



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0113010
(43) 공개일자 2019년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/56 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 19/56 (2013.01)
C08G 73/0627 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0035109
(22) 출원일자 2018년03월27일
심사청구일자 2019년06월05일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
민성준
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
권순호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막

(57) 요약

본 발명은 전구체 화합물인 디아민 종류에 따라 구분되는 3종의 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체; 및 말단의 이소시아네이트기가 블록킹된 이소시아네이트 가교제가 포함된 액정 배향제 조성물에 관한 것이다.

- (52) CPC특허분류
C08K 5/0025 (2013.01)
C08K 5/20 (2013.01)
G02F 1/133723 (2013.01)

조정호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

- (72) 발명자

윤준영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

윤형석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

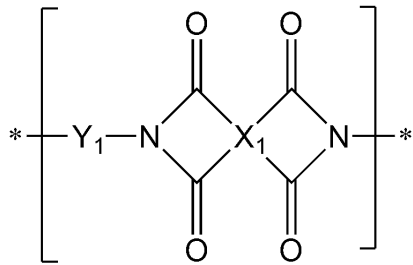
하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체;

하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체;

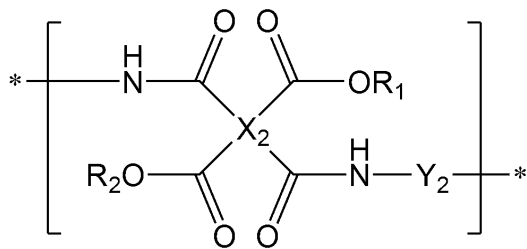
하기 화학식 7로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 8로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 9로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제3 액정 배향제용 중합체; 및

하기 화학식 14로 표시되는 가교제 화합물을 포함하는, 액정 배향제 조성물:

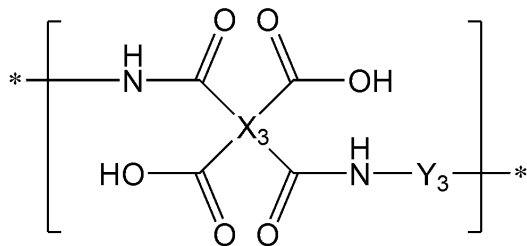
[화학식 1]



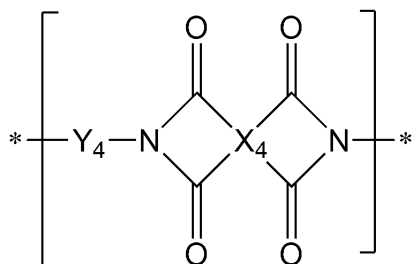
[화학식 2]



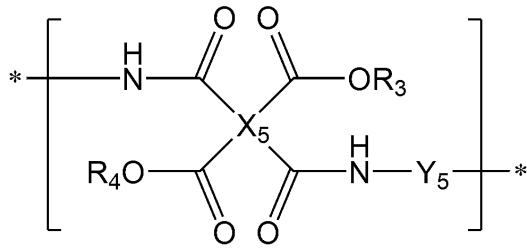
[화학식 3]



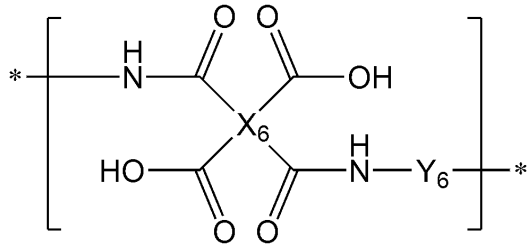
[화학식 4]



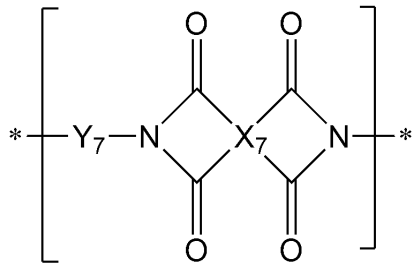
[화학식 5]



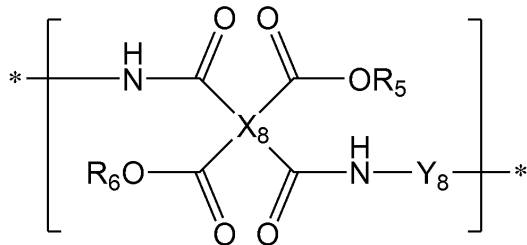
[화학식 6]



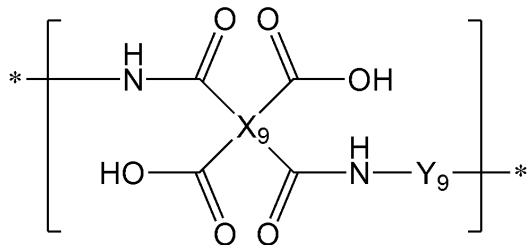
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



상기 화학식 1 내지 9에서,

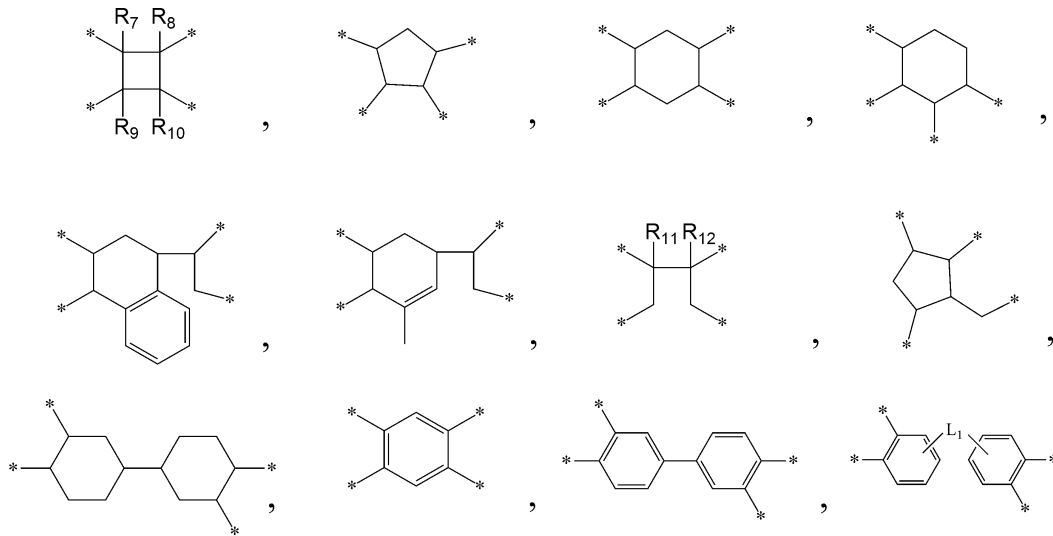
R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며,

R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며,

R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며,

X₁ 내지 X₉는 각각 독립적으로 하기 화학식10으로 표시되는 4가의 유기기이며,

[화학식 10]



상기 화학식 10에서,

R₇ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

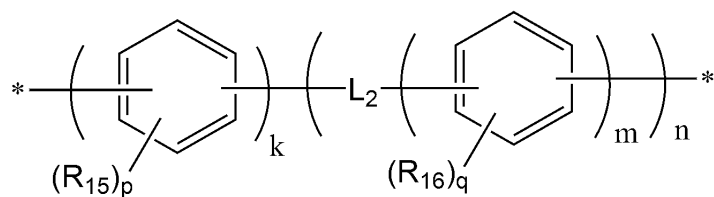
L₁는 단일결합, -O-, -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR₁₃R₁₄-, -(CH₂)₂-, -O(CH₂)₂O-, -COO(CH₂)₂OCO-, -CONH-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

상기에서 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 플루오로알킬기이고,

z는 1 내지 10의 정수이며,

Y₇ 내지 Y₉는 각각 독립적으로 하기 화학식 11로 표시되는 2가의 유기기이고,

[화학식 11]



상기 화학식 11에서,

R₁₅ 및 R₁₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 니트릴, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알케닐, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알콕시이고,

p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

L₂은 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_y-, -O(CH₂)_yO-, -O(CH₂)_y-, -NH-, -NH(CH₂)_y-NH-, -NH(CH₂)_yO-, -OCH₂-C(CH₃)₂-CH₂O-, -COO-(CH₂)_y-OCO-, 또는 -OCO-(CH₂)_y-COO-이며,

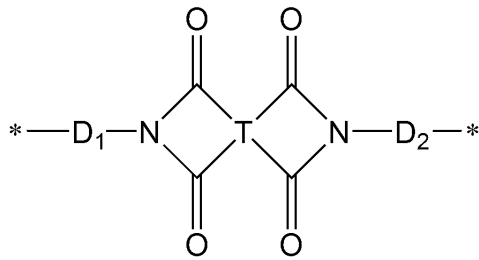
y는 1 내지 10의 정수이고,

k 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

n은 0 내지 3의 정수이고,

Y₁ 내지 Y₃은 각각 독립적으로 하기 화학식 12로 표시되는 2가의 유기기이고,

[화학식12]



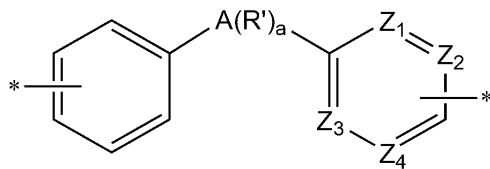
상기 화학식 12에서,

T는 상기 화학식 10으로 표시되는 4가의 유기기이고,

D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이며,

Y₄ 내지 Y₆은 각각 독립적으로 하기 화학식 13으로 표시되는 2가의 유기기이고,

[화학식 13]



상기 화학식 13에서,

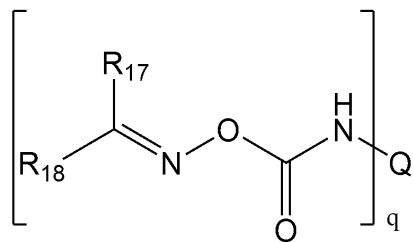
A은 15족 원소이고,

R'은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이며,

a는 1 내지 3의 정수이고,

Z₁ 내지 Z₄ 중 적어도 하나는 질소이고, 나머지는 탄소이고,

[화학식14]



상기 화학식14에서,

Q는 1가 내지 5가의 작용기이며,

q은 1 내지 5의 정수이고,

R₁₇ 및 R₁₈는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

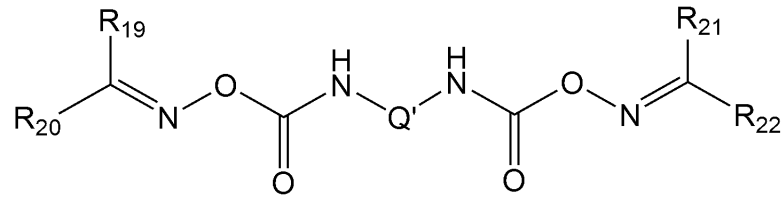
상기 화학식14에서, Q는 2가의 작용기이며, q은 2의 정수인, 액정 배향제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물은 하기 화학식 15로 표시되는 화합물을 포함하는, 액정 배향제 조성물:

[화학식 15]



상기 화학식15에서,

Q'는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 7 내지 40의 알킬렌비스아릴렌기 중 하나이며,

R₁₉ 내지 R₂₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물의 함량은 액정 배향제 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 20 중량%인, 액정 배향제 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 13에서, Z₁ 내지 Z₄ 중 하나가 질소이고, 나머지는 탄소인, 액정 배향제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 13에서, Z₁ 및 Z₃ 중 하나가 질소이고 나머지는 탄소이며, Z₂ 및 Z₄ 는 탄소인, 액정 배향제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

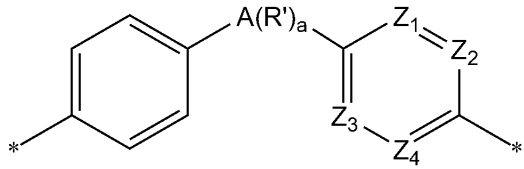
상기 화학식 13에서, A는 질소이고, R 은 수소이며, a는 1 인, 액정 배향제 조성물.

