(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0151604
(43) 공개일자 2022년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C09K 19/56 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
C08G 73/1075 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7025881
(22) 출원일자(국제) 2021년02월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/006672
(87) 국제공개번호 WO 2021/177080
국제공개일자 2021년09월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-039387 2020년03월06일 일본(JP)
JP-P-2020-123014 2020년07월17일 일본(JP)

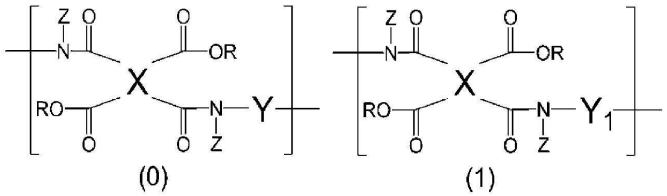
(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
이시카와 가즈노리
경기도 평택시 팽성읍 추팔산단로 127 엔씨케이 주식회사 내
스기야마 다카아키
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

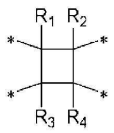
전체 청구항 수 : 총 14 항

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

(57) 요 약

높은 액정 배향성을 갖고, 흑표시시의 면내에서의 밝기의 편차를 억제한, 콘트라스트가 향상된 액정 표시 소자를 얻을 수 있는 광 배향법용에 적합한 액정 배향제를 제공한다. 하기 식 (0) 의 반복 단위 및 하기 식 (1) 의 반복 단위를 함유하는 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로서, 상기 이미드화 중합체의 이미드화율이 80 ~ 95 % 인 중합체 (A) 를 함유하는 액정 배향제. (식 중, X 는 하기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기를 나타내고, Y 는 조건 (1) 및 조건 (2) 를 만족하는 방향족 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, Y_1 은, 이하의 조건 (1) 및 조건 (3) 을 만족하는 방향족 디아민 (d1) 에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, R, Z 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다. 식 (0) 및 식 (1) 에 있어서, X 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)





(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C09K 19/56 (2013.01)
G02F 1/133723 (2013.01)
(72) 발명자
고니시 레이쿠
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
후쿠다 잇페이
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이

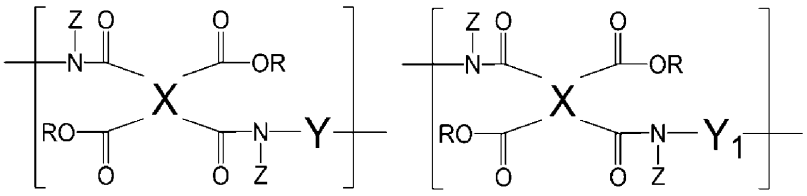
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 식 (0) 으로 나타내는 반복 단위 (a0) 및 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위 (a1) 을 함유하는 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로서,

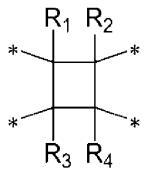
상기 이미드화 중합체의 이미드화율이 80 ~ 95 % 인 중합체 (A) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.



(0)

(1)

(식 (0) 및 식 (1) 중, X 는 하기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기를 나타내고, Y 는 이하의 조건 (1) 및 조건 (2) 를 만족하는 방향족 디아민 (d0) 에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, Y_1 은, 이하의 조건 (1) 및 조건 (3) 을 만족하는 방향족 디아민 (d1) 에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, R, Z 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, X 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)



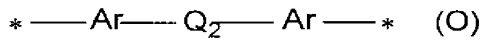
(g)

(식 (g) 중, R_1 내지 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, 또는 페닐기를 나타내고, R_1 내지 R_4 의 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기를 나타내고, 또, 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 및 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기에 포함되는 $-CH_2-$ 의 일부는, -O- 로 치환되어도 되고, * 는 결합손을 나타낸다.)

조건 (1) : 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는다.

조건 (2) : 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행은 아니다.

조건 (3) : 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행하고, 하기 식 (O) 로 나타내는 부분 구조를 갖는다.



(O)

(식 (O) 중, Ar 은 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 나프탈렌 고리를 나타내고, 고리 상의 임의의 수소 원자는, 할로겐 원자 또는 1 가의 유기기로 치환되어도 되고, Q_2 는 $-(CH_2)_n-$ (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 상기 $-(CH_2)_n-$ 의 임의의 $-CH_2-$ 를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 2

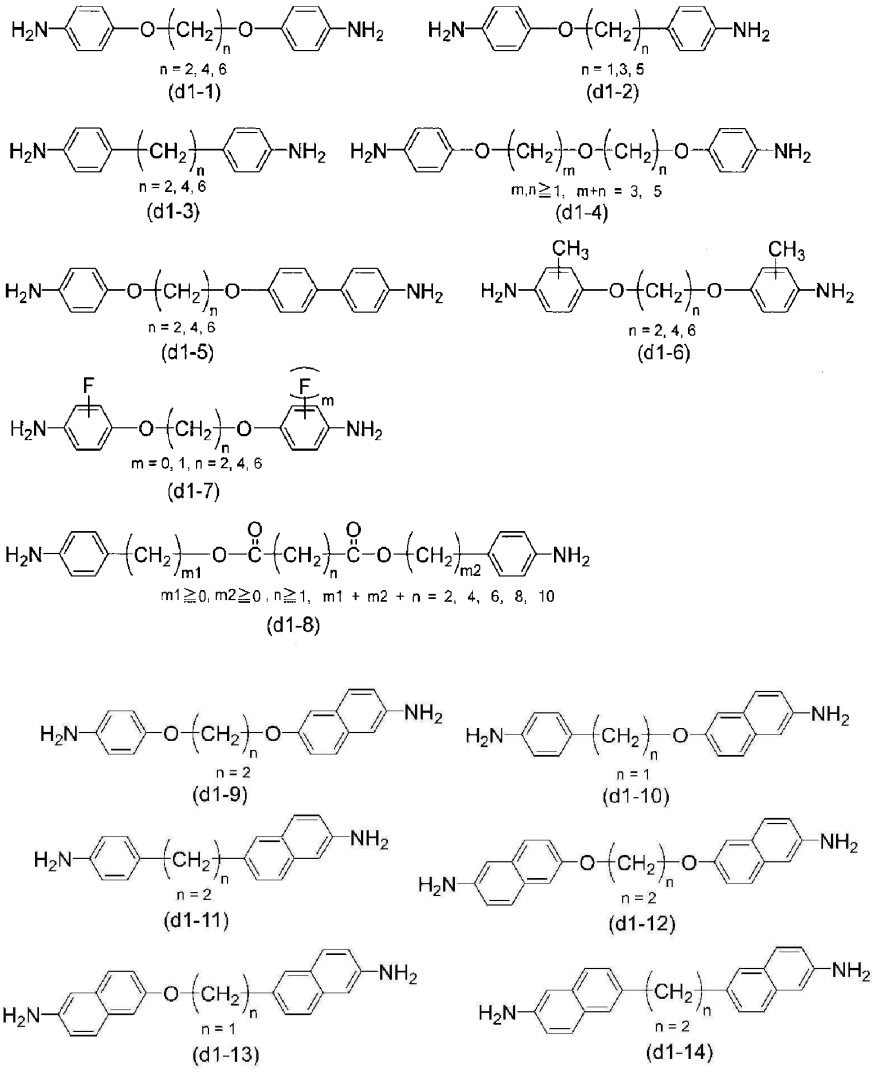
제 1 항에 있어서,

상기 식 (0) 에 있어서의 Y 가, 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스(4-아미노페녹시)메탄, 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄, 1,3-비스(4-아미노페네틸)우레아, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노벤조페논 또는 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠에서 유래하는 2 가의 유기기인, 액정 배향제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (1) 에 있어서의 Y_1 이, 하기 식 (d1-1) ~ (d1-14) 로 나타내는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기인, 액정 배향제.



청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

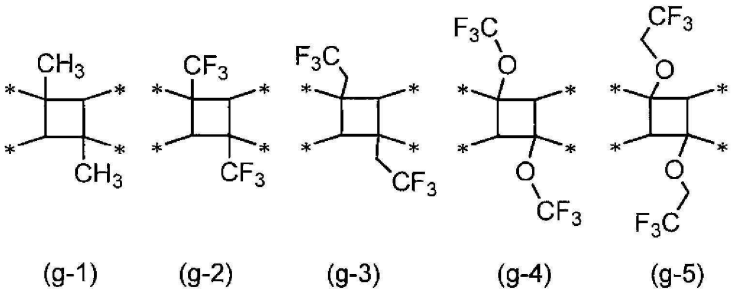
상기 반복 단위 (a0), 반복 단위 (a1) 및 그들의 이미드화한 반복 단위의 합계가, 전체 반복 단위에 대하여 5 몰% 이상인, 액정 배향제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기가 하기 식 (g-1) ~ (g-5) 중 어느 것으로 나타내는 4 가의 유기기인,

액정 배향제.



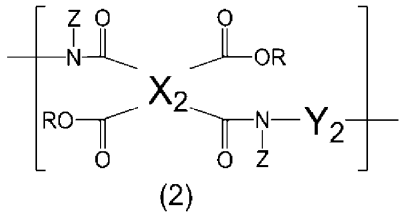
(g-1) (g-2) (g-3) (g-4) (g-5)

(식 (g-1) ~ 식 (g-5) 중, * 는 결합손을 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 (A) 가, 추가로 상기 반복 단위 (a0) 또는 (a1) 과는 상이한, 하기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위 (a2) 를 갖는 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체인, 액정 배향제.



(2)

(식 중, X_2 는 4 가의 유기기를 나타내고, Y_2 는 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는 방향족 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, R, Z 는 상기 식 (0) 의 R, Z 와 동일한 의미이다.)

