시 수지, EOCN-102S (일본 화약사 제조) 등의 (o,m,p-)크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 테트라키스(글리시딜옥시메틸)메탄, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라글리시딜-2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스[4-(N,N-디글리시딜-4-아미노페녹시)페닐]프로판, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 제 3 급 질소 원자가 방

향족 탄소 원자와 결합되는 화합물 ; N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,2-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,3-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-디아미노시클로헥산, 비스(N,N-디글리시딜-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-2-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠 등의 제 3 급 질소 원자가 지방족 탄소 원자와 결합되는 화합물, TEPIC (닛산 화학사 제조) 등의 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트 화합물, 일본 공개특허공보 평10-338880호의 단락 [0037] 에 기재된 화합물이나, WO 2017/170483호 공보에 기재된 화합물 등 ;

[0158] 옥세타닐기를 갖는 화합물로서, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]메틸}벤젠 (아론 옥세탄 OXT-121(XDO)), 비스[2-(3-옥세타닐)부틸]에테르 (아론 옥세탄 OXT-221(DOX)), 1,4-비스〔(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시〕벤젠 (HQOX), 1,3-비스〔(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시〕벤젠 (RSOX), 1,2-비스〔(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시〕벤젠 (CTOX), WO 2011/132751호 공보의 단락 [0170] ~ [0175] 에 기재된 2 개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물 등 ;

[0159] 옥사졸린 구조를 갖는 화합물로서, 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린) 등의 화합물, 에포크로스 (상품명, 주식회사 일본 촉매 제조) 와 같은 옥사졸린기를 갖는 폴리머나 올리고머, 일본 공개특허공보 2007-286597호의 단락 [0115] 에 기재된 화합물 등 ;

[0160] 시클로카보네이트기를 갖는 화합물로서, N,N,N',N'-테트라[(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸]-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N',-디[(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸]-1,3-페닐렌디아민이나, WO 2011/155577호 공보의 단락 [0025] ~ [0030], [0032] 에 기재된 화합물 등 ;

[0161] 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서, 코로네이트 AP 스테이블 M, 코로네이트 2503, 2515, 2507, 2513, 2555, 밀리오네이트 MS-50 (이상, 토소사 제조), 타케네이트 B-830, B-815N, B-820NSU, B-842N, B-846N, B-870N, B-874N, B-882N (이상, 미츠이 화학사 제조), 일본 공개특허공보 2014-224978호의 단락 [0046] ~ [0047] 에 기재된 2 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물, WO 2015/141598호 공보의 단락 [0119] ~ [0120] 에 기재된 3 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물 등 ;

[0162] 하이드록시기 및/또는 알콕시기를 갖는 화합물로서, N,N,N',N'-테트라키스(2-하이드록시에틸)아디프아미드, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, WO 2015/072554호 공보나, 일본 공개특허공보 2016-118753호의 단락 [0058] 에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2016-200798호에 기재된 화합물, WO 2010/074269호 공보에 기재된 화합물 등 ;

[0163] 중합성 불포화기를 갖는 가교성 화합물로서, 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트 (1,2-, 1,3- 체 혼합물), 글리세린트리스(메트)아크릴레이트, 글리세롤1,3-디글리세롤레이트디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트 등.

[0164] 상기 화합물은 가교성 화합물의 일례이며, 이들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, WO 2015/060357호 공보의 53 페이지 [0105] ~ 55 페이지 [0116] 에 개시되어 있는 상기 이외의 성분 등을 들 수 있다. 또, 가교성 화합물은, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0165] 가교성 화합물을 사용하는 경우에는, 액정 배향제에 있어서의, 가교성 화합물의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대해, 0.5 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 15 질량부이다.

[0166] 상기 밀착 보조제로는, 예를 들어 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, 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-3-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌테트라민, N-3-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌테트라민, 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, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 트리스[3-(트리메톡시실릴)프로필]이소시아누레이트, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 실란 커플링제를 들 수 있다.

[0167] 밀착 보조제를 사용하는 경우에는, 액정 배향제에 있어서의 밀착 보조제의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대해 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0168] 유전체 또는 도전 물질로는, 예를 들어 3-피콜릴아민 등의 질소 함유 방향족 복소 고리를 갖는 모노아민 등을 들 수 있다.

[0169] 유전체 또는 도전 물질을 사용하는 경우에는, 액정 배향제에 있어서의 유전체 또는 도전 물질의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대해 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0170] (액정 배향막)

[0171] 본 발명의 액정 배향막은, 상기 본 발명의 액정 배향제를 사용하여 형성된다.

[0172] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법은, 예를 들어, 상기의 액정 배향제를 기판에 도포하고, 소성하고, 얻어지는 막에 편광된 방사선을 조사하는 것을 포함한다.

[0173] 본 발명의 액정 배향막의 제조 방법의 바람직한 양태로는, 예를 들어, 상기의 액정 배향제를 기판에 도포하는 공정 (공정 (1)), 도포한 액정 배향제를 소성하는 공정 (공정 (2)), 경우에 따라, 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정 (공정 (3)) 을 포함하는 액정 배향막의 제조 방법을 들 수 있다.

[0174] <공정 (1)>

[0175] 본 발명에 사용되는 액정 배향제를 도포하는 기판으로는 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기판, 질화규소 기판, 아크릴 기판이나 폴리카보네이트 기판 등의 플라스틱 기판 등을 사용할 수도 있다. 그 때, 액정을 구동시키기 위한 ITO (Indium Tin Oxide) 전극 등이 형성된 기판을 사용하면, 프로세스의 간소화의 점에서 바람직하다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편측의 기판에만이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것이라도 사용할 수 있으며, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.