청구항 8

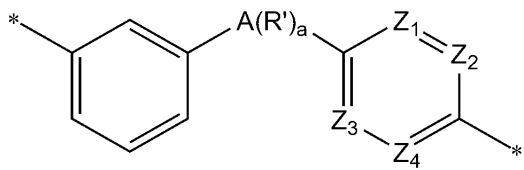
제1항에 있어서,

상기 화학식 13는 하기 화학식 13-1, 화학식 13-2 및 화학식 13-3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는, 액정 배향제 조성물:

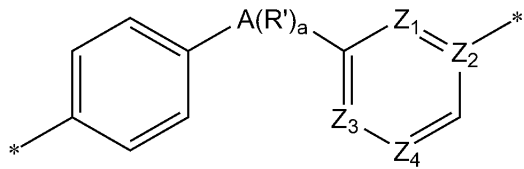
[화학식 13-1]



[화학식 13-2]



[화학식 13-3]



상기 화학식 13-1 내지 13-3에서,

A, Z₁ 내지 Z₄, R', a는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 액정 배향제용 중합체 100 중량부에 대하여, 제2 액정 배향제용 중합체 함량이 10 중량부 내지 1000 중량부인, 액정 배향제 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제1 액정 배향제용 중합체 100 중량부에 대하여, 제3 액정 배향제용 중합체 함량이 10 중량부 내지 1000 중량부인, 액정 배향제 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계;

상기 도막을 건조하는 단계;

상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계; 및

상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계를 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

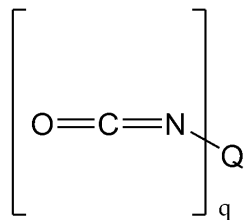
상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계는 180 °C 내지 300 °C의 온도로 진행시키는, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계에서, 액정 배향제 조성물에 하기 화학식16으로 표시되는 가교제 화합물이 포함되는, 액정 배향막의 제조 방법:

[화학식16]



상기 화학식16에서,

Q는 1가 내지 5가의 작용기이며,

q은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 14

제1항의 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함하는, 액정 배향막.

청구항 15

제14항의 액정 배향막을 포함하는 액정 표시소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성과 동시에 향상된 막강도를 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막 및 액정 표시소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시소자에 있어서, 액정 배향막은 액정을 일정한 방향으로 배향시키는 역할을 담당하고 있다. 구체적으로, 액정 배향막은 액정 분자의 배열에 방향자(director) 역할을 하여 전기장(electric field)에 의해 액정이 움직여서 화상을 형성할 때, 적당한 방향을 잡도록 해준다. 액정 표시소자에서 균일한 휘도(brightness)와 높은 명암비(contrast ratio)를 얻기 위해서는 액정을 균일하게 배향하는 것이 필수적이다.

[0003] 종래 액정을 배향시키는 방법 중 하나로, 유리 등의 기판에 폴리이미드와 같은 고분자 막을 도포하고, 이 표면

을 나일론이나 폴리에스테르 같은 섬유를 이용해 일정한 방향으로 문지르는 러빙(rubbing) 방법이 이용되었다. 그러나 러빙 방법은 섬유질과 고분자막이 마찰될 때 미세한 먼지나 정전기(electrical discharge: ESD)가 발생할 수 있어, 액정 패널 제조 시 심각한 문제점을 야기시킬 수 있다.

[0004] 상기 러빙 방법의 문제점을 해결하기 위하여, 최근에는 마찰이 아닌 광 조사에 의해 고분자 막에 이방성(비등방성, anisotropy)을 유도하고, 이를 이용하여 액정을 배열하는 광 배향법이 연구되고 있다.

[0005] 상기 광배향법에 사용될 수 있는 재료로는 다양한 재료가 소개되어 있으며, 그 중에서도 액정 배향막의 양호한 제반 성능을 위해 폴리이미드가 주로 사용되고 있다. 그러나, 폴리이미드는 용매 용해성이 떨어져 용액 상태로 코팅하여 배향막을 형성시키는 제조 공정 상에 바로 적용하기에는 어려움이 있다.

[0006] 따라서, 용해성이 우수한 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르와 같은 전구체 형태로 코팅을 한 후 200 °C 내지 230 °C의 온도에서 열처리 공정을 거쳐 폴리이미드를 형성시키고 여기에 광조사를 실행하여 배향처리를 하게 된다.

[0007] 그러나, 최근에 액정 표시소자의 요구성능이 향상되고 저전력 디스플레이가 요구됨에 따라 액정 표시소자에서 고품위의 구동특성을 구현하기 위해 높은 수준의 전기적 특성을 만족하는 배향막의 개발이 중요시되고 있다.

[0008] 이에, 액정배향막으로서의 배향안정성을 달성하면서도, 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성과 동시에 향상된 막강도를 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물에 관한 것이다.

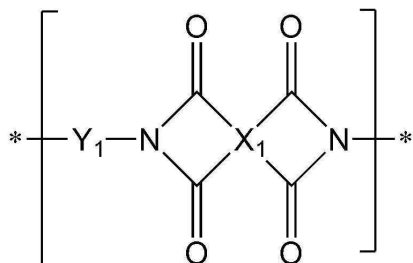
[0010] 또한, 본 발명은 상기의 액정 배향제 조성물을 이용한 액정 배향막의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되는 액정 배향막 및 이를 포함하는 액정 표시소자를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

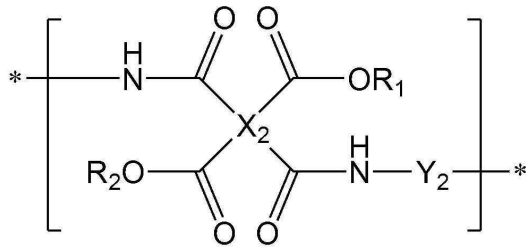
[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 명세서에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체; 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체; 하기 화학식 7로 표시되는 반복 단위, 하기 화학식 8로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 9로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제3 액정 배향제용 중합체; 및 하기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물을 포함하는 액정 배향제 조성물을 제공한다.

[0013] [화학식 1]



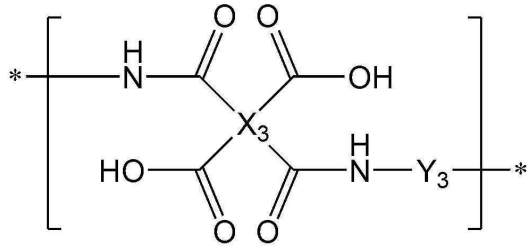
[0014]

[0015] [화학식 2]



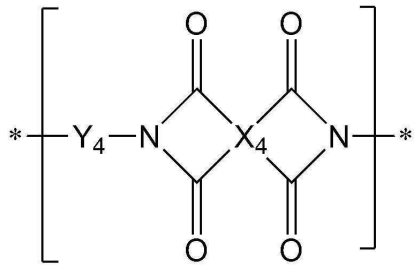
[0016]

[0017] [화학식 3]



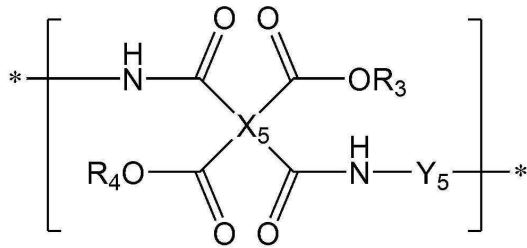
[0018]

[0019] [화학식 4]



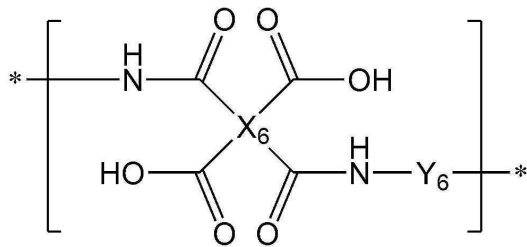
[0020]

[0021] [화학식 5]



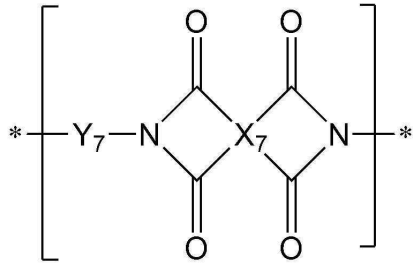
[0022]

[0023] [화학식 6]



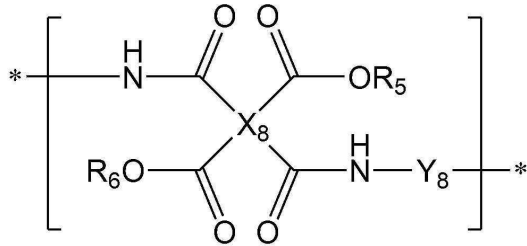
[0024]

[0025] [화학식 7]



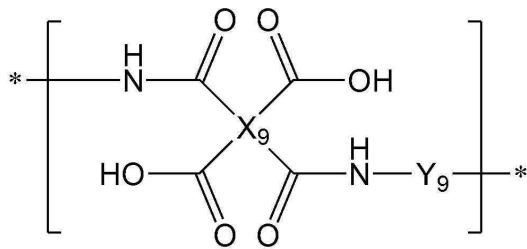
[0026]

[0027] [화학식 8]



[0028]

[0029] [화학식 9]

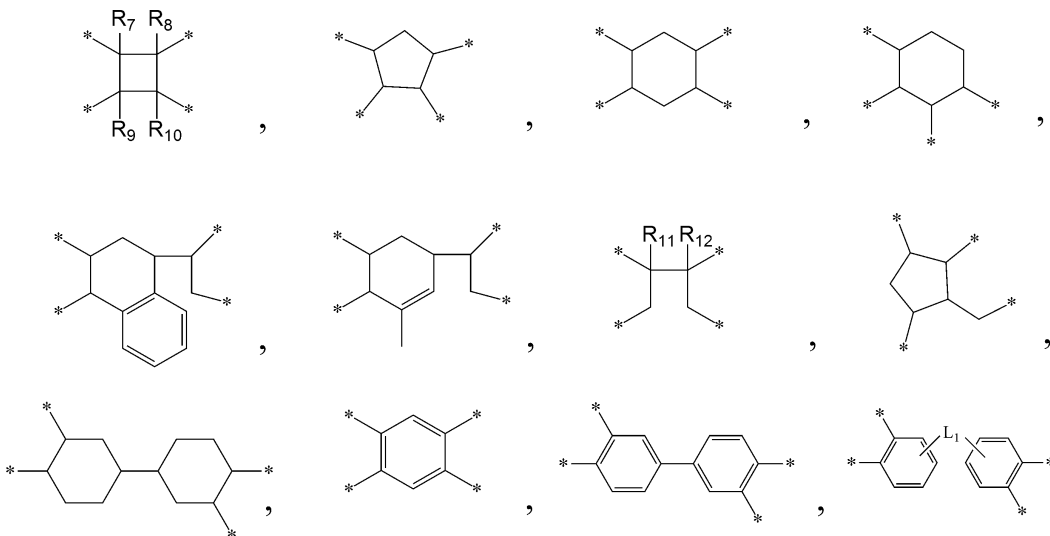


[0030]

[0031] 상기 화학식 1 내지 9에서, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며, R₃ 및 R₄ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이며,

[0032] X₁ 내지 X₉는 각각 독립적으로 하기 화학식10으로 표시되는 4가의 유기기이며,

[0033] [화학식 10]