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

방향족 디아민 (d0) 및 방향족 디아민 (d1) 중 어느 일방 또는 양방이, 탄소수 4 ~ 40 의 방향족 디아민인, 액정 배향제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

광 배향법용인, 액정 배향제.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로부터 얻어지는, 액정 배향막.

청구항 10

제 9 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

청구항 11

하기의 공정 (1) ~ (3) 을 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

공정 (1) : 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정

공정 (2) : 공정 (1) 에서 도포된 액정 배향제를 가열하여 막을 얻는 공정

공정 (3) : 공정 (2) 에서 얻어진 막에 편광된 자외선을 조사하는 공정

청구항 12

제 11 항에 있어서,

하기의 공정 (4) 를 추가로 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

공정 (4) : 공정 (3) 에서 얻어진 막을, 100 ℃ 이상, 또한, 공정 (2) 보다 높은 온도에서 소성하는 공정

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 공정 (2) 는, 40 ~ 180 ℃ 의 온도 범위에서 가열하여 막을 얻는 공정인, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막의 제조 방법에 의해 얻어지는 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 액정 배향제, 액정 배향막, 및 액정 표시 소자에 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 방식, VA 방식 등의 종전계 방식이나, IPS 방식, FFS (프린지 필드 스위칭) 방식 등의 횡전계 방식이 알려져 있다.

[0003] 현재, 공업적으로 가장 보급되어 있는 액정 배향막은, 전극 기판 상에 형성된, 폴리아믹산 및/또는 이것을 이미드화한 폴리이미드로 이루어지는 막의 표면을, 면, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 일방향으로 문지르는, 이른바 러빙 처리를 실시함으로써 제조되고 있다. 러빙 처리는, 간편하고 생산성이 우수한 공업적으로 유용한 방법이다. 그러나, 액정 표시 소자의 고성능화, 고정세화, 대형화에 수반하여, 러빙 처리로 발생하는 배향막의 표면의 흠집, 발진, 기계적인 힘이나 정전기에 의한 영향, 나아가서는, 배향 처리면 내의 불균일성 등의 여러 가지 문제가 분명해지고 있다. 러빙 처리에 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 (비특허문헌 1, 특허문헌 1 참조).

[0004] 액정 표시 소자의 구성 부재인 액정 배향막은, 액정을 균일하게 배열시키기 위한 막이며, 액정 배향성은 중요한 특성의 하나이다. 그러나, 상기 광 배향법으로 얻어지는 액정 배향막은, 종래의 러빙 처리로 얻어지는 액정 배향막에 비해 액정 배향성이 낮아지는 경향이 있어, 그 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 장치의 적용 범위가 한정되어 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

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

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2015/050135호 팜플렛

비특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 또, 실제의 액정 표시 소자에서는, 제조상의 편차 등에 의해 액정 표시 소자면 내에서 트위스트각이 약간 흐트러져 버린다. 그러면, 이와 같은 면내 편차에서 기인하여, 액정 표시 소자에서는 흑표시시의 밝기가 면내에서 흐트러져 버린다.

[0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 높은 액정 배향성을 갖고, 흑표시시의 면내에서의 밝기의 편차를 억제한, 콘트라스트가 향상된 액정 표시 소자를 얻을 수 있고, 광 배향법용에 적합한 액정 배향제를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

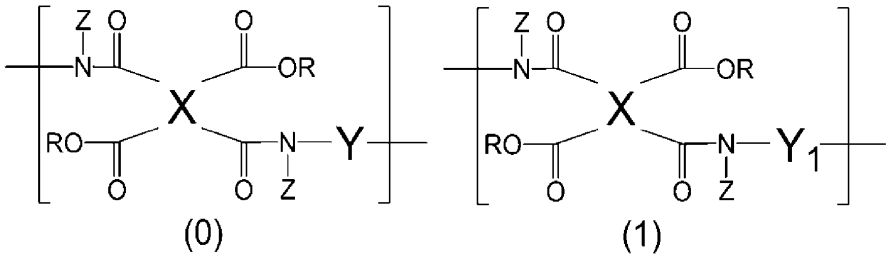
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는 예의 연구를 진행시킨 결과, 특정한 성분을 함유하는 액정 배향제를 사용함으로써, 상기 과제를 해결 가능한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 구체적으로는 하기를 요지로 하는 것이다.

[0010] 또한, 본 명세서 전체를 통하여, 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, * 는 결합손을 나타낸다.

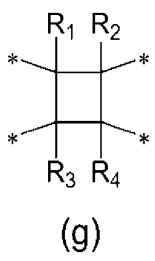
[0011] 하기 식 (0) 으로 나타내는 반복 단위 (a0) 및 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위 (a1) 을 함유하는 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로서, 상기 이미드화 중합체의 이미드화율이 80 ~ 95 % 인 중합체 (A) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] (식 (0) 및 식 (1) 중, X 는 하기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기를 나타내고, Y 는 이하의 조건 (1) 및 조건 (2) 를 만족하는 방향족 디아민 (d0) 에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, Y_1 은, 이하의 조건 (1) 및 조건 (3) 을 만족하는 방향족 디아민 (d1) 에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, R, Z 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, X 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[0015] [화학식 2]

[0016] 

[0017] (식 (g) 중, R_1 내지 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, 또는 페닐기를 나타내고, R_1 내지 R_4 의 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기를 나타내고, 또, 상기

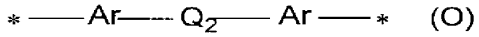
알킬기, 알케닐기, 알키닐기 및 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기에 포함되는 $-CH_2-$ 의 일부는, -O- 로 치환되어도 된다.)

[0018] 조건 (1) : 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는다.

[0019] 조건 (2) : 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행은 아니다.

[0020] 조건 (3) : 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행하고, 하기 식 (0) 로 나타내는 부분 구조를 갖는다.

[0021] [화학식 3]

[0022] 

(O)

[0023] (식 (0) 중, Ar 은 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, 고리 상의 임의의 수소 원자는, 할로겐 원자 또는 1 가의 유기기로 치환되어도 되고, Q_2 는 $-(CH_2)_n-$ (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 상기 $-(CH_2)_n-$ 의 임의의 $-CH_2-$ 를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.).

발명의 효과

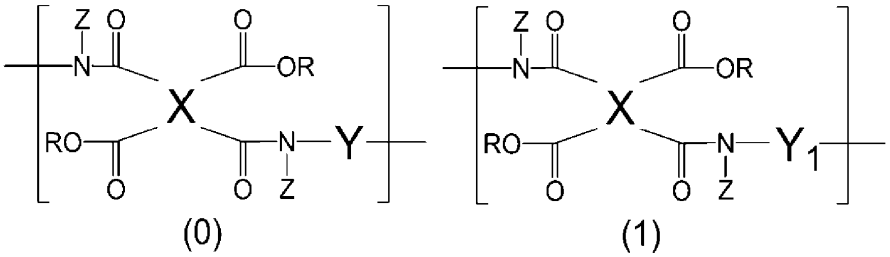
[0024] 본 발명에 의하면, 높은 액정 배향성과, 흑표시시의 면내에서의 밝기의 편차가 억제된 콘트라스트가 우수한 액정 표시 소자 및 이것을 얻을 수 있는 광 배향법용에 적합한 액정 배향제가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] <중합체 (A)>

[0026] 본 발명의 액정 배향제는, 상기 식 (0) 으로 나타내는 반복 단위 (a0) 및 상기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위 (a1) 을 함유하는 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로서, 상기 이미드화 중합체의 이미드화율이 80 ~ 95 % 인 중합체 (A) 를 함유한다.

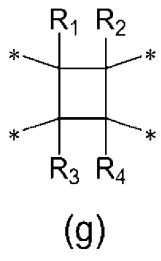
[0027] [화학식 4]

[0028] 

(0) (1)

[0029] (식 (0) 및 식 (1) 중, X 는 하기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기를 나타내고, Y 는 이하의 조건 (1) 및 조건 (2) 을 만족하는 방향족 디아민 (d0) 에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, Y_1 은, 이하의 조건 (1) 및 조건 (3) 을 만족하는 방향족 디아민 (d1) 에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, R, Z 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, X 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[0030] [화학식 5]

[0031] 

(g)

[0032] (식 (g) 중, R_1 내지 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, 또는 페닐기를 나타내고, R_1 내지 R_4 의 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기를 나타내고, 또, 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 및 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기에 포함되는 $-CH_2-$ 의 일부는, -O- 로 치환되어도 되고, * 는 결합손을 나타낸다.)

[0033] 조건 (1) : 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는다.

[0034] 조건 (2) : 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행은 아니다.

[0035] 조건 (3) : 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행하고, 하기 식 (O) 로 나타내는 부분 구조를 갖는다.

[0036] [화학식 6]

[0037]

[0038] (식 (O) 중, Ar 은 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, 고리 상의 임의의 수소 원자는, 할로겐 원자 또는 1 가의 유기기로 치환되어도 되고, Q_2 는 $-(CH_2)_n-$ (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 상기 $-(CH_2)_n-$ 의 임의의 $-CH_2-$ 를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타내고, * 는 결합손을 나타낸다.)

[0039] 이와 같은 구성으로 함으로써, 높은 액정 배향성과, 콘트라스트가 우수한 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.

[0040] 여기서, 상기 조건 (3) 의 「아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행하고」 란, 방향족 디아민을 구·봉상의 분자 구조 모형 (예를 들어 마루젠 출판사 제조 HGS 분자 구조 모형) 으로 나타냈을 때, 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행이 되도록 배치할 수 있다는 것을 의미한다. 또, 상기 조건 (2) 의 「아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행이 아니다」 란, 방향족 디아민을 구·봉상의 분자 구조 모형으로 나타냈을 때, 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행이 되도록 배치할 수 없다는 것을 의미한다.