[0176] 액정 배향제를 기판에 도포하고, 성막하는 방법으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯법, 또는 스프레이법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 잉크젯법에 의한 도포, 성막법을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0177] <공정 (2)>

[0178] 공정 (2) 는, 기판 상에 도포한 액정 배향제를 소성하여, 막을 형성하는 공정이다. 액정 배향제를 기판 상에 도포한 후, 핫 플레이트, 열 순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해, 상기 용매를 증발시키거나, 중합체 중의 아믹산 또는 아믹산에스테르의 열 이미드화를 실시하거나 할 수 있다. 본 발명의 액정 배향제를 도포한 후의 건조, 소성 공정은, 임의의 온도와 시간을 선택할 수 있으며, 복수회 실시해도 된다. 액정 배향제의 용매를 증발시키는 온도는, 가열 수단의 온도로서, 예를 들어 40 ~ 180 ℃ 에서 실시할 수 있지만, 프로세스를 단축시키는 관점에서, 40 ~ 150 ℃ 에서 실시해도 된다. 소성 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1 ~ 10 분이고, 바람직하게는 1 ~ 5 분이다. 용매를 증발시키는 공정에 더하여, 중합체 중의 아믹산 또는 아믹산에스테르의 열 이미드화의 공정을 실시하는 경우에는, 상기 용매를 증발시키는 공정 후, 가열 수단의 온도로서, 예를 들어 150 ~ 300 ℃, 바람직하게는 150 ~ 250 ℃ 의 온도 범위에서 추가로 소성하는 공정을 할 수 있다. 열 이미드화의 공정에 있어서의 소성 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 5 ~ 40 분이고, 바람직하게는 5 ~ 30 분이다.

[0179] 소성 후의 막상물은, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 5 ~ 300 nm 가 바람직하고, 10 ~ 200 nm 가 보다 바람직하다.

[0180] <공정 (3)>

[0181] 공정 (3) 은, 경우에 따라, 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정이다. 즉, VA 방식 또는 PSA (Polymer Sustained Alignment) 방식 등의 수직 배향형의 액정 표시 소자에서는, 형성한 도막을 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수 있지만, 그 도막에 대해 배향능 부여 처리를 실시해도 된다. 액정 배향막의 배향 처리 방법으로는, 러빙 처리법이어도 되지만, 광 배향 처리법이 바람직하다. 광 배향 처리법으로는, 상기 막상물의 표면에, 일정 방향으로 편광된 방사선을 조사하고, 경우에 따라, 가열 처리를 실시하여, 액정 배향성 (액정 배향능이라고도 한다) 을 부여하는 방법을 들 수 있다. 방사선으로는, 100 ~ 800 nm 의 파장을 갖는 자외선 또는 가시광선을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 100 ~ 400 nm, 보다 바람직하게는 200 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 자외선이다.

[0182] 상기 방사선의 조사량은, 1 ~ 10,000 mJ/㎠ 가 바람직하고, 100 ~ 5,000 mJ/㎠ 가 보다 바람직하다. 또, 방사선을 조사하는 경우, 액정 배향성을 개선하기 위해, 상기 막상물을 갖는 기판을, 50 ~ 250 ℃ 에서 가열하면서 조사해도 된다. 이와 같이 하여 제조한 상기 액정 배향막은, 액정 분자를 일정한 방향으로 안정적으로 배향시킬 수 있다.

[0183] 또한, 상기의 방법으로, 편광된 방사선을 조사한 액정 배향막에, 용매를 사용하여, 이들과 접촉 처리하거나, 방사선을 조사한 액정 배향막을 가열 처리할 수도 있다.

[0184] 상기 접촉 처리에 사용하는 용매로는, 방사선의 조사에 의해 막상물로부터 생성된 분해물을 용해시키는 용매이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체예로는, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올아세테이트, 부틸셀로솔브, 락트산에틸, 락트산메틸, 디아세톤알코올, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산시클로헥실 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 범용성이나 용매의 안전성의 점에서, 물, 2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올 또는 락트산에틸이 바람직하다. 보다 바람직한 것은 물, 1-메톡시-2-프로판올 또는 락트산에틸이다. 용매는, 1 종류여도 되고, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0185] 상기의 접촉 처리로는, 침지 처리나 분무 처리 (스프레이 처리라고도 한다) 를 들 수 있다. 이들 처리에 있어서의 처리 시간은, 방사선의 조사에 의해 막상물로부터 생성된 분해물을 효율적으로 용해시키는 점에서, 10 초 ~ 1 시간인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 1 분 ~ 30 분간 침지 처리를 하는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 접촉 처리시의 용매는, 상온이어도 되고 가온해도 되지만, 바람직하게는 10 ~ 80 ℃ 이고, 20 ~ 50 ℃ 가 보다 바람직하다. 게다가, 분해물의 용해성의 점에서, 필요에 따라 초음파 처리 등을 실시해도 된다.

[0186] 상기 접촉 처리 후에, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 저비점 용매에 의한 헹굼 (린스라고도 한다) 이나 소성을 실시하는 것이 바람직하다. 그 때, 린스와 소성 중 어느 일방을 실시해도 되고, 또는, 양방을 실시해도 된다. 소성의 온도는, 150 ~ 300 ℃ 인 것이 바람직하고, 180 ~ 250 ℃ 가 보다 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 200 ~ 230 ℃ 이다. 또, 소성의 시간은, 10 초 ~ 30 분이 바람직하고, 1 분 ~ 10 분이 보다 바람직하다.