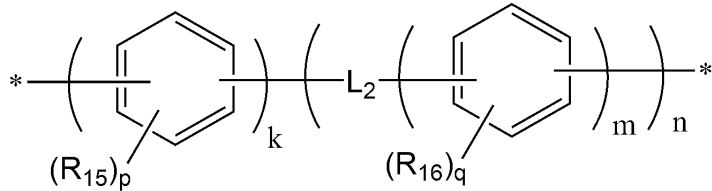
[0034]

[0035] 상기 화학식 10에서, R₇ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, L₁는 단일결합,

-O-, -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR₁₃R₁₄-, -(CH₂)_z-, -O(CH₂)_zO-, -COO(CH₂)_zOCO-, -CONH-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기에서 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 플루오로알킬기이고, z는 1 내지 10의 정수이며,

[0036] Y₇ 내지 Y₉는 각각 독립적으로 하기 화학식 11로 표시되는 2가의 유기기이고,

[0037] [화학식 11]

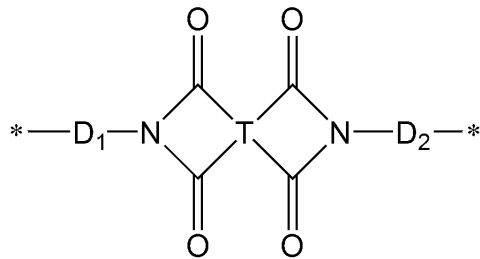


[0038]

[0039] 상기 화학식 11에서, R₁₅ 및 R₁₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 나이트릴, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알케닐, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알콕시이고, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, L₂은 단일결합, -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -CONH-, -COO-, -(CH₂)_y-, -O(CH₂)_yO-, -O(CH₂)_y-, -NH-, -NH(CH₂)_y-NH-, -NH(CH₂)_yO-, -OCH₂-C(CH₃)₂-CH₂O-, -COO-(CH₂)_y-OCO-, 또는 -OCO-(CH₂)_y-COO-이며, y는 1 내지 10의 정수이고, k 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, n은 0 내지 3의 정수이고,

[0040] Y₁ 내지 Y₃은 각각 독립적으로 하기 화학식 12로 표시되는 2가의 유기기이고,

[0041] [화학식 12]

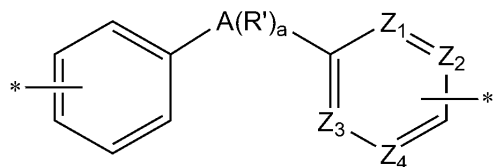


[0042]

[0043] 상기 화학식 12에서, T는 상기 화학식 10으로 표시되는 4가의 유기기이고, D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기이며,

[0044] Y₄ 내지 Y₆은 각각 독립적으로 하기 화학식 13으로 표시되는 2가의 유기기이고,

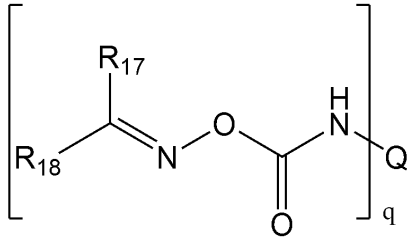
[0045] [화학식 13]



[0046]

[0047] 상기 화학식 13에서, A는 15족 원소이고, R'은 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이며, a는 1 내지 3의 정수이고, Z₁ 내지 Z₄ 중 적어도 하나는 질소이고, 나머지는 탄소이고,

[0048] [화학식14]



[0049]

[0050] 상기 화학식14에서, Q는 1가 내지 5가의 작용기이며, q은 1 내지 5의 정수이고, R₁₇ 및 R₁₈는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[0051] 본 명세서에서는 또한, 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계; 상기 도막을 건조하는 단계; 상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계; 및 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계를 포함하는 액정 배향막의 제조 방법이 제공된다.

[0052] 본 명세서에서는 또한, 액정 배향막의 제조 방법에 따라 제조된, 액정 배향막과 이를 포함하는 액정 표시소자가 제공된다.

[0053] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0055] **I. 액정 배향제 조성물**

[0056] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체; 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체; 상기 화학식 7로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 8로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 9로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제3 액정 배향제용 중합체; 및 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물을 포함하는 액정 배향제 조성물이 제공될 수 있다.

[0057] 본 발명자들은 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물과 같이, 이미드 구조를 포함한 디아민으로부터 유래된 폴리이미드 전구체인 제1 액정 배향제용 중합체, 비대칭 피리딘 구조의 디아민으로부터 유래된 폴리이미드 전구체인 제2 액정 배향제용 중합체, 일반적인 디아민으로부터 유래된 폴리이미드 전구체인 제3 액정 배향제용 중합체와 함께 첨가되는 가교제 화합물이 상기 화학식14과 같은 구조를 가질 경우, 액정배향제 조성물로부터 얻어진 액정배향막이 설치된 액정셀에서 높은 전압보전율을 가지며, DC charging 속도가 빨라 배향막내 잔류하는 DC의 함량이 낮은 등의 향상된 전기적 특성을 구현하면서 동시에 높은 막강도를 가질 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.

[0058] 특히, 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물은, 종래 가교제로서 널리 사용되는 이소시아네이트 가교제에서 말단 구조를 변형시킨 화합물로서, 구체적으로 이소시아네이트(-NCO) 작용기 말단에 열탈착 가능한 보호기(protecting group)를 결합시켜 액정배향제 조성물 및 이의 도포, 건조과정까지 보호기에 의해 가교작용이 진행되는 것을 방지할 수 있다.

[0059] 이에 따라, 가교제 화합물의 용해성이 높아져 액정 배향제 조성물 내에서 가교제 화합물이 균일하게 분산됨에 따라 이로부터 제조되는 액정 배향막의 물성이 균일해져 신뢰성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0060] 한편, 상기 액정배향제 조성물의 배향이후 진행되는 130 °C 이상의 고온의 소성단계를 거치면서, 상기 보호기가 열에 의해 분해되어 제거될 수 있다. 이때, 보호기가 제거되면서 노출된 이소시아네이트(-NCO) 작용기가 중합체에 잔류하는 카르복시기 또는 히드록시기와 반응할 수 있다.

[0061] 이로인해, 최종 제조되는 액정배향막 내에서는 중합체 말단의 카르복시기 또는 히드록시기와 가교제 화합물 말단의 이소시아네이트 작용기 간의 화학결합 내지 분자간결합을 통해 가교구조가 형성되어 우수한 기계적 강도를 확보할 수 있다. 또한, 중합체 말단에 잔류하는 카르복시기의 활성이 감소하여 액정배향막의 전기적 특성이 향

상될 수 있다.

- [0062] 즉, 130 °C 미만의 온도로 유지되는 액정 배향제 조성물, 그리고 이로부터 액정배향막을 제조하는 건조 공정, 노광 공정에서는 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물의 구조가 유지되어, 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체와 상기 화학식3으로 표시되는 가교제 화합물 간의 가교반응이 억제될 수 있다.
- [0063] 그리고, 경화 공정 등을 거치며, 130 °C 이상의 온도로 상승시 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물에서 보호기가 탈착되면서 회복된 이소시아네이트(-NCO) 작용기가, 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체와 가교반응을 진행할 수 있다.
- [0064] 따라서, 상기 일 구현예의 액정배향제 조성물은 조성물 내에 첨가되는 가교제 화합물의 가교반응성을 억제하여 가교제 화합물과 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체의 분산성을 충분히 향상시킬 수 있으며, 후술하는 다른 구현예의 액정배향막 소성과정 중에 조성물 내에서 가교제 화합물과 폴리이미드 또는 이의 전구체 중합체간 가교반응을 통해 배향막의 강도가 향상되며, 최종 제조된 액정 배향셀에서 우수한 배향특성 및 전기적 특성을 구현할 수 있게 된다.
- [0066] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0068] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.
- [0069] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0070] 본 명세서에서, 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0072] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미드기; 1차 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알콕시실릴알킬기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다.
- [0073] 할로젠(halogen)은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)일 수 있다.
- [0074] 15족 원소는 질소(N), 인(P), 비소(As), 주석(Sb) 또는 비스무트(Bi)일 수 있다.
- [0075] 질소 산화물은 질소 원자와 산소 원자가 결합한 화합물로서, 질소 산화물 작용기는 작용기 내에 질소 산화물을 포함한 작용기를 의미한다. 상기 질소 산화물 작용기의 예를 들면, 니트로기(-NO₂) 등을 사용할 수 있다.
- [0076] 본 명세서에서, $\frac{\circ}{\circ}$, 또는 ---^* 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미한다.
- [0077] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 상기 직쇄 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 또한, 상기 분지쇄 알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 2,6-디메틸헵탄-4-일 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

- [0078] 본 명세서에 있어서, 할로 알킬기는 상술한 알킬기에 1이상의 할로겐이 치환된 작용기를 의미하며, 전술한 알킬기의 설명이 적용될 수 있다.
- [0079] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 알킨(alkene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [0081] 본 명세서에 있어서, 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0082] 본 명세서에 있어서, 할로 알콕시기는 상술한 알콕시기에 1이상의 할로겐이 치환된 작용기를 의미하며, 전술한 알콕시기의 설명이 적용될 수 있다.
- [0083] 본 명세서에 있어서, 알킬렌기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 이들은 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 알킬기의 설명이 적용될 수 있다. 예를 들어, 직쇄형, 또는 분지형으로서, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등이 될 수 있다.
- [0084] 본 명세서에서, 헤테로 알킬렌기는, 이종원자로 산소(O), 질소(N) 또는 황(S)을 함유한 알킬렌기로, 탄소수는 1 내지 10, 또는 1 내지 5 이다. 예를 들어 옥시 알킬렌 등이 될 수 있다. 상기 헤테로 알킬렌기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 각각 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0085] 본 명세서에서, 시클로알킬렌기는, 시클로알케인(cycloalkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 탄소수는 3 내지 20, 또는 3 내지 10 이다. 예를 들어, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 3-메틸시클로펜틸렌, 2,3-디메틸시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 3-메틸시클로헥실렌, 4-메틸시클로헥실렌, 2,3-디메틸시클로헥실렌, 3,4,5-트리메틸시클로헥실렌, 4-tert-부틸시클로헥실렌, 시클로헵틸렌, 시클로옥틸렌 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0086] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 이들은 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 예를 들어, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기 등이 될 수 있다.
- [0087] 본 명세서에서, 헤테로 아릴렌기는, 탄소수는 2 내지 20, 또는 2 내지 10, 또는 6 내지 20 이다. 이종원자로 O, N 또는 S를 함유한 아릴렌기로, 상기 헤테로 아릴렌기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 각각 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0088] 본 명세서에 있어서, 알킬렌비스아릴렌기는 알킬렌기의 양말단에 2개의 아릴렌기가 결합한 2가의 작용기로, 전술한 알킬렌기 및 아릴렌기의 설명이 적용될 수 있다. 예를 들어, 메틸렌비스페닐렌기를 들 수 있다.
- [0089] 본 명세서에 있어서, 다가 유기기(multivalent organic group)는 임의의 화합물에 결합된 복수의 수소 원자가 제거된 형태의 잔기로 예를 들어 2가 유기기, 3가 유기기, 4가 유기기를 들 수 있다. 일 예로, 사이클로부탄에서 유래한 4가의 유기기는 사이클로부탄에 결합된 임의의 수소 원자 4개가 제거된 형태의 잔기를 의미한다.
- [0090] 본 명세서에서, 직접결합 또는 단일결합은 해당 위치에 어떠한 원자 또는 원자단도 존재하지 않아, 결합선으로 연결되는 것을 의미한다. 구체적으로, 화학식 중 L₁, L₂로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.

[0092] (1) 액정배향제용 중합체

[0093] 상기 일 구현예의 액정배향제 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제 1 액정 배향제용 중합체; 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체; 및 상기 화학식 7로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 8로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 9로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제3 액정 배향제용 중합체를 포함할 수 있다.