[0041] 상기 이외 방법으로서 예를 들어, 분자 모델링 (Chem3D Ultra Version 16.0.1.4) 을 사용하여, 분자 구조의 최적화 및 에너지의 최소화를 디폴트 MM2 역장 설정에 의해 실시하여, 최소 (제곱 평균 제곱근) RMS 구배 0.010 에 수속시켜 실시했을 경우에, 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행이 되도록 배치되는 경우를 상기 조건 (3) 의 「아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행」 이라고 하고, 아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행이 되도록 배치되지 않는 경우를 상기 조건 (2) 의 「아미노기에서 유래하는 2 개의 탄소-질소 결합축이 서로 평행은 아니다」 로 정의할 수 있다.

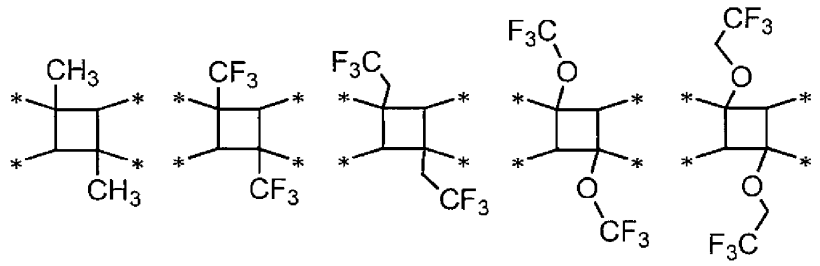
[0042] 상기 식 (g) 의 R_1 ~ R_4 에 있어서의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 상기 R_1 ~ R_4 에 있어서의 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기의 구체예로는, 예를 들어 비닐기, 프로페닐기, 부티닐기 등을 들 수 있고, 이들은 직사슬형이어도 되고 분기형이어도 된다. 상기 R_1 ~ R_4 에 있어서의 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기의 구체예로는, 예를 들어 에티닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기 등을 들 수 있다. 상기 R_1 ~ R_4 에 있어서의 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기로는, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다. 또, 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 및 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기에 포함되는 $-CH_2-$ 의 일부는, -O- 로 치환되어도 된다.

[0043] 또한, 본 발명의 효과를 효율적으로 얻는 관점에서, R_1 내지 R_4 의 적어도 하나는 상기 정의 중의 수소 원자 이외의 기를 나타낸다. 상기 구성으로 함으로써, 폴리이미드막의 광 반응성이 높아져, 얻어지는 액정 배향막의 면내 이방성이 높아지므로, 제조시에 발생하는 액정 표시 소자면 내에서의 트위스트각의 편차에 의한 콘트라스트의 저하가 억제된다.

[0044] 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기는, 광 반응성이 높은 관점에서, 그 중에서도 하기 식 (g-1) ~ (g-5)

중 어느 것으로 나타내는 4 가의 유기기가 바람직하고, 하기 식 (g-1) 로 나타내는 4 가의 유기기인 것이 더욱 바람직하다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0045] [화학식 7]



(g-1) (g-2) (g-3) (g-4) (g-5)

[0046]

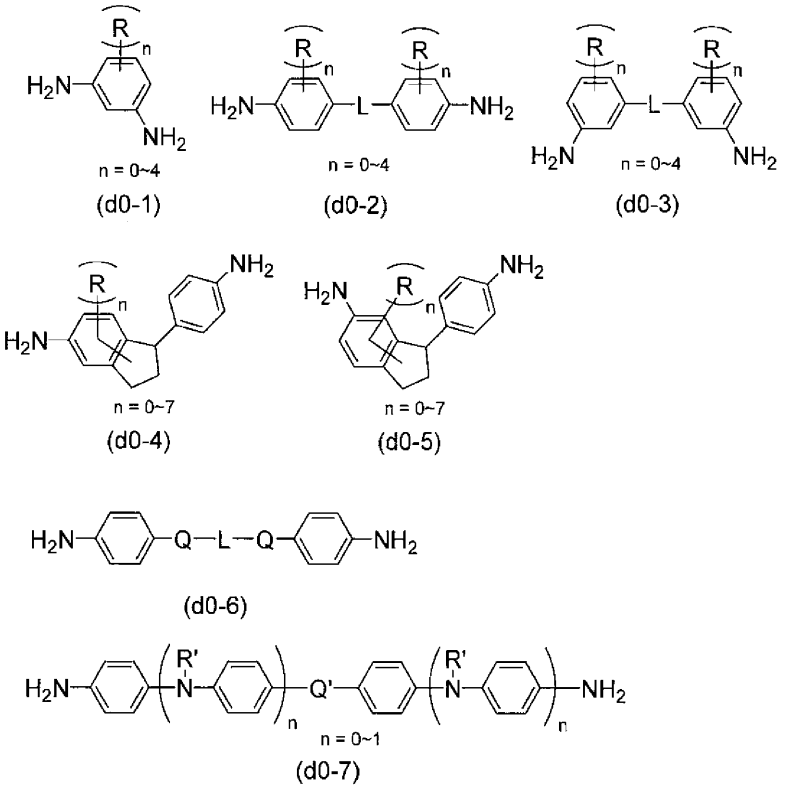
[0047] 상기 식 (O) 에 있어서의 Ar 의 고리 상의 임의의 수소 원자는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기 등의 1 가의 유기기로 치환되어도 된다. 이들 1 가의 유기기의 구체예로서, 상기 R_1 ~ R_4 에서 예시한 구조를 들 수 있다.

[0048] (방향족 디아민 (d0))

[0049] 상기 방향족 디아민 (d0) 은, 본 발명의 효과가 효율적으로 얻어지는 관점에서, 그 중에서도, 탄소수 4 ~ 40 의 방향족 디아민이 바람직하다. 구체예로는, 분자 내에 방향 고리를 하나 함유하는 방향족 디아민, 분자 내에 방향 고리를 2 개 함유하고, 그 2 개의 방향 고리가, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, -O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-, -NR-C(=O)-, -NR- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.), 탄소수 2 ~ 20 의 알킬렌기 또는 그 알킬렌기의 $-CH_2-$ 의 일부가 -O-, $-Si(CH_3)_2-$, -C(=O)-, -O-C(=O)-, -NR-C(=O)-, -NR- 로 치환된 2 가의 유기기로 연결되고, 연결기가 갖는 주사슬 방향의 탄소 원자, 산소 원자, 규소 원자 및 질소 원자의 합계수가 홀수개인 방향족 디아민, 분자 내에 방향 고리를 1 개와 인단 구조를 갖는 방향족 디아민, 분자 내에 방향 고리를 3 개 이상 갖는 방향족 디아민, 복소 고리 구조를 갖는 방향족 디아민을 들 수 있다. 상기 방향 고리로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리를 들 수 있고, 벤젠 고리 및 나프탈렌 고리가 바람직하고, 벤젠 고리가 보다 바람직하다. 또, 상기 방향 고리 상의 수소 원자의 일부는, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 5 의 1 가의 유기기, 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 상의 수소 원자의 일부가 하이드록시기로 치환된 기, 또는 -NH(Boc) (Boc 는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.) 로 치환되어도 된다.

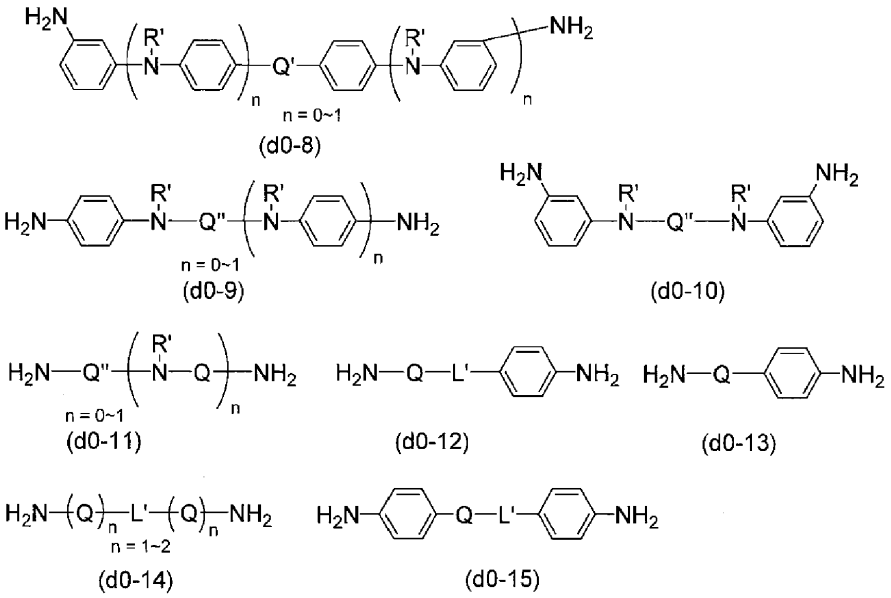
[0050] 보다 구체적으로는, 하기 식 (d0-1) ~ (d0-15) 로 나타내는 방향족 디아민, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르를 들 수 있다.