[0187] 상기의 방사선을 조사한 도막에 대한 가열 처리는, 50 ~ 300 ℃ 에서 1 분 ~ 30 분으로 하는 것이 바람직하고, 120 ~ 250 ℃ 에서 1 분 ~ 30 분으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0188] (액정 표시 소자)

[0189] 본 발명의 액정 표시 소자는, 본 발명의 액정 배향막을 갖는다.

[0190] 본 발명의 액정 배향막은, 높은 액정 배향성이 얻어지는 관점에서, IPS 방식이나 FFS 방식 등의 횡전계 방식의 액정 표시 소자의 액정 배향막으로서 바람직하고, 특히, FFS 방식의 액정 표시 소자의 액정 배향막으로서 유용하다.

[0191] 액정 표시 소자는, 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막이 형성된 기판을 얻은 후, 이미 알려진 방법으로 액정 셀을 제조하고, 그 액정 셀 내에 액정을 배치함으로써, 제조할 수 있다. 구체적으로는 이하의 2 개의 방법을 들 수 있다.

[0192] 제 1 방법은, 먼저, 각각의 액정 배향막이 대향하도록 간극 (셀 갭) 을 개재하여 2 장의 기판을 대향 배치한다. 이어서, 2 장의 기판의 주변부를 시일제를 사용하여 첩합하고, 기판 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정 조성물을 주입 충전하여 막면에 접촉시킨 후, 주입공을 봉지한다.

[0193] 제 2 방법은, ODF (One Drop Fill) 방식이라고 불리는 수법이다. 액정 배향막을 형성한 2 장의 기판 중 일방의 기판 상의 소정의 장소에, 예를 들어 자외광 경화성의 시일제를 도포하고, 추가로 액정 배향막면 상의 소정의 여러 지점에 액정 조성물을 적하한다. 그 후, 액정 배향막이 대향하도록 타방의 기판을 첩합하여 액정 조성물을 기판의 전체면에 확산시켜 막면에 접촉시킨다. 이어서, 기판의 전체면에 자외광을 조사하여 시일제를 경화시킨다.

[0194] 제 1 방법 및 제 2 방법 중 어느 방법에 의한 경우에도, 추가로, 사용한 액정 조성물이 등방상을 취하는 온도까지 가열한 후, 실온까지 서랭시킴으로써, 액정 충전시의 유동 배향을 제거하는 것이 바람직하다.

[0195] 또한, 도막에 대해 러빙 처리를 실시한 경우에는, 2 장의 기판은, 각 도막에 있어서의 러빙 방향이 서로 소정의 각도, 예를 들어 직교 또는 역평행이 되도록 대향 배치된다. 광 배향 처리를 실시한 경우에도 마찬가지로, 배향 방향이 서로 소정의 각도, 예를 들어 직교 또는 역평행이 되도록 대향 배치된다.

[0196] 시일제로는, 예를 들어 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다. 액정으로는, 네마틱 액정 및 스멕틱 액정을 들 수 있고, 그 중에서도 네마틱 액정이 바람직하다.

[0197] 액정 조성물은, 특별히 제한은 없고, 적어도 1 종의 액정 화합물 (액정 분자) 을 포함하는 조성물로서, 유전율 이방성이 정 (正) 인 액정 조성물 (포지티브형 액정 조성물, 포지티브형 액정이라고도 한다.) 이나 유전율 이방성이 부 (負) 인 액정 조성물 (네거티브형 액정 조성물, 네거티브형 액정이라고도 한다.) 중 어느 것을 사용해도 되지만, 바람직한 것은 네거티브형 액정 조성물이다.

[0198] 상기 액정 조성물은, 불소 원자, 하이드록시기, 아미노기, 불소 원자 함유기 (예 : 트리플루오로메틸기), 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 이소티오시아네이트기, 복소 고리, 시클로알칸, 시클로알켄, 스테로이드 골격, 벤젠 고리, 또는 나프탈렌 고리를 갖는 액정 화합물을 포함해도 되고, 분자 내에 액정성을 발현하는 강직한 부위 (메소겐 골격) 를 2 개 이상 갖는 화합물 (예를 들어, 강직한 2 개의 비페닐 구조, 또는 터페닐 구조가 알킬기로 연결된 바이메소겐 화합물 등) 을 포함해도 된다. 액정 조성물은, 네마틱상을 나타내는 액정 조성물, 스멕틱상을 나타내는 액정 조성물, 또는 콜레스테릭상을 나타내는 액정 조성물이어도 된다.

[0199] 또, 상기 액정 조성물은, 액정 배향성을 향상시키는 관점에서, 첨가물을 추가로 첨가해도 된다. 이와 같은 첨가물은, 하기하는 중합성기를 갖는 화합물 등의 광 중합성 모노머, 광학 활성인 화합물 (예 : 머크사 제조의 S-811 등), 산화 방지제, 자외선 흡수제, 색소, 소포제, 중합 개시제 또는 중합 금지제 등을 들 수 있다.

[0200] 포지티브형 액정으로는, 머크사 제조의 ZLI-2293, ZLI-4792, MLC-2003, MLC-2041, MLC-3019 또는 MLC-7081 등을 들 수 있다.

[0201] 네거티브형 액정으로는, 예를 들어 머크사 제조의 MLC-6608, MLC-6609, MLC-6610, MLC-6882, MLC-6886, MLC-7026, MLC-7026-000, MLC-7026-100, 또는 MLC-7029 등을 들 수 있다.

[0202] 또, PSA 모드에서는, 중합성기를 갖는 화합물을 함유하는 액정으로서, 머크사 제조의 MLC-3023 을 들 수 있다.