[0094] 기존의 폴리이미드를 액정 배향막으로 사용하는 경우, 용해성이 우수한 폴리이미드 전구체, 폴리아미산 또는 폴리아미산 에스테르를 도포하고 건조하여 도막을 형성한 후, 고온의 열처리 공정을 거쳐 폴리이미드로 전환시키고 여기에 광조사를 실행하여 배향처리를 하였다. 그러나, 이러한 폴리이미드 상태의 막에 광조사를 하여 충분한 액정 배향성을 얻기 위해서는 많은 광 조사 에너지가 필요할 뿐 아니라, 광조사 후 배향 안정성을 확보하기 위해 추가적인 열처리 공정도 거치게 된다. 이와 같은 많은 광 조사 에너지와 추가적인 고온 열처리 공정은 공정비용과, 공정시간 측면에서 매우 불리하므로 실제 대량 생산 공정에 적용하기에는 한계가 있었다.

[0095] 이를 해결하고자 상기 제 1 액정 배향제용 중합체와 상기 제 3 액정 배향제용 중합체를 혼합한 액정배향제 조성물이 개발되어, 상기 제 1 중합체에 의해 광 조사 에너지를 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라, 1회의 열처리 공정을 포함하는 단순한 공정으로도 배향성과 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 전압유지 보전율과 전기적 특성 또한 뛰어난 액정 배향막을 제조해 왔다.

[0096] 그러나 본 발명자들은, 상기 제1 액정 배향제용 중합체 및 제3 액정 배향제용 중합체를 혼합한 조성물에, 질소 원자 등을 함유한 특정 구조의 디아민 화합물을 포함한 반응물로부터 제조된 상기 화학식 4 내지 6의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체를 추가로 포함시키게되면, 이로부터 제조되는 액정 배향막이 고온에서도 높은 전압유지율을 가져 전기적 특성 및 안정성이 크게 향상될 수 있고, 콘트라스트 비율의 저하나 잔상 현상을 개선할 수 있을 뿐만 아니라 열 스트레스에 의한 배향 안정성 및 배향막의 기계적 강도도 개선됨을 확인하고 발명을 완성하였다.

[0097] 발명의 일 구현예에 따르면 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제1 액정 배향제용 중합체; 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제2 액정 배향제용 중합체; 및 상기 화학식 7로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 8로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 9로 표시되는 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함하는 제3 액정 배향제용 중합체를 포함하는 액정 배향제 조성물이 제공될 수 있다.

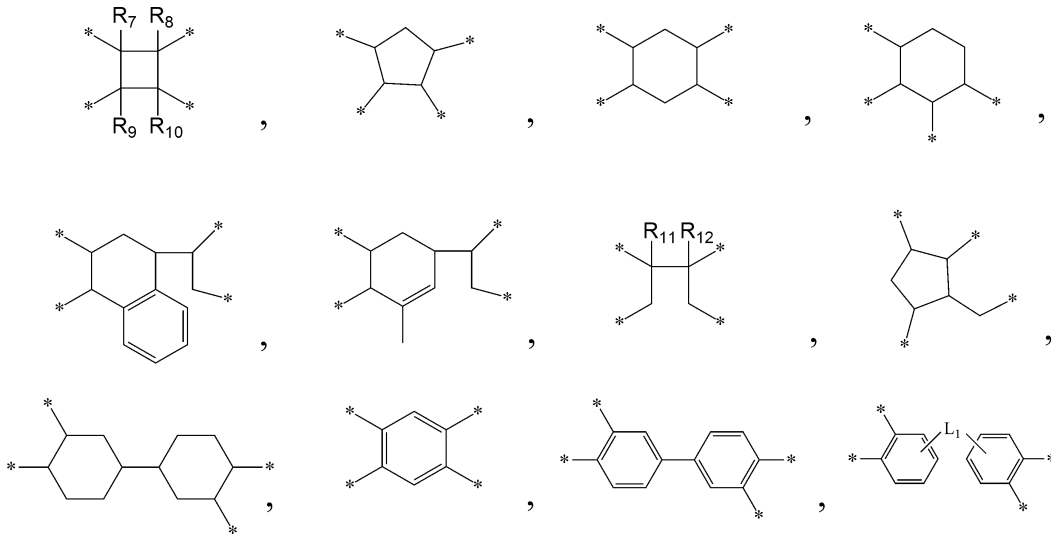
[0098] 구체적으로, 상기 제1 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 각각 1종 또는 이들 중 2종의 혼합, 또는 이들 3종 모두의 혼합을 포함할 수 있다.

[0099] 또한, 상기 제2 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 4로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 5로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 6으로 표시되는 반복 단위 각각 1종 또는 이들 중 2종의 혼합, 또는 이들 3종 모두의 혼합을 포함할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 제3 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 7로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 8로 표시되는 반복 단위, 상기 화학식 9로 표시되는 반복 단위 각각 1종 또는 이들 중 2종의 혼합, 또는 이들 3종 모두의 혼합을 포함할 수 있다.

[0101] 구체적으로, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제1 액정 배향제용 중합체, 제2 액정 배향제용 중합체 및 제3 액정 배향제용 중합체에 있어서, X_1 내지 X_9 는 각각 독립적으로 하기 화학식 10으로 표시되는 4가의 유기기 일 수 있다.

[0102] [화학식 10]

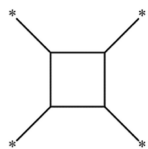


[0103]

[0104] 상기 화학식 10에서, R₇ 내지 R₁₂은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, L₁는 단일결합, -O-, -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR₁₃R₁₄-, -(CH₂)_z-, -O(CH₂)_zO-, -COO(CH₂)_zOCO-, -CONH-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기에서 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 플루오로알킬기이고, z는 1 내지 10의 정수이다.

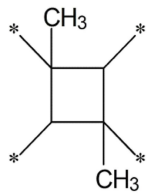
[0105] 보다 바람직하게는 상기 X₁ 내지 X₉는 각각 독립적으로 시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-1의 유기기, 1,3-디메틸시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-2의 유기기, 테트라하이드로-[3,3'-바이피란]-2,2',5,5'-테트라온으로부터 유래한 하기 화학식 10-3의 유기기, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-4의 유기기, 피로멜리틱산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-5의 유기기, 또는 3,3',4,4'-바이페닐테트라카르복실산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 10-6의 유기기일 수 있다.

[0106] [화학식 10-1]



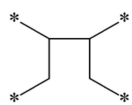
[0107]

[0108] [화학식 10-2]



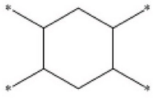
[0109]

[0110] [화학식 10-3]



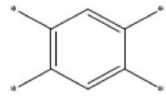
[0111]

[0112] [화학식 10-4]



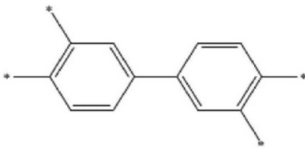
[0113]

[0114] [화학식 10-5]



[0115]

[0116] [화학식 10-6]



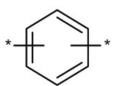
[0117]

[0118] 한편, 상기 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제3 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 7 내지 9에서, Y_7 내지 Y_9 는 각각 독립적으로 상기 화학식 11로 표시되는 2가의 유기기이다. 상기 화학식 11의 유기기를 함유한 제3 액정 배향제용 중합체를 포함함에 따라, 전압유지 보전율(Voltage Holding Ratio)과 같은 배향막의 전기적 특성을 크게 개선할 수 있고, 액정 배향막의 배향성을 증폭시키며, 기계적 물성을 증진하여 배향막의 내구성을 확보할 수 있다.

[0119] 상기 화학식 11에서, R_{15} 또는 R_{16} 로 치환되지 않은 탄소에는 수소가 결합되어 있으며, p 또는 q 가 2 내지 4의 정수일 때 복수의 R_{15} 또는 R_{16} 는 동일하거나 서로 상이한 치환기일 수 있다. 그리고, 상기 화학식 11에서 k 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 3, 또는 1 내지 3의 정수이고, n 은 0 내지 3의 정수 혹은 0 또는 1의 정수일 수 있다.

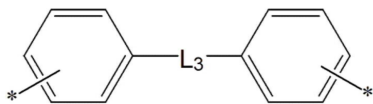
[0120] 보다 구체적으로, 상기 화학식 11의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 하기 화학식 11-1 또는 화학식 11-2로 표시되는 작용기일 수 있다.

[0121] [화학식 11-1]



[0122]

[0123] [화학식 11-2]



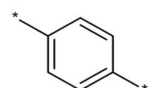
[0124]

[0125] 상기 화학식 11-2에서,

[0126] L_3 는 단일 결합, $-O-$, $-SO_2-$, $-O(CH_2)_yO-$ 또는 $-CR_{23}R_{24}-$ 이며, 여기서, y 는 1 내지 10의 정수이고, R_{23} 및 R_{24} 은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬이다.

[0127] 바람직하게는, 상기 화학식 11-1은 하기 화학식 11-3일 수 있다.

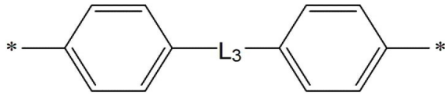
[0128] [화학식 11-3]



[0129]

[0130] 또한, 상기 화학식 11-2는 하기 화학식 11-4일 수 있다.

[0131] [화학식 11-4]



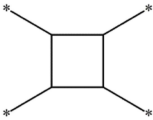
[0132]

[0133] 상기 화학식 11-4에서, L₃는 -O-, -O(CH₂)₂O- 또는 -CH₂-이다.

[0134] 한편, 상기 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제1 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 1 내지 3의 반복 단위에서 Y₁ 내지 Y₃은 각각 독립적으로 상기 화학식 12로 표시되는 2가의 유기기일 수 있다. 상기 제 1 중합체가 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 함유한 디아민으로부터 합성되므로, 도막 형성 후 고온의 열처리 공정 없이 바로 광을 조사하여 이방성을 생성시키고, 이후에 열처리를 진행하여 배향막을 완성할 수 있기 때문에, 광 조사 에너지를 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라, 1회의 열처리 공정을 포함하는 단순한 공정으로도 배향성과 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 전압유지 보전율과 전기적 특성 또한 뛰어난 액정 배향막을 제조할 수 있다.

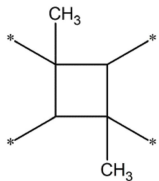
[0135] 구체적으로, 상기 화학식 12에서, T는 하기 화학식 10-1 또는 10-2이고, D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 페닐렌기일 수 있다.

[0136] [화학식 10-1]



[0137]

[0138] [화학식 10-2]



[0139]

[0140] 상기 제1 액정 배향제용 중합체에서 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 중에서, 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 5 몰% 내지 74몰%, 또는 10 몰% 내지 60몰% 포함할 수 있다.

[0141] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 이미드 반복 단위를 특정 함량 포함하는 중합체를 이용하면, 상기 제1 액정 배향제용 중합체가 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 일정 함량 포함하므로, 고온의 열처리 공정을 생략하고, 바로 광을 조사하여도 배향성과 안정성이 우수한 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0142] 만일 화학식 1로 표시되는 반복 단위가 상기 함량 범위보다 적게 포함되면 충분한 배향 특성을 나타내지 못하고, 배향 안정성이 저하될 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위의 함량이 상기 범위를 초과하면 용해도가 낮아져 코팅 가능한 안정적인 배향액을 제조하기 어려운 문제가 나타날 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 상술한 함량 범위로 포함하는 것이 보관 안정성, 전기적 특성, 배향 특성 및 배향 안정성이 모두 우수한 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있어 바람직하다.