[0051] [화학식 8]



[0052]

[0053] [화학식 9]



[0054]

[0055] (상기 식 중에 있어서, R 은, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 카르복시기, 할로겐 원자, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 5 의 1 가의 유기기, 또는 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 상의 수소 원자의 일부가 하이드록시기로 치환된 기를 나타내고, R'는, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다. 또, R 및 R' 가 복수 있는 경우, 각 R 및 R' 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

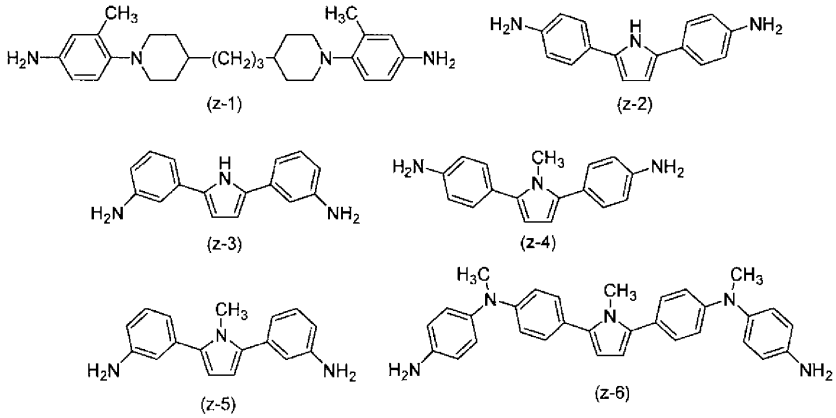
L 은 $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, -O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -NR-C(=O)-NR-, -NR- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.), 탄소수 2 ~ 20 의 알킬렌기 또는 그 알킬렌기의 $-CH_2-$ 의 일부가 -O-, $-Si(CH_3)_2-$, -C(=O)-, -O-C(=O)-, -NR-C(=O)- 또는 -NR- 로 치환된 2 가의 유기기를 나타내고, 주사슬 방향의 탄소 원자, 산소 원자, 규소 원자 및 질소 원자의 합계수가 홀수개이다. L' 는,

상기 L 로 정의한 2 가의 유기기 중, -NR- 이외의 2 가의 유기기를 나타낸다. Q, Q', Q" 는 복소 고리를 나타낸다. 단, Q' 와 벤젠 고리 사이에서 형성되는 각각의 결합은, 서로 평행이 아니고, 식 (d0-10), 식 (d0-11) 에 있어서, Q" 와 질소 원자 사이에서 형성되는 각각의 결합은, 서로 평행은 아니다. 식 (d0-9) 에 있어서, n 이 0 인 경우, Q" 와 질소 원자 사이에서 형성되는 각각의 결합은 서로 평행하고, n 이 1 인 경우, Q" 와 질소 원자 사이에서 형성되는 각각의 결합은 서로 평행은 아니다. 또, 식 (d0-13) 에 있어서, Q 와 인접하는 질소 원자 및 탄소 원자 사이에서 각각 형성되는 결합은, 서로 평행이 아니다. 상기 식 중에 Q 가 복수 있는 경우, 각 Q 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 상기 동일 식 중의 n 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[0056] 상기 Q, Q', Q" 에 있어서의 복소 고리의 구체예로는, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 벤조이미다졸, 푸린, 퀴놀린, 이소 퀴놀린, 나프티리딘, 퀴녹살린, 프탈라진, 트리아진, 카르바졸, 아크리딘, 피페리딘, 피페라진, 피롤리딘, 헥사메틸렌이민, 옥사졸린 등을 들 수 있다. 또한, 상기 복소 고리 상의 임의의 수소 원자는, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 3 의 불소 함유 알콕시기 및 불소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 치환되어 있어도 된다. 복소 고리의 보다 바람직한 구체예는, 피롤, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 벤조이미다졸, 카르바졸, 피페리딘, 피페라진, 옥사졸린이다. 상기 「Q' 와 벤젠 고리 사이에서 형성되는 각각의 결합은 서로 평행이 아니다」 란, 예를 들어 피리딘을 예로 들면, 벤젠 고리와 결합하는 피리딘의 결합 위치가 2,4- 위치, 2,6- 위치, 3,5- 위치인 것을 나타내고, 「Q" 와 질소 원자 사이에서 형성되는 각각의 결합은 서로 평행이 아니다」 란, 피리딘을 예로 들면, 질소 원자와 결합하는 피리딘의 결합 위치가 2,4- 위치, 2,6- 위치 또는 3,5- 위치인 것을 나타낸다. 「Q" 와 질소 원자 사이에서 형성되는 각각의 결합은 서로 평행하다」 란, 피리딘을 예로 들면, 질소 원자와 결합하는 피리딘의 결합 위치가 2,5- 위치인 것을 나타낸다. 또, 「Q 와 인접하는 질소 원자 및 탄소 원자 사이에서 각각 형성되는 결합은 서로 평행이 아니다」 란, 피리딘을 예로 들면, 인접하는 질소 원자 또는 탄소 원자와 결합하는 피리딘의 결합 위치가 2,4- 위치, 2,6- 위치 또는 3,5- 위치인 것을 나타낸다.

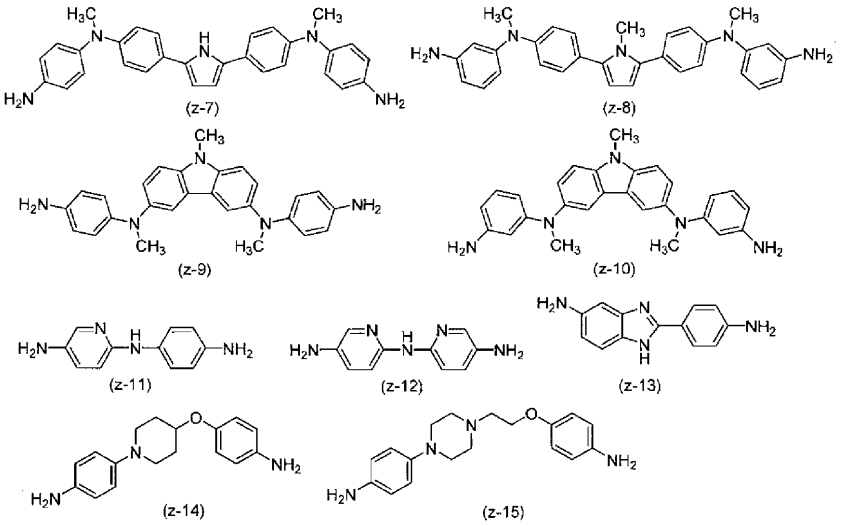
[0057] 더욱 바람직한 방향족 디아민 (d0) 의 구체예로서, 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르시놀, 3,5-디아미노벤질알코올, 2,4-디아미노벤조산, 3,5-디아미노벤조산, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스(4-아미노페녹시)메탄, 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄, 1,3-비스(4-아미노페네틸)우레아, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노벤조페논, 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, 하기 식 (Dp-1) ~ (Dp-2) 로 나타내는 디아민, 하기 식 (5-1) ~ (5-4) 로 나타내는 디아민, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, 하기 식 (z-1) ~ 식 (z-17), 하기 식 (Ox-1) ~ 식 (Ox-2) 등의 복소 고리를 분자 내에 함유하는 방향족 디아민, 또는 하기 식 (Si-1) 로 나타내는 디아민을 들 수 있다. 하기 식 (5-1) ~ (5-4) 중, 「Boc」 는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.

[0058] [화학식 10]



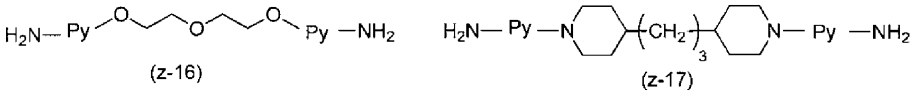
[0059]

[0060] [화학식 11]



[0061]

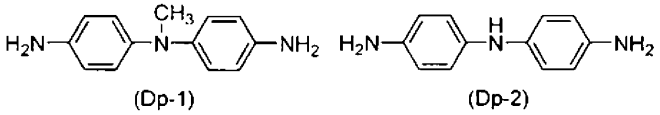
[0062] [화학식 12]



[0063]

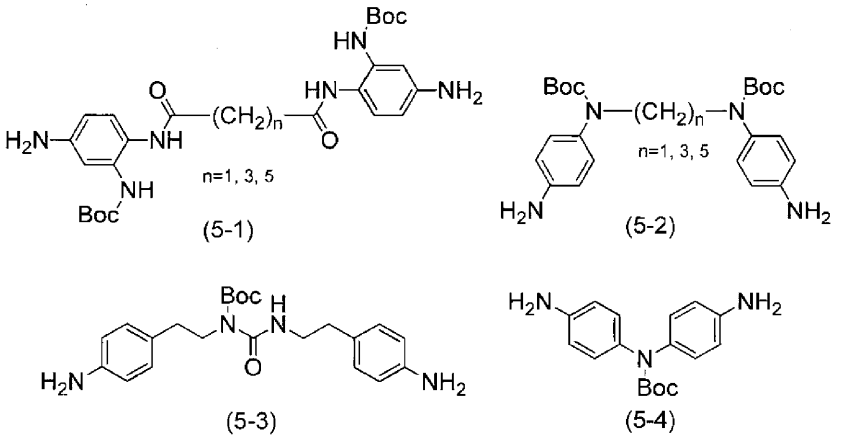
[0064] (식 중, Py 는, 각각 독립적으로 2,5-피리디닐렌기 또는 2,5-피리미디닐렌기를 나타낸다.)