[0203] 다음으로, 편광판의 설치를 실시한다. 구체적으로는, 2 장의 기판의 액정층과는 반대측의 면에 1 쌍의 편광판을 첩부한다. 편광판으로는, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨「H 막」이라고 칭해지는 편광 필름을 아세트산셀룰로오스 보호막 사이에 둔 편광판 또는 H 막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

[0204] <u>실시예</u>

[0205] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 이들에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 사용한 화합물의 약호 및 각 물성의 측정 방법은, 이하와 같다.

[0206] (유기 용매)

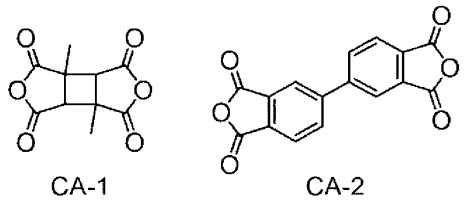
[0207] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0208] BCS : 부틸셀로솔브 (에틸렌글리콜모노부틸에테르)

[0209] (테트라카르복실산 이무수물)

[0210] [화학식 14]

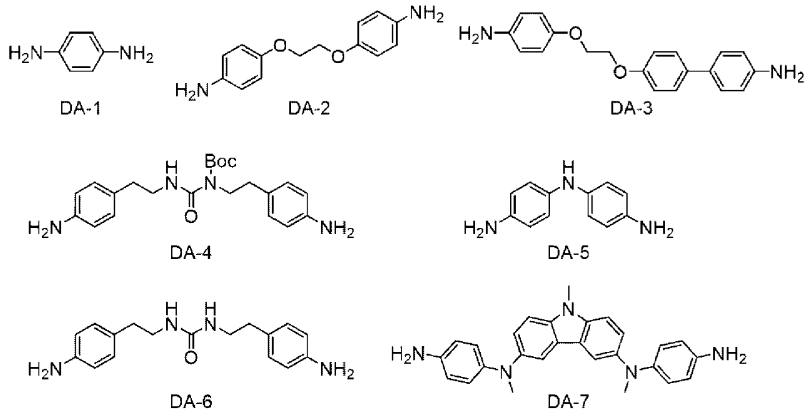
[0211]



[0212] (디아민)

[0213] [화학식 15]

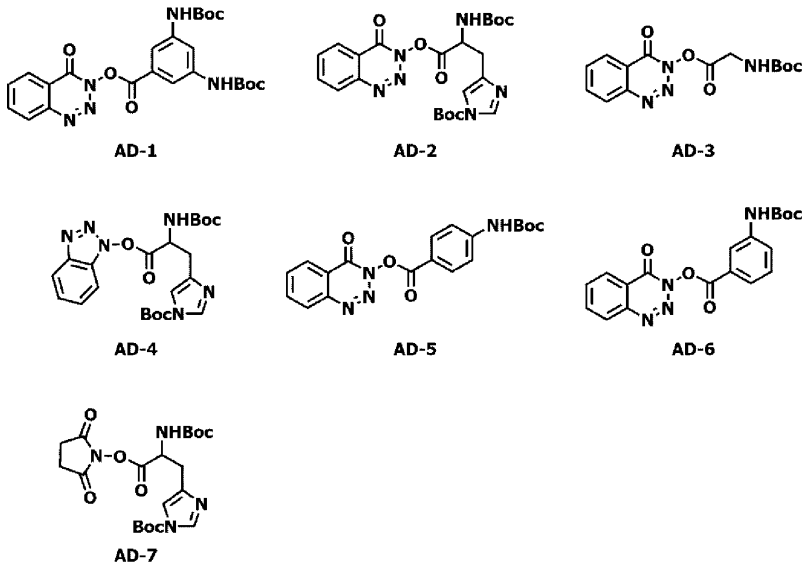
[0214]



[0215] (말단 수식제)

[0216] [화학식 16]

[0217]



[0218] <점도의 측정>

[0219] E 형 점도계 TVE-22H (토키 산업사 제조) 를 사용하여, 샘플량 1.1 mL, 콘 로터 TE-1 (1° 34', R24) 을 사용하여, 온도 25 ℃ 에서 측정하였다.

[0220] [말단 수식제의 합성]

[0221] AD-1 ~ AD-6 은 문헌 등 미공개의 신규 화합물이며, 이하에 합성법을 상세하게 서술한다. 또한, AD-7 은 시판품 (머크사 제조) 을 구입하여 사용하였다.

[0222] 하기 모노머 합성예 1 ~ 6 에 기재된 생성물은 ^{1}H-NMR 분석에 의해 동정하였다 (분석 조건은 하기와 같다).

[0223] 장치 : BRUKER 사 제조 ADVANCE III-500MHz

[0224] 측정 용매 : 중수소화디메틸술폭시드 (DMSO-d_6) 또는 중수소화클로로포름 ($CDCl_3$)

[0225] 기준 물질 : 테트라메틸실란 (TMS) (δ0.0 ppm for ^{1}H)

[0226] 본 발명에 있어서의 약호는 각각 이하의 의미를 나타낸다.