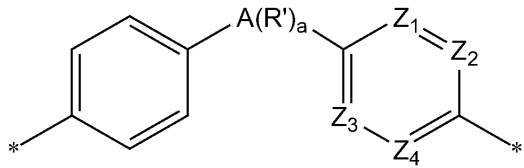
[0143] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 또는 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 목적하는 특성에 따라 적절한 함량으로 포함될 수 있다.

[0144] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전체 반복 단위에 대하여 1 내지 60몰%, 바람직하게는 5 내지 50몰% 포함될 수 있다. 상기 화학식 2으로 표시되는 반복 단위는 광 조사 후 고온 열처리 공정 중 이미드로 전환되는 비율이 낮기 때문에, 상기 범위를 넘어서는 경우 액정과의 상호작용하는 영역이 낮아지게 되어 상대적으로 배향성이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 화학식 2로 표시되는 반복 단위는 상술한 범위 내에서 적절한 용해도를 나타내어 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수

있는 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있다.

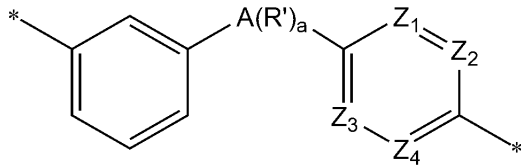
- [0145] 그리고, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전체 반복 단위에 대하여 0 내지 95몰%, 바람직하게는 10 내지 80몰% 포함될 수 있다. 이러한 범위 내에서 우수한 코팅성을 나타내 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있는 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있다.
- [0147] 한편, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물 중 제2 액정 배향제용 중합체는 상기 화학식 4 내지 6의 반복 단위에서 Y_4 내지 Y_6 은 각각 독립적으로 상기 화학식 13으로 표시되는 2가의 유기기일 수 있다. 상기 Y_4 , Y_5 , Y_6 는 상기 화학식 13으로 표시되는 2가의 유기기로 정의되어 상승한 효과를 발현할 수 있는 다양한 구조의 액정 배향제용 중합체를 제공할 수 있다.
- [0148] 이처럼 상기 제2 중합체가 상기 화학식 13으로 표시되는 특정의 유기작용기를 함유한 디아민으로부터 합성됨에 따라, 고온 환경에서도 높은 전압유지율을 가질 수 있고, 콘트라스트 비율의 저하나 잔상 현상을 개선시켜 전기적 특성을 향상시키는 특징이 있다.
- [0149] 상기 화학식 13에서, A는 15족 원소이고, 상기 15족 원소는 질소(N), 인(P), 비소(As), 주석(Sb) 또는 비스무트(Bi)일 수 있다. 상기 R'는 상기 A에 결합하는 작용기로서, a로 표시되는 숫자의 개수만큼 A 원소에 결합할 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 13에서, A는 질소이고, R'는 수소이며, a는 1 일 수 있다.
- [0150] 한편, 상기 화학식 13에서, Z_1 내지 Z_4 중 적어도 하나는 질소이고, 나머지는 탄소를 만족함에 따라, 상기 질소 원자에 의해 상기 화학식 13는 중심점 또는 중심선을 기준으로 대칭을 이루지 않는 비대칭 구조를 이룰 수 있다. 상기 화학식 13는 액정 배향제용 중합체 형성에 사용되는 전구체인 질소 원자 등을 함유한 특정 구조의 디아민으로부터 유래한 반복 단위로서, 후술하는 바와 같이 비대칭 디아민을 사용함에 따른 것으로 보인다.
- [0151] 상기 화학식 13로 표시되는 작용기는 2차 아민기 또는 3차 아민기를 매개로 2개의 방향족 고리 화합물, 바람직하게는 헤테로 방향족 고리 화합물 및 방향족 고리 화합물이 결합하는 구조적 특징이 있다. 이에 따라, 액정배향제로서의 배향성이나 잔상특성은 동등 수준이상을 만족하면서도, 전압보유율이 향상되어 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있다.
- [0152] 반면, 2개의 방향족 고리화합물이 2차 아민기 또는 3차 아민기 없이 단일결합으로 결합하는 경우, 액정배향제의 배향특성이 불량하고, 전압보유율이 현저히 감소하는 기술적 문제가 발생할 수 있다.
- [0153] 또한, 2차 아민기 또는 3차 아민기를 통해 결합하는 2개의 방향족 고리화합물 각각이 질소원자를 포함하지 않는 경우, 아민과 산무수물의 반응으로 형성되는 폴리아미산 또는 폴리아미산 에스터에 대해 이미드화 반응을 진행하더라도, (예를들어, 230 °C 열처리를 통해) 충분한 이미드화반응을 진행하지 못함에 따라, 최종 액정배향막 내에서 이미드화율이 감소하는 한계가 있다.
- [0154] 또한, 상기 화학식 13으로 표시되는 작용기는 2개의 방향족 고리 화합물, 바람직하게는 헤테로 방향족 고리 화합물 및 방향족 고리 화합물 각각에 아민기 및 수소만이 결합하고 있을 뿐, 이외의 다른 치환기가 도입되지 않는 것을 특징으로 하며, 헤테로 방향족 고리 화합물 또는 방향족 고리 화합물에 치환기, 예를 들어 플루오로알킬기가 도입될 경우, 액정배향제의 배향특성이 불량하고, 전압보유율이 현저히 감소하는 기술적 문제가 발생할 수 있다.
- [0155] 보다 구체적으로, 상기 화학식 13에서, Z_1 내지 Z_4 중 하나가 질소이고, 나머지는 탄소일 수 있고, 상기 화학식 13에서, Z_1 및 Z_3 중 하나가 질소이고 나머지는 탄소이며, Z_2 및 Z_4 는 탄소일 수 있다. 즉, 상기 화학식 13에서 Z_1 내지 Z_4 가 포함된 방향족 고리는 피리딘(pyridine) 구조를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 일 구현예의 액정 배향제용 중합체가 적용된 액정디스플레이 소자가 높은 전압유지율 및 액정배향성을 구현할 수 있다.
- [0156] 또한, 상기 화학식 13는 하기 화학식 13-1, 화학식 13-2, 및 화학식 13-3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복단위를 포함할 수 있다.

[0157] [화학식 13-1]



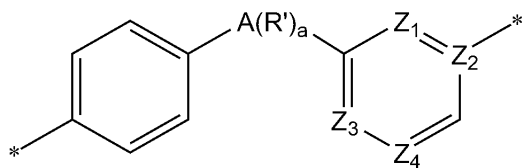
[0158]

[0159] [화학식 13-2]



[0160]

[0161] [화학식 13-3]



[0162]

[0163] 상기 화학식 13-1 내지 13-3에서, A, Z₁ 내지 Z₄, R', a에 대한 내용은 상기 화학식 13에서 상술한 내용을 포함한다.

[0164] 이와 같이, 상기 화학식 13 반복단위가 화학식 13-1, 화학식 13-2, 및 화학식 13-3으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반복 단위를 포함함에 따라, 보다 우수한 액정 배향성을 구현할 수 있다.

[0166] 한편, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물은 상기 제1 액정 배향제용 중합체 100 중량부에 대하여, 제2 액정 배향제용 중합체 함량이 10 중량부 내지 1000 중량부, 또는 15 중량부 내지 800 중량부일 수 있다.

[0167] 이와 같은 특징을 갖는 상기 제1 액정 배향제용 중합체와 제2 액정 배향제용 중합체를 상기 중량비 범위로 혼합하여 사용하는 경우, 제1 액정 배향제용 중합체가 갖는 우수한 광반응 특성 및 액정 배향 특성에 제2 액정 배향제용 중합체가 갖는 우수한 전기적 특성을 상호 보완할 수 있으므로, 우수한 코팅성을 나타내 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 직류/교류전압에 의해 발생하는 잔상, 전압유지율과 같은 전기적인 특성이 우수한 액정 배향막을 보다 우수한 배향성과 전기적 특성을 동시에 갖는 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0168] 또한, 일 구현예에 따른 액정 배향제 조성물은 상기 제1 액정 배향제용 중합체 100 중량부에 대하여, 제3 액정 배향제용 중합체 함량이 10 중량부 내지 1000 중량부, 또는 15 중량부 내지 800 중량부일 수 있다.

[0169] 따라서, 상기 제 1 액정 배향제용 중합체, 제 2 액정 배향제용 중합체와 함께, 상술한 제3 액정 배향제용 중합체를 상기 중량비 범위로 혼합하여 사용하는 경우, 제 1 액정 배향제용 중합체가 갖는 우수한 광반응 특성 및 액정 배향 특성에 제 2 액정 배향제용 중합체가 갖는 우수한 전기적 특성, 여기에 제 3 액정 배향제용 중합체가 갖는 배향성과 기계적 물성까지 상호 보완할 수 있으므로, 우수한 코팅성을 나타내 공정 특성이 우수하면서도 높은 이미드화율을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 직류/교류전압에 의해 발생하는 잔상, 전압유지율과 같은 전기적인 특성이 우수하고, 배향특성과 향상된 기계적 내구성을 동시에 갖는 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0170] 상기 제 1 액정 배향제용 중합체, 제 2 액정 배향제용 중합체, 제3 액정 배향제용 중합체 각각의 중량평균 분자량(GPC측정)이 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 10,000 g/mol 내지 200,000 g/mol일 수 있다. 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 또는 UV 검출기(UV-detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 40 °C의

온도, 디메틸포름아미드(DMF, dimethylformamide)/테트라하이드로퓨란(THF, tetrahydrofuran)의 혼합 용매 및 0.5 mL/min 내지 1.0 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.

[0172] (2) 가교제 화합물

[0173] 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물은 상술한 액정배향제용 중합체 이외에, 상기 화학식 14로 표시되는 가교제 화합물을 포함할 수 있고, 상기 가교제 화합물의 물리/화학적 특성은 상술한 화학식14의 특정 구조에 기인한 것으로 보인다.

[0174] 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물은, 종래 가교제로서 널리 사용되는 이소시아네이트 가교제에서 말단 구조를 변형시킨 화합물로서, 구체적으로 이소시아네이트(-NCO) 작용기 말단에 열탈착 가능한 보호기(protecting group)를 결합시켜 액정배향제 조성물 및 이의 도포, 건조과정까지 보호기에 의해 가교작용이 진행되는 것을 방지할 수 있다.

[0175] 그러나, 상기 액정배향제 조성물의 배향이후 진행되는 130 °C 이상의 고온의 소성단계를 거치면서, 상기 보호기가 열에 의해 분해되어 제거될 수 있다. 이때, 보호기가 제거되면서 노출된 이소시아네이트(-NCO) 작용기가 중합체에 잔류하는 카르복시기 또는 히드록시기와 반응할 수 있다.

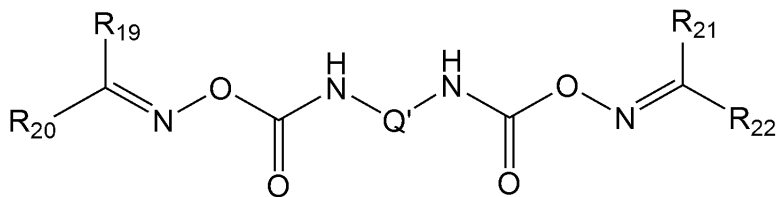
[0176] 이로인해, 최종 제조되는 액정배향막 내에서는 중합체 말단의 카르복시기 또는 히드록시기와 가교제 화합물 말단의 이소시아네이트 작용기 간의 화학결합 내지 분자간결합을 통해 가교구조가 형성되어 우수한 기계적 강도를 확보할 수 있다. 또한, 중합체 말단에 잔류하는 카르복시기의 활성이 감소하여 액정배향막의 전기적 특성이 향상될 수 있다.