[0065] [화학식 13]



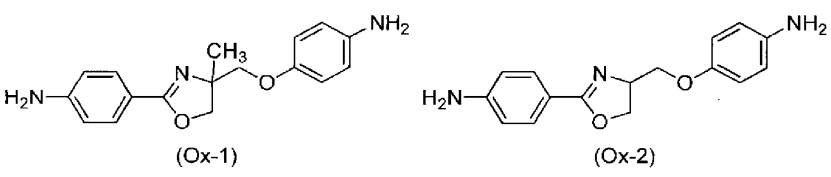
[0066]

[0067] [화학식 14]



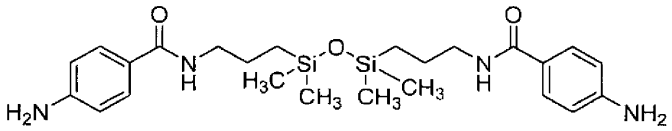
[0068]

[0069] [화학식 15]



[0070]

[0071] [화학식 16]



(Si-1)

[0072]

[0073] 상기 식 (1) 에 있어서의 Y 는, 액정 배향성을 높이는 관점에서, 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스(4-아미노페녹시)메탄, 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄, 1,3-비스(4-아미노페네틸)우레아, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 4,4'-디아미노벤조페논 또는 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠에서 유래하는 2 가의 유기기가 바람직하다.

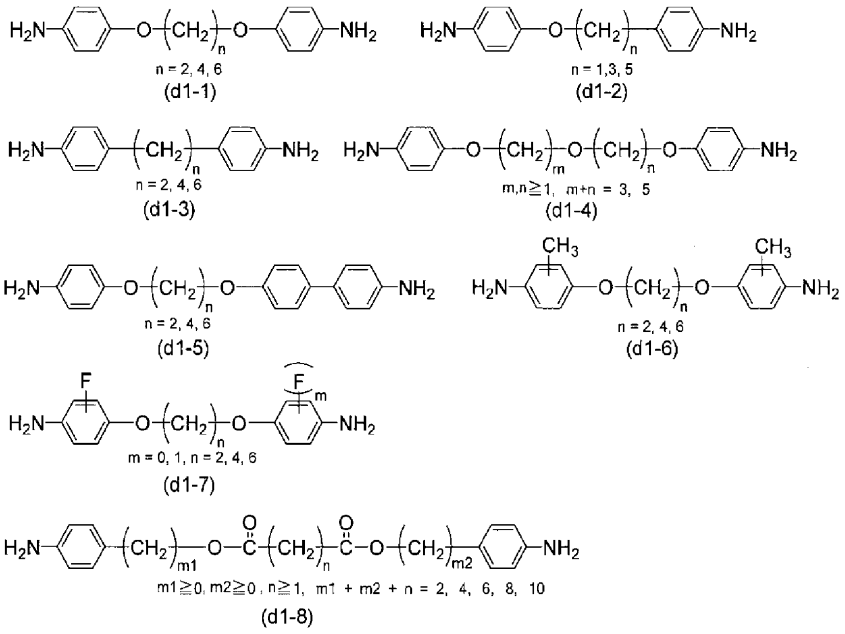
[0074] (방향족 디아민 (d1))

[0075] 상기 방향족 디아민 (d1) 은, 본 발명의 효과가 효율적으로 얻어지는 관점에서, 그 중에서도, 탄소수 4 ~ 40 의 방향족 디아민이 바람직하다. 또, 상기 (d1) 에 있어서의 Q_2 가 갖는 주사슬 방향의 탄소 원자 및 산소 원자의 합계수가 짝수개인 것이 바람직하다. 주사슬 방향의 탄소 원자 및 산소 원자의 바람직한 합계수로는, 2n (n 은 1 ~ 9 의 정수를 나타내고, 1 ~ 8 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하다.) 이다.

방향족 디아민의 구체예로서, 상기 식 (0) 로 나타내는 부분 구조에 2 개의 아미노기가 결합한 방향족 디아민을 들 수 있다.

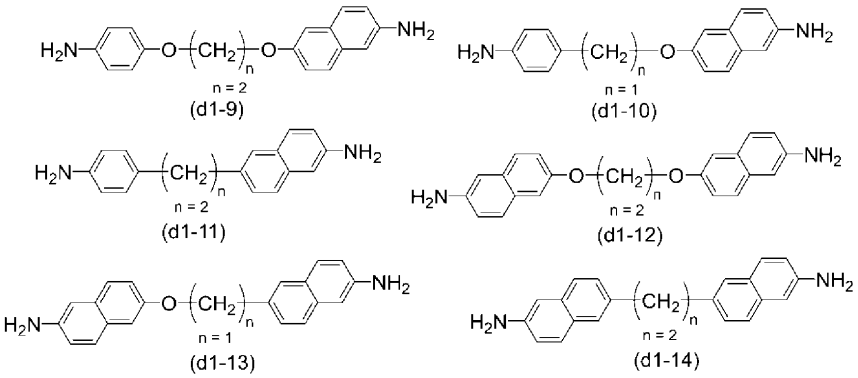
[0076] 상기 식 (1) 에 있어서의 Y_1 은, 액정 배향성을 높이는 관점에서 하기 식 (d1-1) ~ (d1-14) 로 나타내는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기가 바람직하다.

[0077] [화학식 17]



[0078]

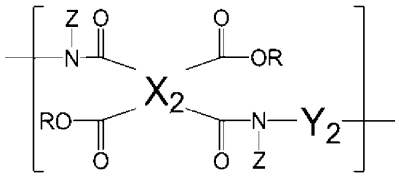
[0079] [화학식 18]



[0080]

[0081] 상기 중합체 (A) 는, 추가로 상기 반복 단위 (a0) 또는 (a1) 과는 상이한, 하기 식 (2) 로 나타내는 반복 단위 (a2) 를 갖는 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체여도 된다.

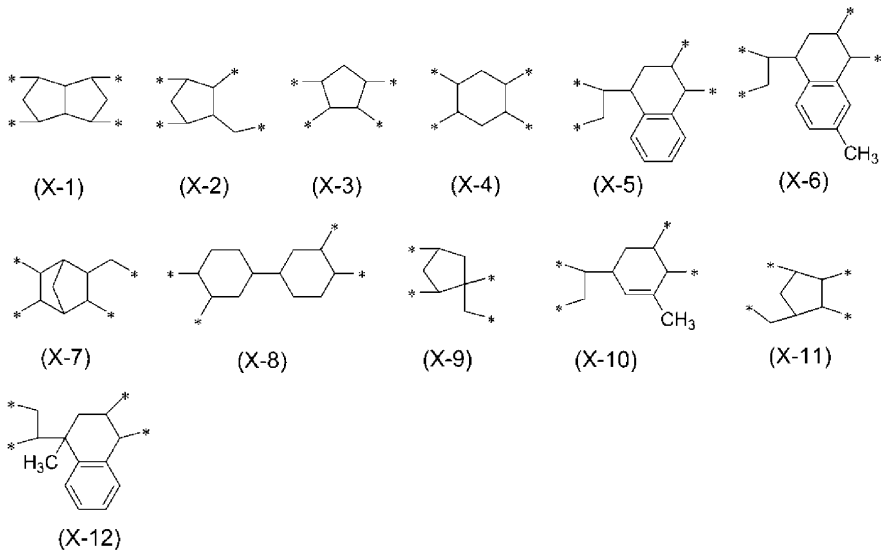
[0082] [화학식 19]



[0083]

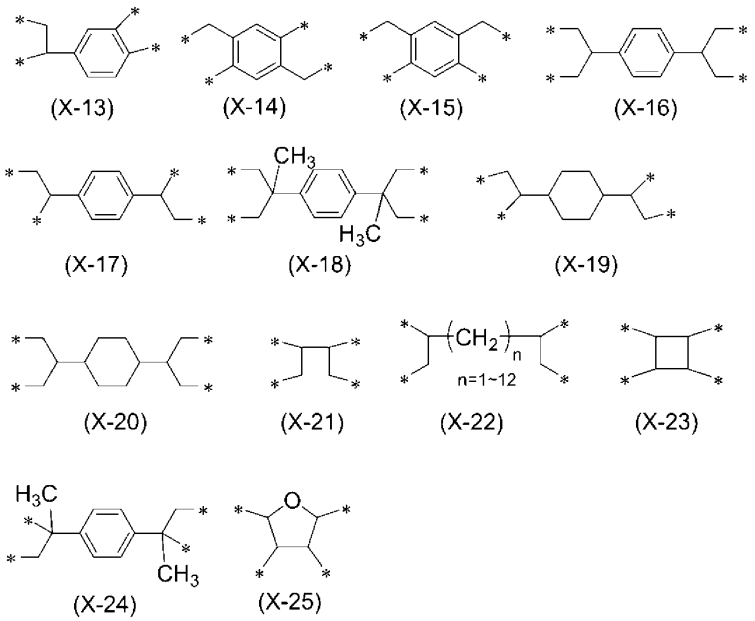
[0084] 상기 식 (2) 중, X_2 는 4 가의 유기기를 나타내고, Y_2 는 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는 방향족 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타내고, R, Z 는 상기 식 (0) 의 R, Z 와 동일한 의미이다. 단, X_2 가 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기와 동일한 의미인 경우에는, Y_2 는 상기 식 (0) 에 있어서의 Y 로 정의한 2 가의 유기기 또는 상기 식 (1) 에 있어서의 Y_1 로 정의한 2 가의 유기기 이외의 구조를 나타낸다. X_2 의 구체예로는, 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기 외에, 하기 식 (X-1) ~ (X-25) 중 어느 것으로 나타내는 4 가의 유기기, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물에서 유래하는 4 가의 유기기 등을 들 수 있다.