[0227] Boc_2O : 이탄산디-tert-부틸

[0228] THF : 테트라하이드로푸란

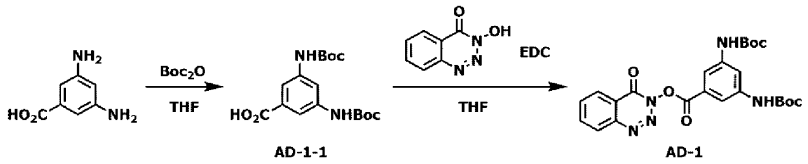
[0229] DMF : N,N-디메틸포름아미드

[0230] EDC : 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드

[0231] BOP 시약 : 벤조트리아졸릴-N-하이드록시트리스(디메틸아미노)포스포늄헥사플루오로인화물염

[0232] <모노머 합성예 1 AD-1 의 합성>

[0233] [화학식 17]

[0234] 

[0235] <AD-1-1 의 합성>

[0236] 플라스크 내에, 3,5-디아미노벤조산 (6.08 g, 40 mmol) 과 THF (50 g) 를 첨가하여 용해시킨 후, Boc_2O (21.8 g, 100 mmol) 를 THF (10 g) 로 용해시킨 용액을 상기 플라스크 내에 첨가하여, 60 ℃ 에서 15 시간 교반하여, 반응시켰다. 반응 종료 후, 아세트산에틸 (60 g) 및 순수 (60 g) 를 첨가하여 분액 조작을 실시하고, 유기층을 순수로 2 회 세정하였다. 얻어진 유기층을 농축시키고, 40 ℃ 에서 진공 건조시킴으로써, AD-1-1 을 얻었다 (수량 : 12.7 g, 36 mmol, 백색 고체, 수율 : 90 %).

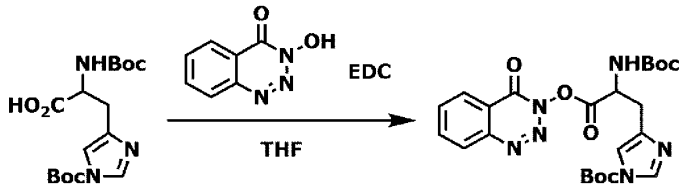
[0237] <AD-1 의 합성>

[0238] 플라스크 내에, AD-1-1 (1.75 g, 4.96 mmol) 과 THF (12.3 g) 를 첨가하여 용해시키고, EDC (1.16 g, 7.44 mmol) 를 첨가하여, 실온 (25 ℃) 에서 30 분 교반하였다. 그 후, 3,4-디하이드로-3-하이드록시-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진 (0.816 g, 5.00 mmol) 을 THF (5.3 g) 로 용해시킨 용액을 첨가하여, 실온 (25 ℃) 에서 15 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 아세트산에틸 (18 g) 및 순수 (18 g) 를 첨가하여 분액 조작을 실시하고, 유기층을 순수로 2 회 세정하였다. 얻어진 유기층을 농축시키고, 40 ℃ 에서 진공 건조시킴으로써, AD-1 을 얻었다 (수량 : 1.80 g, 3.62 mmol, 다갈색 고체, 수율 : 73 %). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 AD-1 인 것을 확인하였다.

[0239] ^{1}H－NMR（500MHz） in DMSO－d_6：δ（ppm）＝9.78（s、2H）、8.39－8.37（m、2H）、8.25－8.18（m、1H）、8.08－8.04（m、4H）、1.49（s、18H）
.

[0240] <모노머 합성예 2 AD-2 의 합성>

[0241] [화학식 18]



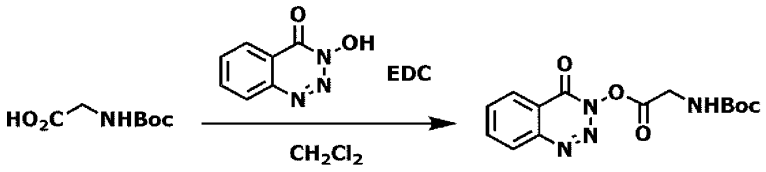
[0242] AD-2

[0243] 플라스크 내에, N,N'-디(tert-부톡시카르보닐)-L-히스티딘 (1.86 g, 5.23 mmol) 과 THF (18.6 g) 를 첨가하여 용해시키고, EDC (0.812 g, 5.23 mmol) 를 첨가하여 실온 (25 ℃) 에서 30 분 교반하였다. 그 후, 3,4-디하이드로-3-하이드록시-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진 (0.853 g, 5.23 mmol) 을 THF (3.7 g) 로 용해시킨 용액을 상기 플라스크 내에 적하하고, 실온 (25 ℃) 에서 12 시간 교반하여, 반응시켰다. 반응액에 아세트산에틸 (37 g) 과 순수 (37 g) 를 첨가하여 분액 조작을 실시하고, 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정하여, 얻어진 유기층을 농축시켜 AD-2 의 조체 (粗體) 를 얻었다. 조체를 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (용리액 ; 아세트산에틸/헵탄 = 1/1 (용량비)) 로 정제함으로써, AD-2 를 얻었다 (수량 : 1.10 g, 2.20 mmol, 황갈색 고체, 수율 : 42 %). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 AD-2 인 것을 확인하였다.

[0244] ^{1}H－NMR（500MHz） in DMSO－d_6：δ（ppm）＝8.35－8.32（m，2H），8.22－8.18（m，2H）、8.05－8.02（m、1H）、7.74－7.72（m、1H）、7.43－7.38（m、1H）、4.84－4.79（m、1H）、3.32－3.07（m、2H）、1.58－1.42（m、18H）.