[0177] 구체적으로, 상기 화학식14에서, Q는 1가 내지 5가의 작용기이며, q은 1 내지 5의 정수일 수 있다. 상기 Q는 가교제 화합물의 중심에 위치하는 작용기이고, Q에 포함된 말단 작용기에 화학식14에서 중괄호[""]로 표시된 작용기가 q개만큼 결합할 수 있다.

[0178] 즉, 상기 화학식14에서, q이 1이면, Q는 1가 작용기이다. 또한, q이 2이면, Q는 2가 작용기이다. 또한, q이 3이면, Q는 3가 작용기이다. 또한, q이 4이면, Q는 4가 작용기이다. 바람직하게는, 상기 화학식14에서, q은 2이며, Q는 2가의 작용기일 수 있다.

[0179] 구체적으로, 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물은 하기 화학식 15로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0180] [화학식 15]



[0181] 상기 화학식15에서, Q'는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 탄소수 7 내지 40의 알킬렌비스아릴렌기 중 하나이며, R19 내지 R22는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

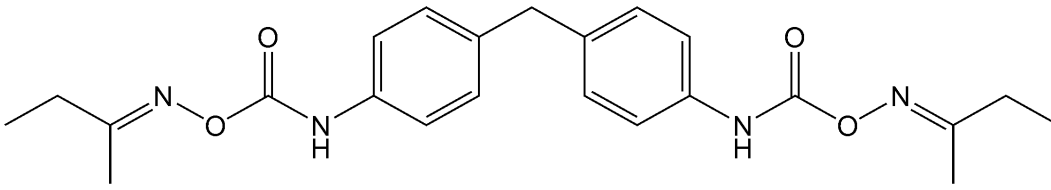
[0183] 보다 구체적으로, 상기 화학식15의 Q'에서, 상기 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기는 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 구체적으로 페닐렌기일 수 있다.

[0184] 또한, 상기 화학식15의 Q'에서, 상기 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 구체적으로 탄소수 6의 헥실렌기일 수 있다.

[0185] 또한, 상기 화학식15의 Q'에서, 상기 탄소수 7 내지 40의 알킬렌비스아릴렌기는 탄소수 7 내지 20의 알킬렌비스아릴렌기, 구체적으로 메틸렌비스페닐기일 수 있다.

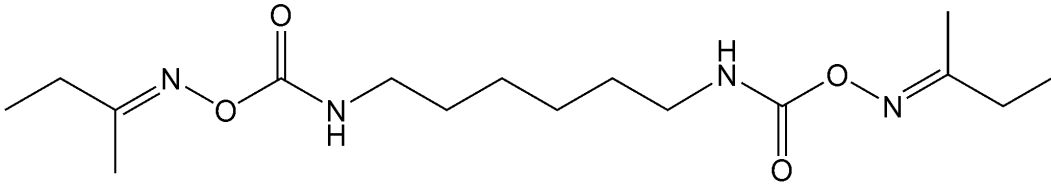
[0186] 보다 구체적으로, 상기 화학식 15로 표시되는 가교제 화합물의 구체적인 예로는, 하기 화학식15-1로 표시되는 화합물, 하기 화학식15-2로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식15-3로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0187] [화학식15-1]



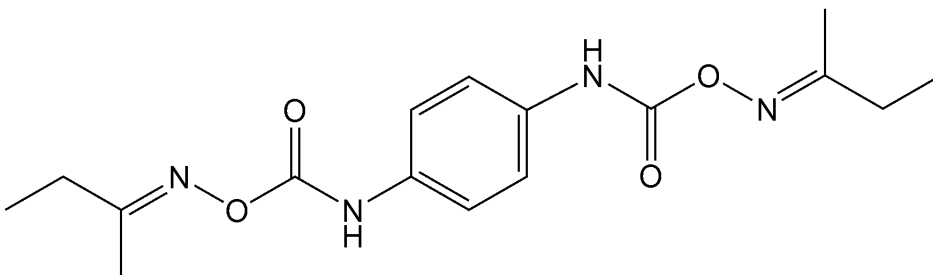
[0188]

[0189] [화학식15-2]



[0190]

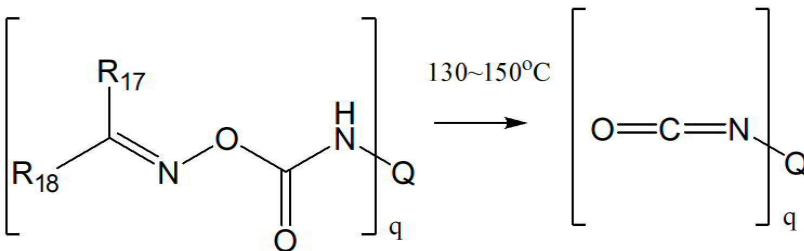
[0191] [화학식15-3]



[0192]

[0193] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 14로 표시되는 가교제 화합물은 130 ℃ 이상, 또는 150 ℃ 이상의 열처리시 다음 반응식1과 같은 열탈착 반응을 통해 말단의 보호기가 제거되고 이소시아네이트기가 노출되어, 중합체 내에 잔류하는 카르복시기 또는 히드록시기와 가교반응을 진행할 수 있다.

[0194] [반응식1]



[0195]

[0196] 또한, 상기 열탈착을 통해 제거된 보호기는 150 ℃ 이상의 열처리 과정에서 증발에 의해 제거되어, 최종 제조되는 액정배향막내에 잔류하지 않게 된다.

[0197] 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물은, 상기 액정 배향제 조성물 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 20 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 5 중량%로 함유될 수 있다. 상기 가교제 화합물의 함량이 지나치게 많아지면, 상기 액정배향제용 중합체의 가교도가 지나치게 증가함에 따라, 상기 중합체의 유연성이 감소할 수 있고, 조성물의 점도 증가 또는 조성물 내에서의 겔화반응으로 인해 기판으로의 도포성이 감소할 수 있다.

[0198] 반면, 상기 가교제 화합물의 함량이 지나치게 작아지면, 상기 액정배향제 조성물에서 가교제 화합물 첨가에 따른 전기적 특성 향상 효과가 충분히 구현되기 어려울 수 있다.

[0200] **II. 액정 배향막의 제조 방법**

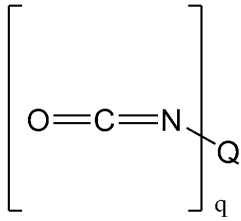
[0201] 또한, 본 발명은 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계(단계 1); 상기 도막을 건조하는 단계(단계 2); 상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계(단계

3); 및 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계(단계 4)를 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법을 제공한다.

- [0202] 상기 단계 1은, 상술한 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계이다. 상기 액정 배향제 조성물에 관한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다.
- [0203] 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯 등의 방법이 이용될 수 있다.
- [0204] 그리고, 상기 액정 배향제 조성물은 유기 용매에 용해 또는 분산시킨 것일 수 있다. 상기 유기 용매의 구체적인 예로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸술폰사이드, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰사이드, γ -부티로락톤, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-에톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 사이클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 혼합하여 사용될 수도 있다.
- [0205] 또한, 상기 액정 배향제 조성물은 유기 용매 외에 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 액정 배향제 조성물이 도포되었을 때, 막 두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키거나, 혹은 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시키거나, 혹은 액정 배향막의 유전율이나 도전성을 변화시키거나, 혹은 액정 배향막의 치밀성을 증가시킬 수 있는 첨가제가 추가로 포함될 수 있다. 이러한 첨가제로는 각종 용매, 계면 활성제, 실란계 화합물, 유전체 또는 가교성 화합물 등이 예시될 수 있다.
- [0206] 상기 단계 2는, 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 형성된 도막을 건조하는 단계이다.
- [0207] 상기 도막의 건조 단계는 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있고, 50 °C 내지 100 °C, 또는 50 °C 내지 90 °C 온도로 수행할 수 있다.
- [0208] 상기 단계 3은, 상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계이다.
- [0209] 상기 배향 처리하는 단계에서 광 조사는 150 nm 내지 450 nm 파장의 편광된 자외선을 조사하는 것일 수 있다. 이 때, 노광의 세기는 액정 배향제용 중합체의 종류에 따라 다르며, 10 mJ/cm² 내지 10 J/cm²의 에너지, 바람직하게는 30 mJ/cm² 내지 2 J/cm²의 에너지를 조사할 수 있다.
- [0210] 상기 자외선으로는, 석영유리, 소다라임 유리, 소다라임프리 유리 등의 투명 기판 표면에 유전이방성의 물질이 코팅된 기판을 이용한 편광 장치, 미세하게 알루미늄 또는 금속 와이어가 증착된 편광판, 또는 석영유리의 반사에 의한 브루스터 편광 장치 등을 통과 또는 반사하는 방법으로 편광 처리된 자외선 중에서 선택된 편광 자외선을 조사하여 배향 처리를 한다. 이때 편광된 자외선은 기판면에 수직으로 조사할 수도 있고, 특정한 각으로 입사각을 경사하여 조사할 수도 있다. 이러한 방법에 의하여 액정분자의 배향 능력이 도막에 부여되게 된다.
- [0211] 또한, 상기 배향 처리하는 단계에서 러빙 처리는 러빙천을 이용하는 방법을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 러빙 처리는 금속 롤러에 러빙천의 옷감을 붙인 러빙 롤러를 회전시키면서 열처리 단계 이후의 도막의 표면을 한 방향으로 러빙할 수 있다.
- [0212] 상기 단계 4는, 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계이다. 이때, 상기 열처리하는 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있고, 180 °C 내지 300 °C, 또는 200 °C 내지 300 °C 온도로 수행할 수 있다.
- [0213] 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계에서의 열처리에 의해 상기 일 구현예의 액정배향제 조성물에 함유된 화학식3으로 표시되는 가교제 화합물에서 말단의 옥심계 보호기가 탈착되며 이소시아네이트기가 회복될 수 있고, 상기 가교제 화합물 말단에 회복된 이소시아네이트기에 의해, 중합체와의 가교반응이 진행될 수 있다.
- [0214] 구체적으로, 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계에서, 액정 배향제 조성물에 하기 화학식16으로

표시되는 가교제 화합물이 포함될 수 있다.

[0215] [화학식16]



[0216]

[0217] 상기 화학식16에서, Q 및 q는 상기 일 구현예의 화학식14에서 정의한 바와 같다.

[0218]

상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물에 상기 화학식 16으로 표시되는 가교제 화합물이 포함될 경우, 조성물 내에서부터 일부 가교반응을 진행함에 따라 가교제 화합물이 조성물 내에 고르게 분산되기 어렵고, 저장 안정성 또한 감소하게 된다.

[0219]

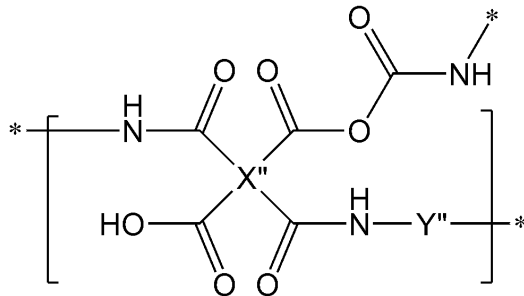
반면, 본 발명은 액정 배향제 조성물 내에서는 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물을 첨가하여 조성물 내에서의 가교반응을 억제하였다가, 액정배향막을 제조하는 배향이후의 열처리 단계에서 자발적으로 화학식 14로 표시되는 가교제 화합물이 화학식 16으로 표시되는 가교제 화합물로 전환되도록 유도할 수 있다. 이에 따라, 조성물에서는 가교제 화합물의 분산성 및 안정성을 높일 수 있고, 배향막에서는 가교를 통해 막강도 향상 및 전기적 특성 향상 효과를 구현할 수 있다.