[0085] [화학식 20]



[0086]

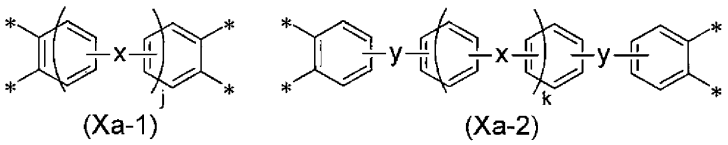
[0087] [화학식 21]



[0088]

[0089] 여기서, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물이란, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 등의 방향 고리에 결합하는 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 2 무수물을 말한다. 구체예를 들면, 하기 식 (Xa-1) ~ (Xa-2) 중 어느 것으로 나타내는 4 가의 유기기, 하기 식 (Xr-1) ~ (Xr-7) 로 나타내는 4 가의 유기기를 들 수 있다.

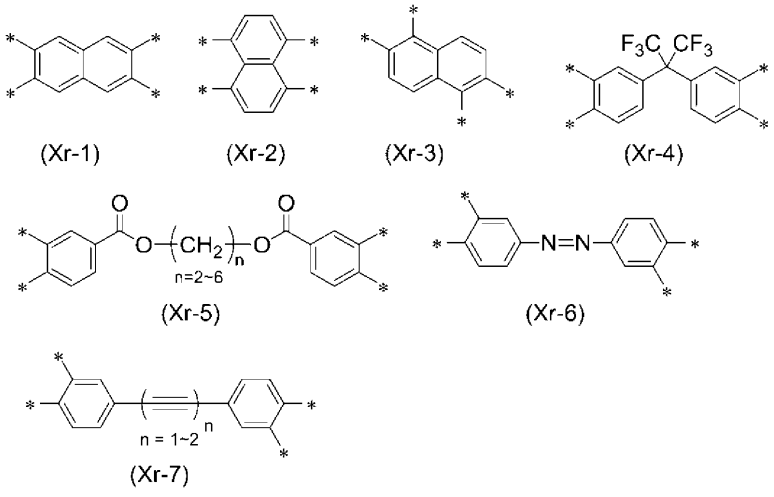
[0090] [화학식 22]



[0091]

[0092] (상기 식 (Xa-1) ~ (Xa-2) 중, x 및 y 는, 각각 독립적으로, 단결합, 에테르, 카르보닐, 에스테르, 탄소수 1 ~ 10 의 알칸디일기, 1,4-페닐렌, 술포닐 또는 아미드기이다. j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이다. * 는 결합손을 나타낸다.)

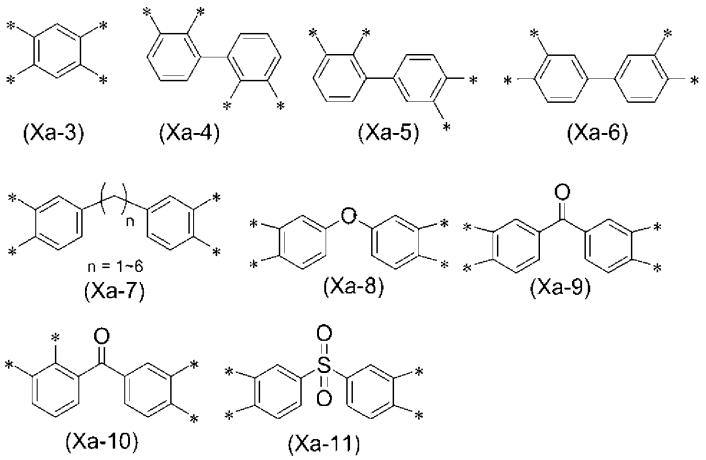
[0093] [화학식 23]



[0094]

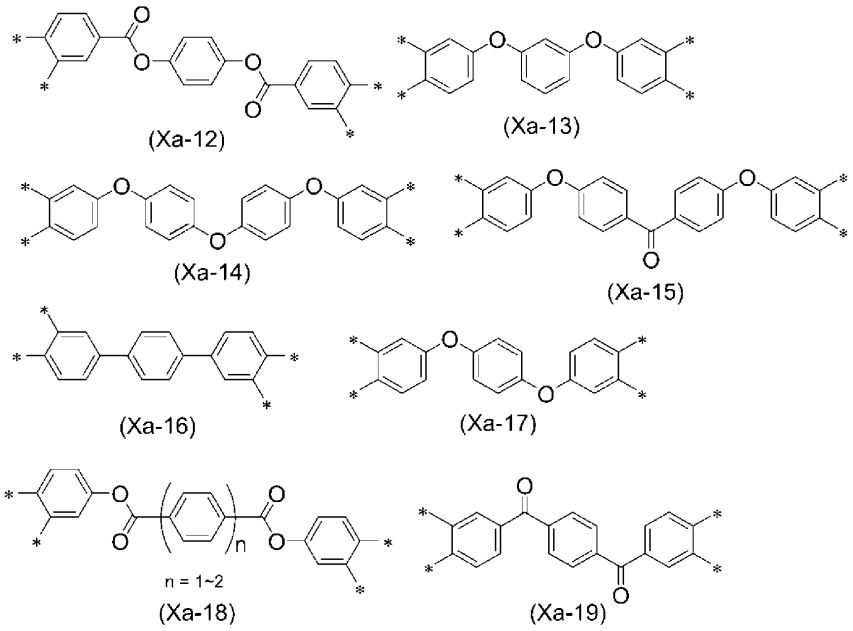
[0095] 상기 식 (Xa-1) 또는 (Xa-2) 로 나타내는 4 가의 유기기는, 하기 식 (Xa-3) ~ (Xa-19) 중 어느 것으로 나타내는 구조여도 된다.

[0096] [화학식 24]



[0097]

[0098] [화학식 25]

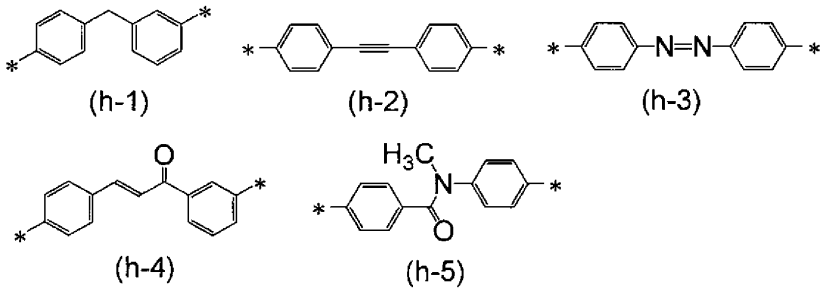


[0099]

[0100] 본 발명의 효과를 효율적으로 얻는 관점에서, X_2 는 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기 또는 상기 식 (X-1) ~ (X-25) 중 어느 것으로 나타내는 4 가의 유기기인 것이 바람직하고, 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기인 것이 보다 바람직하다.

[0101] Y_2 의 2 가의 유기기의 구체예로는, 상기 식 (0) 에 있어서의 Y 로 정의한 2 가의 유기기 또는 상기 식 (1) 에 있어서의 Y_1 로 정의한 2 가의 유기기 외에, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-디아미노나프탈렌, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 등의 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 기, 하기 식 (h-1) 로 나타내는 2 가의 유기기, 하기 식 (h-2) ~ (h-4) 등의 광 배향성기를 갖는 2 가의 유기기, (h-5) 로 나타내는 2 가의 유기기, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 2,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산, 하기 식 (Dp-5) ~ (Dp-6) 등의 디페닐아민 골격을 갖는 디아민, 하기 식 (5-5) ~ (5-9) 등의 「-N(D)- (D 는 카르바메이트계 보호기, 보다 바람직하게는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.)」 를 분자 내에 갖는 디아민, (z-18) ~ (z-23) 으로 나타내는 디아민 등의 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 기를 들 수 있다.

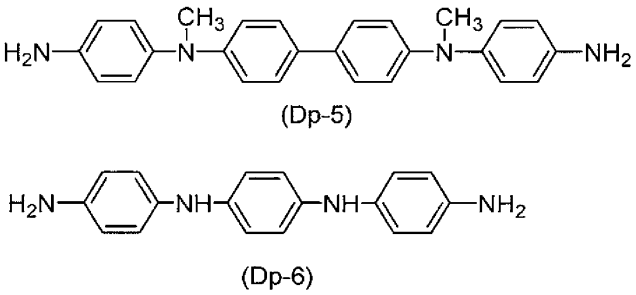
[0102] [화학식 26]



[0103]

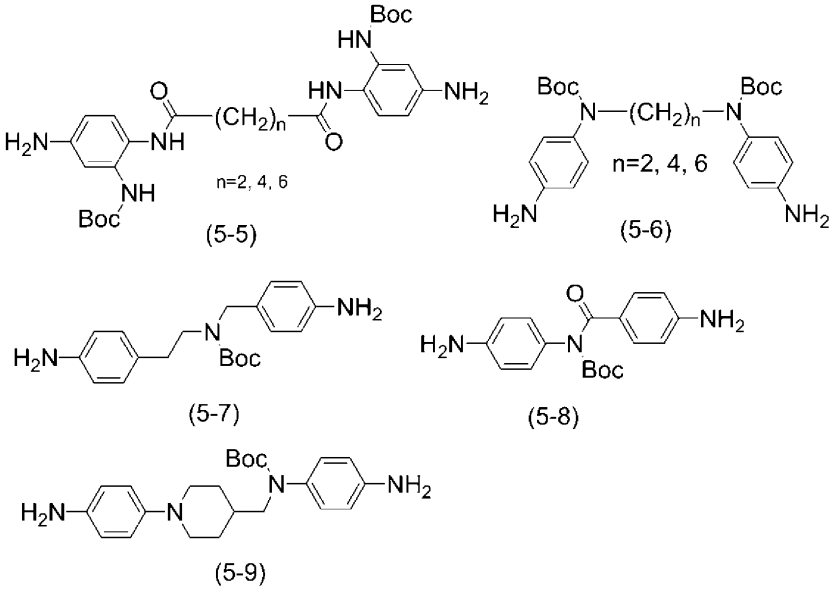
[0104] (상기 식 중, * 는 결합손을 나타낸다.)