[0245] <모노머 합성예 3 AD-3 의 합성>

[0246] [화학식 19]



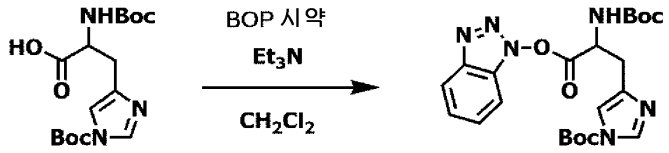
[0247] AD-3

[0248] 플라스크 내에, N-(tert-부톡시카르보닐)글리신 (3.50 g, 20.0 mmol) 과 디클로로메탄 (35 g) 을 첨가하여 용해시키고, EDC (3.26 g, 21.0 mmol) 를 첨가하여 실온 (25 ℃) 에서 30 분 교반하였다. 그 후, 3,4-디하이드로-3-하이드록시-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진 (3.59 g, 22.0 mmol) 을 첨가하여, 실온 (25 ℃) 에서 18 시간 교반하여, 반응시켰다. 반응 종료 후, 디클로로메탄 (35 g) 및 순수 (35 g) 를 첨가하여 분액 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정하고, 유기층을 농축시켜 AD-3 의 조체를 얻었다. 조체에 헵탄 및 아세트산에틸을 첨가하여 50 ℃ 에서 가열 용해시킨 후, 실온까지 냉각시켜 결정을 석출시켰다. 결정을 여과 분리하고, 40 ℃ 에서 진공 건조시킴으로써, AD-3 을 얻었다 (수량 : 1.41 g, 4.40 mmol, 백색 고체, 수율 : 22 %). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 AD-3 인 것을 확인하였다.

[0249] ^{1}H－NMR（500MHz） in DMSO－d_6：δ（ppm）＝8.35－8.33（m，2H），8.22－8.20（m，1H）、8.05－8.04（m、1H）、7.60（s、1H）、4.30－4.22（m、2H）1.41（s、9H）.

[0250] <모노머 합성예 4 AD-4 의 합성>

[0251] [화학식 20]

[0252] 

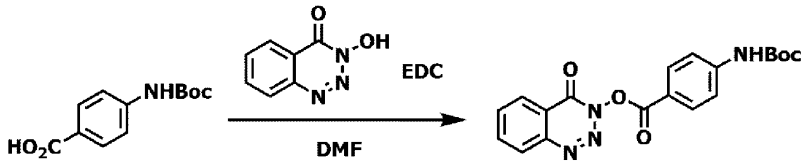
AD-4

[0253] 플라스크 내에, N,N'-디-tert-부톡시카르보닐-히스티딘 (17.7 g, 49.8 mmol), 트리에틸아민 (6.28 g, 62.1 mmol) 및 디클로로메탄 (247 g) 을 첨가하여, 얻어진 용액을 2 ℃ 로 냉각시켰다. 추가로, BOP 시약 (22.1 g, 50.0 mmol) 을 상기 플라스크 내에 첨가하여, 10 ℃ 에서 1 시간 교반하여, 반응시켰다. 반응 후, 석출된 결정을 여과 분리하고, 2-프로판올 (70.0 g) 로 2 회, 아세토니트릴 (70.0 g) 로 2 회 고체를 세정하여, 얻어진 습품을 40 ℃ 에서 진공 건조시킴으로써 AD-4 를 얻었다 (수량 : 8.31 g, 17.6 mmol, 성상 : 백색 고체, 수율 : 35 %). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 AD-4 인 것을 확인하였다.

[0254] ^{1}H－NMR（500MHz） in $CDCl_3$：δ（ppm）＝8.09（d，1H，J＝1.0Hz），8.03（d，1H，J＝8.4Hz），7.61（d，1H，J＝8.3Hz），7.52（t，1H，J＝7.2Hz），7.41（t，1H，J＝8.0Hz），7.38（s，1H），6.18（d，1H，J＝7.0Hz），4.99（q，1H，J＝6.7Hz），3.39－3.25（m，2H），1.63（s，9H），1.48（s，9H）.

[0255] <모노머 합성예 5 AD-5 의 합성>

[0256] [화학식 21]

[0257] 

AD-5

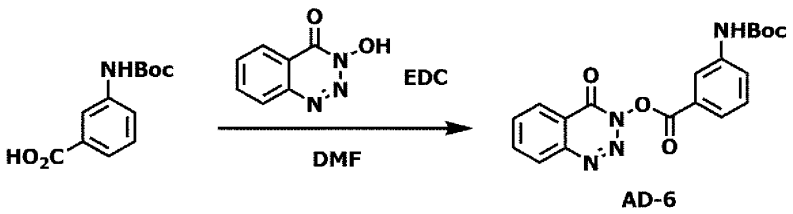
[0258] 플라스크 내에서, 4-(tert-부톡시카르보닐아미노)벤조산 (5.12 g, 21.6 mmol) 을 DMF (51 g) 에 용해시키고, 3,4-디하이드로-3-하이드록시-4-옥소-1,2,3-벤조트리아진 (3.88 g, 23.8 mmol) 을 첨가하여 실온 (25 ℃) 에서 30 분 교반하였다. 그 후, 반응액에 EDC (3.52 g, 22.7 mmol) 를 첨가하여, 실온 (25 ℃) 에서 18 시간 교반하여, 반응시켰다. 반응 종료 후, 순수 (150 g) 및 톨루엔 (100 g) 을 첨가하여, 분액 조작을 실시하였다. 얻어진 유기층을 포화 탄산수소나트륨 수용액으로 세정한 결과, 유기층에서 백색 고체가 석출되어 왔기 때문에, 여과 분리하고, 40 ℃ 에서 진공 건조시킴으로써 AD-5 를 얻었다 (수량 : 7.10 g, 18.6 mmol, 수율 : 86 %). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 AD-5 인 것을 확인하였다.

^{1}H－NMR（500MHz） in DMSO－d_6：δ（ppm）＝10.01（s，1H），8.39－8.36（m，2H）、8.24－8.22（m、1H）、8.16－8.14（m、2H）、8.06－8.04（m、1H）、7.85－7.78（m、2H）、1.50（s、9H）.