[0220]

한편, 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계에서, 액정 배향제 조성물에 포함된 중합체는 하기 화학식 17 또는 화학식 18로 표시되는 반복단위를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 중합체는 상기 화학식 17로 표시되는 반복 단위 1중, 또는 상기 화학식 18로 표시되는 반복 단위 1중, 또는 상기 화학식 17로 표시되는 반복 단위 및 상기 화학식 18로 표시되는 반복 단위 모두를 포함할 수 있다.

[0221]

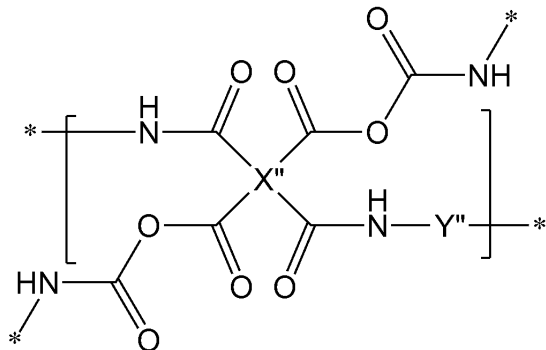
[화학식17]



[0222]

[0223]

[화학식18]



[0224]

[0225]

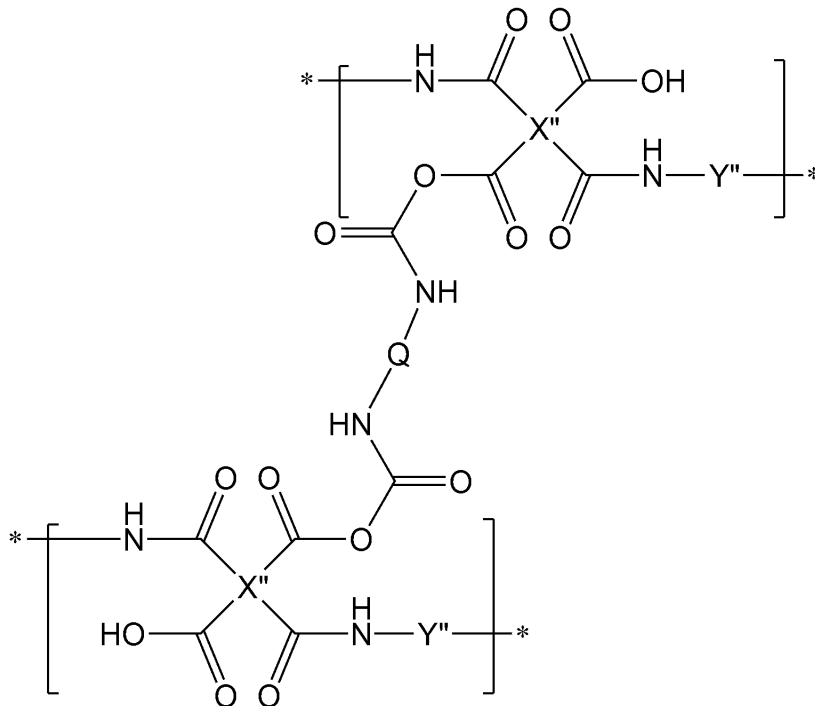
상기 화학식 17 또는 화학식 18에서, X''는 상기 화학식2의 X₂, 화학식3의 X₃, 화학식5의 X₅, 화학식6의 X₆, 화학식8의 X₈, 또는 화학식9의 X₉이고, Y''는 상기 화학식2의 Y₂, 화학식3의 Y₃, 화학식5의 Y₅, 화학식6의 Y₆, 화학식8의 Y₈, 또는 화학식9의 Y₉일 수 있다.

[0226] 상기 화학식 17 또는 화학식 18은 상기 화학식2, 3, 5, 6, 8, 9로 표시되는 폴리아미산 또는 폴리아미산에스터 반복단위가 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물과 가교구조를 형성한 반복단위로서, 상기 화학식 17 또는 화학식 18의 반복단위를 통해 최종 제조되는 액정 배향막 내부 주사슬간에 가교구조가 도입됨에 따라 우수한 기계적 강도를 구현할 수 있다.

[0227] 보다 구체적으로, 상기 화학식 17 또는 화학식 18의 반복단위는 상기 화학식2, 3, 5, 6, 8, 9로 표시되는 폴리아미산 또는 폴리아미산에스터 반복단위의 카르복시기 또는 에스터기가 상기 화학식 14로 표시되는 가교제 화합물의 말단 이소시아네이트기와 반응하면서 형성될 수 있다.

[0228] 상기 화학식 17 또는 화학식 18로 표시되는 반복단위는, 상기 화학식 14의 작용기 Q를 매개로 가교될 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 하기 화학식19로 표시되는 가교체를 형성할 수 있다.

[0229] [화학식19]



[0230]

[0231] 상기 화학식 19에서, X''는 상기 화학식2의 X₂, 화학식3의 X₃, 화학식5의 X₅, 화학식6의 X₆, 화학식8의 X₈, 또는 화학식9의 X₉이고, Y''는 상기 화학식2의 Y₂, 화학식3의 Y₃, 화학식5의 Y₅, 화학식6의 Y₆, 화학식8의 Y₈, 또는 화학식9의 Y₉일 수 있고, Q는 상기 화학식14에서 정의한 바와 같다.

[0233] III. 액정 배향막

[0234] 또한, 본 발명은 상술한 액정 배향막의 제조 방법에 따라 제조된 액정 배향막을 제공한다. 구체적으로, 상기 액정 배향막은 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함할 수 있다. 상기 배향 경화물이란, 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물의 배향공정 및 경화공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다.

[0235] 상술한 바와 같이, 상기 제1 액정 배향제용 중합체; 상기 제2 액정 배향제용 중합체; 상기 제3 액정 배향제용 중합체; 및 상기 화학식14로 표시되는 가교제 화합물을 포함하는 액정 배향제 조성물을 이용하면, 액정셀에서 높은 전압보전율을 가지며, DC charging 속도가 빨라 배향막내 잔류하는 DC의 함량이 낮은 등의 향상된 전기적 특성과 함께 우수한 막강도를 갖는 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0237] IV. 액정 표시 소자

[0238] 또한, 본 발명은 상술한 액정 배향막을 포함하는 액정 표시소자를 제공한다.

[0239] 상기 액정 배향막은 공지의 방법에 의해 액정셀에 도입될 수 있으며, 상기 액정셀은 마찬가지로 공지의 방법에 의해 액정 표시소자에 도입될 수 있다. 상기 액정 배향막은 상기 일 구현예의 액정배향제 조성물로부터 제조되어 우수한 제반 물성과 함께 뛰어난 안정성을 구현할 수 있다. 이에 따라, 높은 신뢰도를 나타낼 수 있는 액정 표시소자를 제공하게 된다.

발명의 효과

[0240] 본 발명에 따르면, 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성과 동시에 향상된 막 강도를 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막 및 액정 표시소자가 제공될 수 있다.

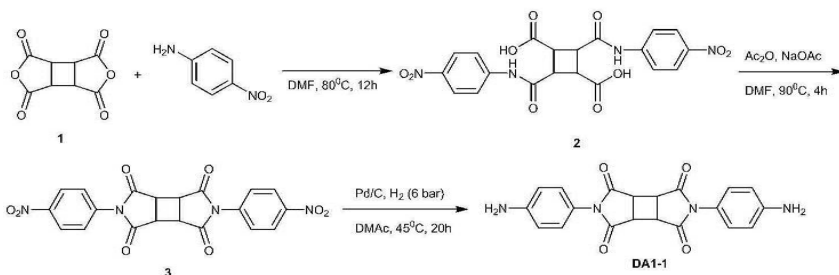
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0241] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0243] <제조예: 디아민의 제조>

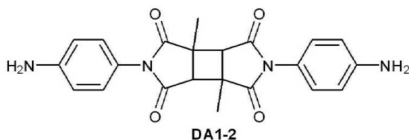
[0244] 제조예 1: 디아민 DA1-1의 제조

[0245] 하기 반응식과 같이 제조하였다.



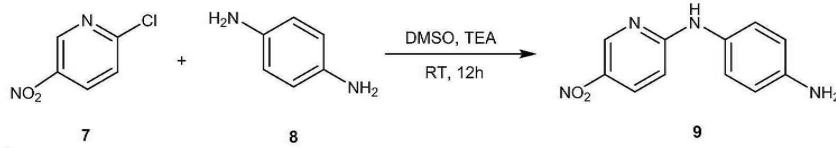
[0246] 구체적으로, CBDA(사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물, 화합물 1)과 4-니트로아닐린(4-nitroaniline)을 DMF(Dimethylformamide)에 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 혼합물을 약 80 °C에서 약 12 시간 동안 반응시켜 화합물 2의 아미산을 제조하였다. 이후, 상기 아미산을 DMF에 용해시키고, 아세트산 무수물 및 아세트산 나트륨을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 혼합물에 포함된 아미산을 약 90 °C에서 약 4 시간 동안 이미드화시켜 화합물 3을 얻었다. 이렇게 얻어진 화합물 3의 이미드를 DMAc(Dimethylacetamide)에 용해시킨 후, Pd/C를 첨가하고 혼합물을 제조하였다. 이를 약 45 °C 및 약 6 bar의 수소 압력 하에서 약 20 시간 동안 환원시켜 디아민 DA1-1을 제조하였다.

[0249] 제조예 2: 디아민 DA1-2의 제조



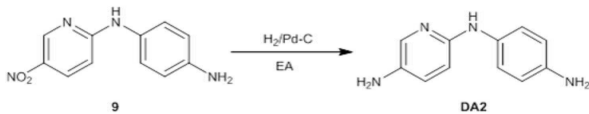
[0250] [0251] CBDA(사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물) 대신에 DMCBDA(1,3-디메틸사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물)를 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 구조를 갖는 DA1-2를 제조하였다.

[0253] 제조예 3: 디아민 DA2의 합성



[0254]

[0255] 18.3 g(100 mmol)의 2-클로로-5-니트로피리딘(2-chloro-5-nitropyridine, 화합물 7), 12.5 g(98.6 mmol)의 파라페닐렌디아민(p-PDA, 화합물 8)를 약 200 mL의 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO)에 완전히 녹인 후, 23.4 g(200 mmol)의 트리에틸아민(trimethylamine, TEA)을 첨가하고 상온에서 약 12 시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 반응물을 약 500 mL의 물이 담긴 용기에 투입하고 약 1 시간 동안 교반하였다. 이를 여과하여 얻은 고체를 약 200 mL의 물과 약 200 mL의 에탄올로 세척하여 16 g (61.3 mmol)의 화합물 9를 합성하였다(수율:60%).



[0256]

[0257] 상기 화합물 9을 에틸아세테이트(ethyl acetate, EA)와 THF를 1:1로 혼합한 약 200 mL 용액에 녹인 후, 0.8 g의 팔라듐(Pd)/탄소(C)를 투입하고 수소 환경 하에서 약 12 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 셀라이트 패트에 여과한 여액을 농축하여 11 g의 디아민 화합물 DA2(pIDA)을 제조하였다.(수율:89%)

[0259] <합성예: 액정 배향제용 중합체의 제조>

[0260] 합성예 1 : 제1중합체(P-1) 합성

[0261] 상기 제조예 1에서 제조한 DA1-1 5.0 g(13.3 mmol)을 무수 N-메틸 피롤리돈(NMP) 71.27 g에 완전히 녹였다. 그리고, ice bath 하에서 1,3-디메틸-사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(DMCBDA) 2.92 g(13.03 mmol)을 상기 용액에 첨가하고 약 16 시간 동안 상온에서 교반하여 액정 배향제용 중합체 P-1을 제조하였다.