[0105] [화학식 27]



[0106]

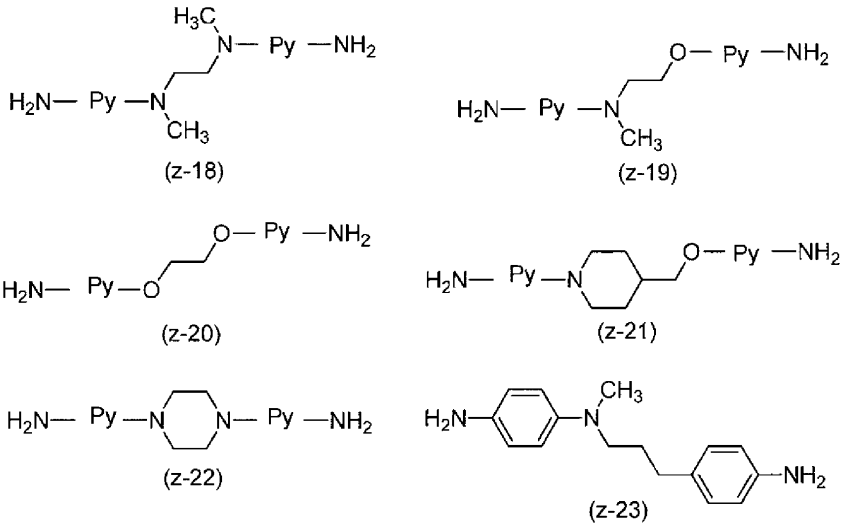
[0107] [화학식 28]



[0108]

[0109] (상기 식 중, Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.)

[0110] [화학식 29]

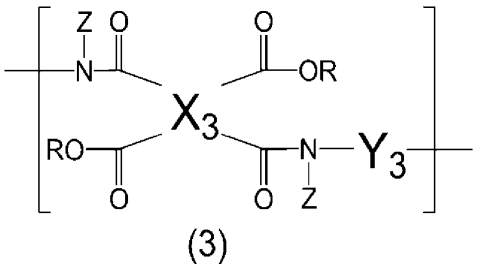


[0111]

[0112] (상기 식 중, Py 는, 각각 독립적으로 2,5-피리디닐렌기 또는 2,5-피리미디닐렌기를 나타낸다.)

[0113] 상기 중합체 (A) 는, 추가로 상기 반복 단위 (a0), (a1), (a2) 와는 상이한, 하기 식 (3) 으로 나타내는 반복 단위 (a3) 을 갖는 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체여도 된다.

[0114] [화학식 30]

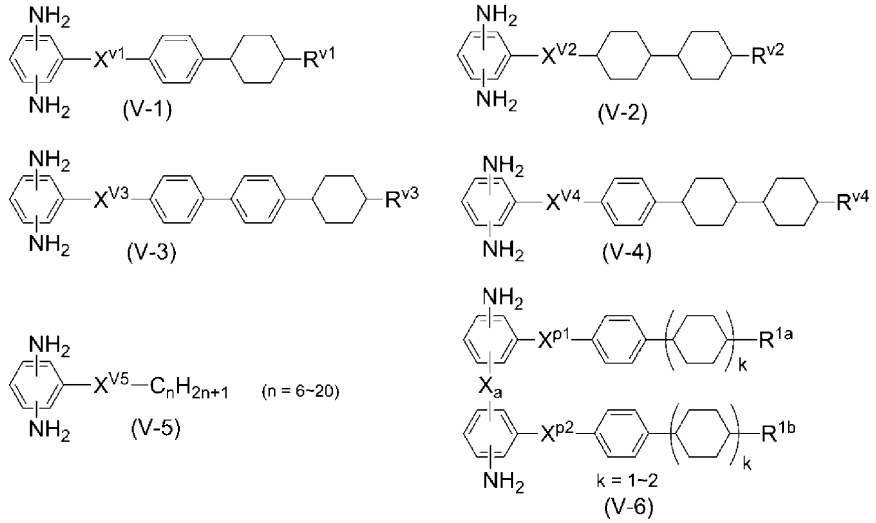


[0115]

[0116] 식 중, X_3 은 4 가의 유기기를 나타내고, Y_3 은 상기 식 (2) 에 있어서의 Y_2 로 정의한 2 가의 유기기 이외의 2 가의 유기기를 나타내고, R, Z 는 상기 식 (0) 의 R, Z 와 동일한 의미이다. 단, X_3 이 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기와 동일한 의미인 경우에는, Y_3 은 상기 식 (0) 에 있어서의 Y 로 정의한 2 가의 유기기 또는 상기 식 (1) 에 있어서의 Y_1 로 정의한 2 가의 유기기 이외의 구조를 나타낸다. X_3 의 구체예로는, 상기 식 (2) 에 있어서의 X_2 에서 예시한 구조를 들 수 있고, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 바람직하게는 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기이다.

[0117] Y_3 의 2 가의 유기기의 구체예로는, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, 메타크릴산2-(2,4-디아미노페녹시)에틸, 2,4-디아미노-N,N-디알릴아닐린 등의 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민, 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스테닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노벤조산콜레스테닐, 3,5-디아미노벤조산라노스타닐, 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 등의 스테로이드 골격을 갖는 디아민, 하기 식 (V-1) ~ (V-6) 으로 나타내는 디아민, 하기 식 (z-24) ~ (z-25) 로 나타내는 디아민, 하기 식 (5-10) ~ (5-13) 으로 나타내는 디아민, 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄 등의 지환식 디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸 등의 지방족 디아민 등의 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 기, 국제 공개공보 2018/117239호에 기재된 식 (Y-1) ~ (Y-167) 중 어느 것으로 나타내는 기를 들 수 있다. 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, Y_3 은, 식 (5-10) ~ (5-13) 으로 나타내는 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 기가 바람직하다.

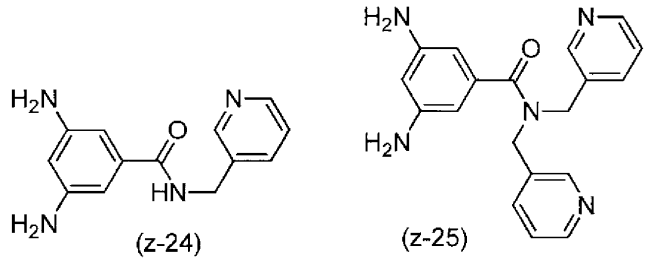
[0118] [화학식 31]



[0119]

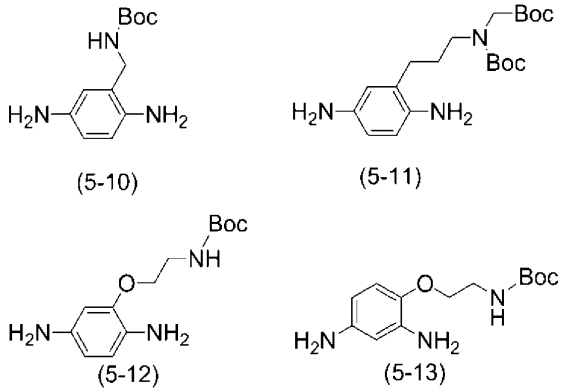
[0120] (상기 식 (V-1) ~ (V-6) 중, X^{v1} ~ X^{v4}, X^{p1} ~ X^{p2} 는, 각각 독립적으로, $-(CH_2)_a-$ (a 는 1 ~ 15 의 정수이다.), -CONH-, -NHCO-, $-CON(CH_3)-$, -NH-, -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타내고, X^{v5} 는 -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타내고, Xa 는, 단결합, -O-, -NH-, $-O-(CH_2)_m-O-$ (m 은 1 ~ 6 의 정수를 나타낸다.) 를 나타내고, R^{v1} ~ R^{v4}, R^{1a} ~ R^{1b} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기 또는 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시알킬기를 나타낸다.)

[0121] [화학식 32]



[0122]

[0123] [화학식 33]



[0124]

[0125] (상기 식 중, Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.)

[0126] 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 중합체 (A) 는, 반복 단위 (a0), 반복 단위 (a1) 및 그들의 이미드화한 반복 단위의 합계가, 전체 반복 단위에 대하여 5 몰% 이상인 것이 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0127] 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 중합체 (A) 는, 반복 단위 (a1) 및 그 이미드화한 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 1 ~ 40 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 1 ~ 35 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 30 몰% 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0128] 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 중합체 (A) 는, 반복 단위 (a2) 및 그 이미드화한 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 1 ~ 95 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 1 ~ 90 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 90 몰% 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0129] 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 중합체 (A) 는, 반복 단위 (a3) 및 그 이미드화한 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 1 ~ 40 몰% 포함하는 것이 바람직하고, 1 ~ 30 몰% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 25 몰% 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

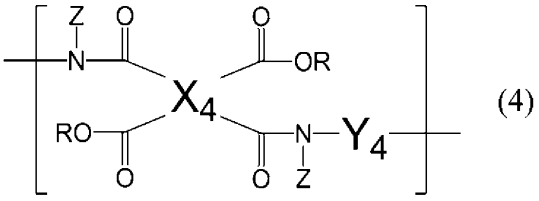
[0130] 또한, 중합체 (A) 가 갖는 이미드화한 반복 단위는 95 몰% 이하이다.