[0259]

[0260] <모노머 합성예 6 AD-6 의 합성>

[0261] [화학식 22]



[0262]

[0263] 4-(tert-부톡시카르보닐아미노)벤조산 대신에 3-(tert-부톡시카르보닐아미노)벤조산을 사용한 것 이외에는 모노머 합성예 5 와 동일하게 실시함으로써, AD-6 을 얻었다 (수량 : 4.70 g, 12.3 mmol, 수율 : 93 %). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 AD-6 인 것을 확인하였다.

^{1}H－NMR（500MHz） in DMSO－d_6：δ（ppm）＝9.82（s，1H），8.50（s，1H）、8.40－8.37（m、2H）、8.25－8.22（m、1H）、8.08－8.05（m、1H）、7.85－7.82（m、2H）、7.62－7.59（m、1H）、1.50（s、9H）.

[0264]

[0265] [중합체의 합성]

[0266] <합성예 1>

[0267] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 4 구 플라스크에, DA-1 (1.08 g, 9.99 mmol), DA-2 (3.66 g, 15.0 mmol), DA-3 (4.81 g, 15.0 mmol), DA-4 (3.98 g, 9.99 mmol) 및 NMP (132.0 g) 를 첨가하여, 질소를 이송하면서 실온에서 1 시간 교반하였다. 그 후, CA-1 (10.6 g, 47.2 mmol) 및 NMP (44.4 g) 를 첨가하여, 40 ℃ 에서 12 시간 교반함으로써, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아믹산 (PAA-0) 의 용액 (점도 : 440 mPa·s) 을 얻었다.

[0268] <합성예 2>

[0269] 교반자가 든 50 mL 삼각 플라스크에, 폴리아믹산 PAA-0 의 용액 (40.0 g) 을 칭량하여 넣고, 말단 수식제인 AD-1 (1.00 g, 1.094 mmol) 을 첨가하여, 40 ℃ 에서 12 시간 교반함으로써, 말단 수식된 폴리아믹산 (PAA-1) 의 용액을 얻었다.

[0270] <합성예 3 ~ 8>

[0271] 말단 수식제로서 AD-1 대신에 AD-2 ~ AD-7 을 각각 1.094 mmol 첨가한 것을 제외하면 합성예 2 와 동일한 순서로, 말단 수식된 폴리아믹산 (PAA-2) ~ (PAA-7) 의 용액을 얻었다.

[0272] <합성예 9>

[0273] 교반 장치가 부착된 및 질소 도입관이 부착된 50 mL 4 구 플라스크에, DA-5 (1.59 g, 7.98 mmol), DA-6 (0.790 g, 2.65 mmol), DA-7 (1.12 g, 2.66 mmol) 및 NMP (47.8 g) 를 첨가하여, 질소를 이송하면서 실온에서 1 시간 교반하였다. 그 후, CA-2 (3.73 g, 12.7 mmol) 및 NMP (5.30 g) 를 첨가하여, 70 ℃ 에서 12 시간 교반함으로써, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아믹산 (PAA-B1) 의 용액 (점도 : 390 mPa·s) 을 얻었다.

[0274] [시료 용액의 조제]

[0275] <비교예 1>

[0276] 교반자를 넣은 50 mL 의 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 (PAA-0) 의 용액 (1.50 g) 을 칭량하여 넣고, 합성예 9 에서 얻어진 폴리아믹산 (PAA-B1) 의 용액 (3.50 g) 을 첨가하였다. 추가로 NMP (2.00 g) 및 BCS (3.00 g) 를 첨가하여, 마그네틱 스터러로 밤새 교반하여 액정 배향제 (AL-C1) 을 얻었다.

[0277] <실시예 1 ~ 7>

[0278] 폴리아믹산 (PAA-0) 대신에 (PAA-1) ~ (PAA-7) 을 각각 1.50 g 사용한 것을 제외하면 비교예 1 과 동일한 순서로, 액정 배향제 (AL-1) ~ (AL-7) 을 얻었다.

[0279] 상기에서 조제한 시료 용액에 대해 하기 표 1 에 정리한다.

표 1

[0280]

	액정 배향제	폴리아믹산 1	말단 수식제		폴리아믹산 2
			종류	첨가량 (mmol)	
비교예 1	AL-C1	PAA-0	없음	-	PAA-B1
실시예 1	AL-1	PAA-1	AD-1	1.094	
실시예 2	AL-2	PAA-2	AD-2	1.094	
실시예 3	AL-3	PAA-3	AD-3	1.094	
실시예 4	AL-4	PAA-4	AD-4	1.094	
실시예 5	AL-5	PAA-5	AD-5	1.094	
실시예 6	AL-6	PAA-6	AD-6	1.094	
실시예 7	AL-7	PAA-7	AD-7	1.094	

[0281] [액정 셀의 제조]

[0282] FFS 모드 액정 표시 소자의 구성을 구비한 액정 셀을 제조하였다.

[0283] 먼저, 전극이 형성된 기판을 준비하였다. 기판은, 35 ㎜ × 40 ㎜ 의 장방형이고, 두께가 0.7 ㎜ 인 유리 기판을 사용하였다. 기판 상에는 제 1 층째로서 대향 전극을 구성하는, 솔리드상의 패턴을 구비한 ITO 전극 (두께 : 50 ㎚ 전극폭 : 세로 20 ㎜ 가로 10 ㎜) 이 형성되고, 제 1 층째의 대향 전극 위에는 제 2 층째로서, CVD (화학 증착) 법에 의해 성막된 SiN (질화규소) 막이 형성되어 있었다. 제 2 층째의 SiN 막은, 층간 절연막으로서 기능하는 막 두께가 300 ㎚ 인 것을 사용하였다. 제 2 층째의 SiN 막 위에는, 제 3 층째로서 ITO 막을 패터닝하여 형성된 빗살상의 화소 전극이 배치되고, 제 1 화소 및 제 2 화소의 2 개의 화소가 형성되어 있고, 각 화소의 사이즈는, 세로 10 ㎜ 이고 가로 약 5 ㎜ 였다. 이 때, 제 1 층째의 대향 전극과 제 3 층째의 화소 전극은, 제 2 층째의 SiN 막의 작용에 의해 전기적으로 절연되어 있었다.