[0262] GPC를 통해 상기 중합체 P-1의 분자량을 확인한 결과, 수평균분자량(Mn)이 15,500 g/mol이고, 중량평균분자량(Mw)이 31,000/mol이었다. 그리고, 중합체 P-1의 모노머 구조는 사용한 모노머의 당량비에 의해 정해지는 것으로, 분자 내 이미드 구조의 비율이 50.5%, 아믹산 구조의 비율이 49.5%이었다.

[0264] 합성예 2: 제2중합체(Q-1) 합성

[0265] 상기 제조예 3에서 제조된 디아민 DA2 21.735 g(0.109 mmol)을 무수 N-메틸피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 236.501g 에 완전히 녹였다.

[0266] 그리고, ice bath 하에서 테트라하이드로-[3,3'-바이퓨란]-2,2',5,5'-테트라온(tetrahydro-[3,3'-bifuran]-2,2',5,5'-tetraone, BT100) 20.0 g (0.101 mmol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 Q-1을 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 Q-1의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 26,400g/mol이었다.

[0268] 합성예 3: 제3중합체(R-1) 합성

[0269] 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-oxydianiline, ODA) 14.636 g(0.073 mmol)을 무수 N-메틸 피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 196.271 g 에 완전히 녹였다.

[0270] 그리고, ice bath 하에서 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 디무수물(3,3',4,4'-Biphenyl Tetracarboxylic Acid Dianhydride, BPDA) 20.0 g (0.068 mmol)을 상기 용액에 첨가하여 상온에서 약 16 시간 동안 교반하여 액정 배향제용 중합체 R-1를 제조하였다. GPC를 통해 상기 중합체 R-1의 분자량을 확인한 결과, 중량평균분자량(Mw)이 27,000 g/mol이었다.

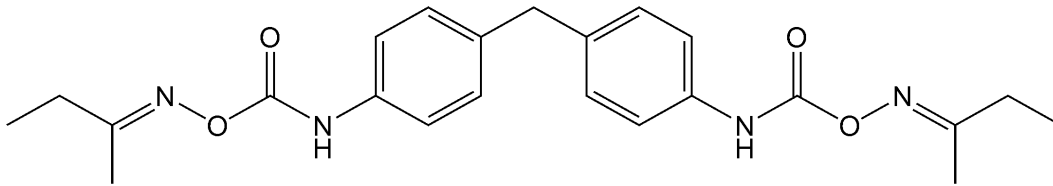
[0272] <실시예: 액정 배향제 조성물 및 액정 배향막의 제조>

[0273] **실시예1**

[0274] (1) 액정 배향제 조성물의 제조

[0275] NMP, GBL, 2-부톡시에탄올의 혼합 용매에 상기 합성예1의 제1중합체 : 상기 합성예2의 제2중합체 : 상기 합성예3의 제3중합체를 5:1:4의 중량비율로 첨가하고, 하기 화학식 a로 표시되는 (2E,2'E)-butan-2-one 0-4-(4-(((E)-butan-2-ylideneaminoxy)carbonylamino)benzyl)phenylcarbamoyl oxime [MDI-B]를 전체 조성물 대비 3 중량% 함량으로 첨가하여, 20시간 교반하여 액정 배향제 조성물을 제조하였다.

[0276] [화학식a]



[0277]

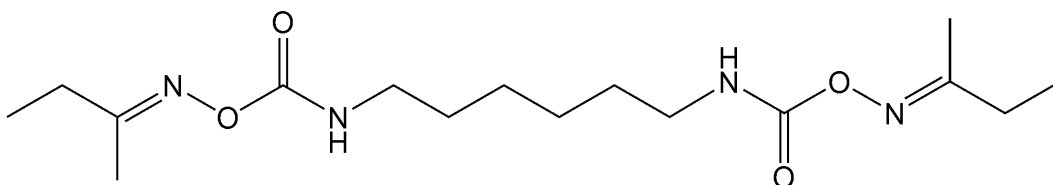
[0278] (2) 액정 배향막의 제조

[0279] 두께 60 nm, 면적 1 cm x 1 cm의 ITO 전극이 패터닝되고, 2.5 cm x 2.7 cm의 크기를 갖는 사각형 유리기판 상에 스프인 코팅 방식으로 상기 실시예 1의 (1)에서 얻어진 액정 배향제 조성물을 도포하였다. 이어서, 액정 배향제 조성물이 도포된 기판을 80℃의 핫플레이트 위에 두어 2분간 건조하였다. 이후, 선 편광자가 부착 노광기를 이용하여 254 nm의 자외선을 0.25 J/cm²의 노광량으로 조사하여 배향 처리시키고, 230 ℃의 오븐에서 15분간 소성(경화)하여 두께 0.1 μm의 액정 배향막을 제조하였다.

[0281] **실시예2**

[0282] 상기 화학식 a로 표시되는 MDI-B 대신 하기 화학식 b로 표시되는 (2E,2'E)-butan-2-one 0-6-(((E)-butan-2-ylideneaminoxy)carbonylamino)hexylcarbamoyl oxime [HDI-B]을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 액정 배향제 조성물 및 액정 배향막을 제조하였다.

[0283] [화학식b]

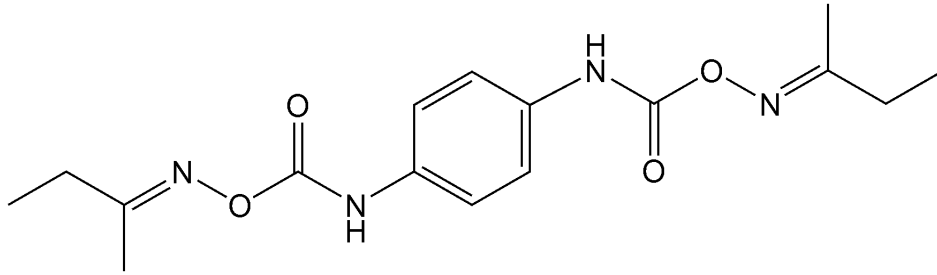


[0284]

[0286] **실시예3**

[0287] 상기 화학식 a로 표시되는 MDI-B 대신 하기 화학식 c로 표시되는 (2E,2'E)-butan-2-one 0-4-(((E)-butan-2-ylideneaminoxy)carbonylamino)phenylcarbamoyl oxime [PDI-B]을 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 액정 배향제 조성물 및 액정 배향막을 제조하였다.

[0288] [화학식c]



[0289]

[0291] <비교예: 액정 배향제 조성물 및 액정 배향막의 제조>

[0292] **비교예1**

[0293] 상기 화학식 a로 표시되는 MDI-B 을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 액정 배향제 조성물 및 액정 배향막을 제조하였다.

[0295] <실험예: 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향제 조성물 및 액정 배향막의 물성 측정>

[0296] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향제 조성물, 또는 액정 배향막, 그리고 이를 이용하여 제조된 액정 배향셀로부터 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표1에 나타내었다.

[0297] 구체적인 액정 배향셀의 제조방법은 다음과 같다. 상판/하판으로 각각 사용되는 2개의 유리기판 상에 형성된 액정 배향막이 서로 마주 보며 배향 방향이 서로 나란하도록 정렬시킨 후, 상하판을 합착하고 실링제를 이용해 경화시킴으로써 빈 셀을 제조하였다. 그리고, 상기 빈 셀에 액정을 주입하고 주입구를 실링제로 밀봉하여, 액정 배향셀을 제조하였다.

[0299] **1. 전압 보유율(voltage holding ratio, VHR)**

[0300] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향셀에 대하여, 측정 장비로 TOYO corporation의 6254C 장비를 사용하여, 1V, 1Hz, 60 °C 온도에서 전압 보유율을 측정했다.

[0302] **2. RDC 평가 (잔류 DC 전압, residual DC)**

[0303] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향셀에 대하여, 60 °C 에서 DC stress, 0.5~1V 범위의 +DC를 1분간 인가한 후, 2분동안 전압을 인가하지 않은 상태로 방치한 후, 남은 DC의 양을 잔류 DC로서 측정하였다.

[0305] **3. 막강도**

[0306] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 배향막에 대하여, 막강도를 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 기재하였다. 구체적으로, 상기 배향막의 막강도는 ASTM D3363 시험 규격에 의거한 방법으로 연필 경도 테스트기를 이용하여 50g의 추를 올리고 다양한 경도의 연필을 이용하여 측정하였다.

[0308] **4. AC 잔상**

[0309] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정셀의 상판 및 하판에 편광판을 서로 수직이 되도록 부착하였다. 상기 편광판이 부착된 액정셀을 7,000 cd/m²의 백라이트 위에 부착하고 블랙 상태의 휘도를 휘도 밝기 측정 장비인 PR-880 장비를 이용해 측정하였다. 그리고, 상기 액정셀을 상온(20~30 °C)에서 교류전압 5V로 24시간 구동하였다. 이후, 액정셀의 전압을 끈 상태에서 상술한 바와 동일하게 블랙 상태의 휘도를 측정하였다. 액정셀의 구동 전 측정된 초기 휘도(L0)와 구동 후 측정된 나중 휘도(L1) 간의 차이를 초기 휘도(L0) 값으로 나누고 100을 곱하여

휘도 변동율을 계산하였다. 이렇게 계산된 휘도 변동율은 0%에 가까울수록 배향 안정성이 우수함을 의미한다. 이러한 휘도 변화율의 측정 결과를 통해 다음 기준하에 잔상 수준을 평가하였다.

- [0310] 우수 : 휘도 변동율이 10% 미만임
- [0311] 보통 : 휘도 변동율이 10% 내지 20%임
- [0312] 불량 : 휘도 변동율이 20% 초과임

[0314] **5. 이미드화 전환율(%)**

[0315] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향막에 대하여, ATR법으로 FT-IR스펙트럼을 측정하여, 상기 배향막에 포함된 중합체 분자 내 이미드 구조 비율을 측정하였다.

표 1

[0317] 실시예 및 비교예의 실험에 측정 결과

구분	가교제	VHR(%)	잔류 DC(mV)	막강도	AC 잔상(%)	이미드화율(%)
실시예1	MDI-B	99.3	10	3H	우수(3% 이하)	91%
실시예2	HDI-B	98.2	12	2H	우수(3% 이하)	90%
실시예3	PDI-B	99.1	10	3H	우수(3% 이하)	91%
비교예1	-	82.0	80	H	우수(3% 이하)	89%

[0318] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 액정배향제 조성물 내에 제조예 1 내지 3의 특정 디아민으로부터 합성된 중합체와 함께 적용되는 가교제로 MDI-B, HDI-B 또는 PDI-B 를 사용한 실시예의 경우, 이로부터 얻어지는 액정배향막에서 2H 내지 3H의 높은 연필경도가 측정되어 우수한 막강도를 가짐을 확인할 수 있으며, 이로부터 얻어진 배향셀의 전압보유율(VHR)이 98.2% 내지 99.3%으로 높게 측정되고, 잔류 DC 전압은 10mV 내지 12mV로 낮게 나타나, 전기적 특성이 개선됨을 확인할 수 있다. 이와 함께, 상기 실시예에서는 폴리이미드 액정배향제의 기본적인 물성인 AC 잔상특성이 우수하고, 배향막 내에서 이미드화율이 90% 내지 90%로 높게 유지됨을 또한 확인할 수 있었다.

[0319] 반면, 본원 발명의 핵심 특징인 MDI-B, HDI-B 또는 PDI-B 의 가교제가 함유되지 않은 비교예1의 액정 배향제 조성물은 이로부터 얻어지는 액정배향막에서 측정된 연필경도가 H로 실시예 대비 낮은 막강도를 가짐을 확인할 수 있으며, 배향셀의 전압보유율(VHR)이 82.0%으로 매우 낮게 측정되고, 잔류 DC 전압은 80mV로 증가하여, 실시예 대비 전기적 특성이 불량함을 확인할 수 있다.