[0284] 제 3 층째의 화소 전극은, 중앙 부분이 내각 160° 로 굴곡된 폭 3 ㎛ 의 전극 요소가 6 ㎛ 의 간격을 두고 평행이 되도록 복수 배열된 빗살 형상을 갖고 있고, 1 개의 화소는, 복수의 전극 요소의 굴곡부를 연결하는 선을 경계로 각각 제 1 영역과 제 2 영역을 갖고 있었다.

[0285] 다음으로, 상기 비교예 1 및 실시예 1 ~ 7 에서 얻어진 액정 배향제 AL-C1 및 AL-1 ~ AL-7 을 각각 공경 1.0 ㎛ 의 필터로 여과시킨 후, 상기에서 준비한 전극이 형성된 기판 (제 1 유리 기판) 의 표면, 및 이면에 ITO 막이 성막되어 있는 높이 4 ㎛ 의 기둥상 스페이서를 갖는 유리 기판 (제 2 유리 기판) 의 표면에 스핀 코트법으로 도포하였다. 이어서, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 2 분간 건조시킨 후, 230 ℃ 의 IR 형 오븐에서 30 분간 소성을 실시하여, 두께 100 ㎚ 의 도막을 형성시켰다. 이 도막면에 편광판을 개재하여 소광비 26 : 1 의 직선 편광된 파장 254 ㎚ 의 자외선을 500 mJ/㎠ 조사하여 배향 처리를 실시하고, 추가로 230 ℃ 의 IR 형 오븐에서 30 분간 소성을 실시하여, 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 또한, 상기 전극이 형성된 기판에 형성하는 액정 배향막은, 화소 굴곡부의 내각을 등분하는 방향과 액정의 배향 방향이 직교하도록 배향 처리하고, 제 2 유리 기판에 형성하는 액정 배향막은, 액정 셀을 제조했을 때에 제 1 유리 기판 상의 액정의 배향 방향과 제 2 유리 기판 상의 액정의 배향 방향이 일치하도록 배향 처리하였다. 상기 2 장의 기판을 1 세트로 하여, 액정 주입구를 남겨 주위에 시일제 (미츠이 화학사 제조 XN-1500T) 를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을, 액정 배향막면이 마주보는 배향 방향이 0° 가 되도록 하여 붙였다. 그 후, 시일제를 150 ℃ 에서 60 분간의

가열 처리를 실시하여, 경화시켜 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정 MLC-3019 (머크사 제조) 를 주입하고, 주입구를 봉지하여, FFS 구동 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 ℃ 에서 1 시간 가열하고, 하룻밤 방치하고 나서 평가에 사용하였다.

[0286] [콘트라스트의 면 내 균일성의 평가]

[0287] AXOMETRICS 사 제조의 AxoStep 고정밀도 뮐러 행렬 이미징 폴라리미터를 사용하여 액정 셀의 트위스트 각도의 편차의 평가를 실시하였다. 상기에서 제조한 액정 셀을 측정 스테이지에 설치하고, 전압 무인가의 상태에서, 화소면 내의 Circular Retardance 의 분포를 측정하여 표준 편차 σ 의 3 배인 3σ 를 산출하였다. 면 내 균일성은, 이 3σ 의 값이 작을수록 양호하다고 할 수 있다. 평가 기준으로서, 상기 3σ 값이, 각각, 1.50 이하인 경우를「◎」, 1.50 보다 크고 2.00 이하인 경우를「○」, 2.00 보다 큰 경우를「×」로 하였다.

[0288] 비교예 1 및 실시예 1 ~ 7 에 있어서의, 콘트라스트의 면 내 균일성의 평가 결과를 하기 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0289]

	액정 배향제	말단 수식제종	콘트라스트 면 내 균일성	
			3σ값(°)	평가
비교예1	AL-C1	없음	2.10	×
실시예1	AL-1	AD-1	1.69	○
실시예2	AL-2	AD-2	1.45	◎
실시예3	AL-3	AD-3	1.62	○
실시예4	AL-4	AD-4	1.43	◎
실시예5	AL-5	AD-5	1.78	○
실시예6	AL-6	AD-6	1.62	○
실시예7	AL-7	AD-7	1.79	○

[0290] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 말단 수식제 AD-1 ~ AD-7 로 말단 수식한 폴리아믹산을 함유하는 실시예 1 ~ 7 의 액정 배향제 AL-1 ~ AL-7 을 사용하여 얻어지는 액정 배향막은, 말단 수식한 폴리아믹산을 함유하고 있지 않은 비교예 1 의 액정 배향제 AL-C1 을 사용하여 얻어지는 액정 배향막에 비해, 콘트라스트의 면 내 균일성이 양호하였다.

산업상 이용가능성

[0292] 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막은, IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자로 대표되는, 여러 가지 액정 표시 소자에 바람직하게 사용할 수 있다. 그리고, 이들 표시 소자는, 표시를 목적으로 하는 액정 디스플레이에 한정되지 않고, 나아가서는, 광의 투과와 차단을 제어하는 조광창이나 광 셔터 등에 있어서도 유용하다.

[0293] 또한, 2021년 10월 18일에 출원된 일본 특허출원 2021-170564호의 명세서, 특허 청구의 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.