[0131] 중합체 (A) 가, 반복 단위 (a0), 반복 단위 (a1), 및 그들의 이미드화한 반복 단위 이외의 반복 단위를 포함하는 경우에는, 반복 단위 (a0), 반복 단위 (a1), 및 그들의 이미드화한 반복 단위의 합계가 95 몰% 이하인 것이 바람직하고, 90 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0132] <중합체 (B)>

[0133] 본 발명의 액정 배향제는, 상기 중합체 (A) 이외에, 폴리이미드 전구체 및 이미드화율이 80 % 미만인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (B) 를 함유해도 된다. 본 발명의 효과를 효율적으로 얻는 관점에서, 중합체 (B) 로는, 하기 식 (4) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 중합체를 들 수 있다.

[0134] [화학식 34]

[0135] 

(4)

[0136] (상기 식 (4) 중, X_4 는 4 가의 유기기이고, Y_4 는 2 가의 유기기이다. Z 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, tert-부톡시카르보닐기, 또는 9-플루오레닐메톡시카르보닐기를 나타내고, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.)

[0137] 상기 식 (4) 의 X_4 에 있어서의 4 가의 유기기로는, 지방족 테트라카르복실산 2 무수물에서 유래하는 4 가의 유기기, 지환식 테트라카르복실산 2 무수물에서 유래하는 4 가의 유기기 또는 방향족 테트라카르복실산 2 무수물에서 유래하는 4 가의 유기기를 들 수 있고, 구체예로는 상기 X_2 에서 예시한 4 가의 유기기를 들 수 있다. 본 발명의 효과를 효율적으로 얻는 관점에서, X_4 는, 상기 식 (g) 로 나타내는 4 가의 유기기, 상기 식 (X-1) ~ (X-25) 중 어느 것으로 나타내는 4 가의 유기기, 상기 식 (Xa-1) ~ (Xa-2) 로 나타내는 4 가의 유기기 또는 상기 식 (Xr-1) ~ (Xr-7) 로 나타내는 4 가의 유기기 (이들을 총칭하여 「특정한 4 가의 유기기」 라고도 한다.) 가 바람직하다.

[0138] 중합체 (B) 는, 본 발명의 효과를 효율적으로 얻는 관점에 있어서, X_4 가 상기 특정한 4 가의 유기기인 반복 단위를 중합체 (B) 에 포함되는 전체 반복 단위의 5 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 10 몰% 이상 포함하는 것이 보다 바람직하다.

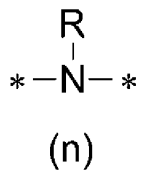
[0139] 상기 식 (4) 의 Y_4 에 있어서의 2 가의 유기기로는, 상기 식 (0) 에 있어서의 Y 또는 상기 식 (1) ~ (3) 에 있어서의 Y_1 ~ Y_3 에서 예시한 2 가의 유기기를 들 수 있다. 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에 있어서, 중합체 (B) 는 Y_4 가 질소 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 함유 구조 (이하, 질소 함유 구조라고도 한다.) 를 갖는 디아민, 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 3,5-디아미노벤질알코올, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르시놀, 카르복시기를 갖는 디

아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 2 가의 유기기 및 1,3-비스(4-아미노페네틸)우레아 등의 우레아 결합을 갖는 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 2 가의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 2 가의 유기기 (이들을 총칭하여 「특정한 2 가의 유기기」 라고도 한다.) 인 반복 단위를 포함하는 중합체인 것이 바람직하다.

[0140] 상기 질소 함유 복소 고리로는, 예를 들어, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 벤조이미다졸, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 나프티리딘, 퀴녹살린, 프탈라진, 트리아진, 카르바졸, 아크리딘, 피페리딘, 피페라진, 피롤리딘, 헥사메틸렌이민 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 퀴놀린, 카르바졸 또는 아크리딘이 바람직하다.

[0141] 질소 함유 구조를 갖는 디아민이 가지고 있어도 되는 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기는, 예를 들어, 하기 식 (n) 으로 나타낸다.

[0142] [화학식 35]



[0143]

[0144] 상기 식 (n) 에 있어서, R 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 1 가의 탄화수소기를 나타내고, 「*」 는, 탄화수소기에 결합하는 결합손을 나타낸다.

[0145] 상기 식 (n) 중의 R 의 1 가의 탄화수소기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기 ; 시클로헥실기 등의 시클로알킬기 ; 페닐기, 메틸페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. R 은, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0146] 질소 함유 구조를 갖는 디아민의 구체예로는, 예를 들어, 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,N'-비스(4-아미노페닐)-벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐아민, N,N-비스(4-아미노페닐)-메틸아민, 상기 식 (Dp-1) ~ 식 (Dp-6) 으로 나타내는 디아민 또는 상기 식 (z-1) ~ 식 (z-25) 로 나타내는 디아민을 들 수 있다.

[0147] 상기 카르복시기를 갖는 디아민의 구체예로는, 2,4-디아미노벤조산, 2,5-디아미노벤조산, 3,5-디아미노벤조산 또는 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산을 들 수 있다.

[0148] 중합체 (B) 는, 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에 있어서, Y_4 가 상기 특정한 2 가의 유기기인 반복 단위를 중합체 (B) 에 포함되는 전체 반복 단위의 1 몰% 이상 포함해도 되고, 5 몰% 이상 포함해도 된다.

[0149] 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에 있어서, 중합체 (A) 와 중합체 (B) 의 함유 비율이, [중합체 (A)]/[중합체 (B)] 의 질량비로 10/90 ~ 90/10 이어도 되고, 20/80 ~ 90/10 이어도 되고, 20/80 ~ 80/20 이어도 된다.

[0150] <폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 및 폴리이미드의 제조 방법>

[0151] 본 발명에 사용되는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산에스테르, 폴리아믹산 및 그 이미드화 중합체인 폴리이미드는, 예를 들어, 국제 공개공보 WO2013/157586에 기재되는 바와 같은 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

[0152] 본 발명의 중합체 (A) 는, 상기한 폴리이미드 전구체를 이미드화함으로써 얻어진다. 중합체 (A) 에 있어서는, 폴리이미드 전구체가 갖는 반복 단위가 폐환되어 있지만, 폴리이미드 전구체가 갖는 전체 반복 단위에 대한 폐환되는 반복 단위의 비율 (폐환율 또는 이미드화율이라고도 한다.) 은 80 ~ 95 % 이고, 바람직하게는 82 ~ 95 %, 보다 바람직하게는 85 ~ 95 % 이다.

[0153] 상기의 구성으로 함으로써, 얻어지는 액정 배향막이 높은 액정 배향성을 갖기 때문에, 상기한 본 발명의 효과를 얻는 것이 가능해진다.

[0154] <중합체의 용액 점도 · 분자량>

[0155] 본 발명에 사용되는 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 및 폴리이미드는, 이것을 농도 10 ~ 15 질량% 의 용액으

로 했을 때, 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.

[0156] 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 ~ 300,000 이다. 또, Mw 와, GPC 에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 수평균 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 배향성 및 안정성을 확보할 수 있다.

[0157] <액정 배향제>

[0158] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (A) 및 필요에 따라 중합체 (B) 를 함유한다. 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (A), 중합체 (B) 에 더하여, 그 밖의 중합체를 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 중합체의 종류로는, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리오르가노실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 또는 그 유도체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0159] 액정 배향제는, 액정 배향막을 제조하기 위해서 사용되는 것이고, 균일한 박막을 형성시킨다는 관점에서, 도포액의 형태를 취한다. 본 발명의 액정 배향제에 있어서도 상기한 중합체 성분과, 유기 용매를 함유하는 도포액인 것이 바람직하다. 그 때, 액정 배향제 중의 중합체의 농도는, 형성시키고자 하는 도막의 두께의 설정에 따라 적절히 변경할 수 있다. 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서, 1 질량% 이상이 바람직하고, 용액의 보존 안정성의 점에서는, 10 질량% 이하가 바람직하다. 특히 바람직한 중합체의 농도는, 2 ~ 8 질량% 이다.

[0160] 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 중합체 성분이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸술폭사이드, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드 (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% 인 것이 보다 바람직하고, 30 ~ 80 질량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0161] 또, 액정 배향제에 함유되는 유기 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 이하에 나타내지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0162] 예를 들어, 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디이소부틸카르비놀(2,6-디메틸-4-헵탄올), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 1,2-부톡시에탄, 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, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 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.

[0163] 그 중에서도, 디이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타

논, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 또는 디이소부틸케톤이 바람직하다.

[0164] 빈용매의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 용매 전체의 1 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 20 ~ 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.

[0165] 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.

[0166] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 성분 및 유기 용매 이외의 성분 (이하, 첨가제 성분이라고도 한다.) 을 추가적으로 함유해도 된다. 이와 같은 첨가제 성분으로는, 액정 배향막과 기판의 밀착성이나 액정 배향막과 시일제의 밀착성을 높이기 위한 밀착 보조제, 이미드화 촉진하기 위한 화합물, 액정 배향막의 강도를 높이기 위한 화합물 (이하, 가교성 화합물이라고도 한다.), 액정 배향막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 유전체나 도전 물질 등을 들 수 있다.

[0167] 상기 가교성 화합물로서, AC 잔상에 대해 양호한 내성을 발현하고, 막 강도의 개선이 높은 관점에서, 옥시라닐기, 옥세타닐기, 보호 이소시아네이트기, 보호 이소티오시아네이트기, 옥사졸린 고리 구조를 포함하는 기, 멜드럼산 구조를 포함하는 기, 시클로카보네이트기, 및 하기 식 (d) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물, 그리고 하기 식 (e) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (이하, 이들을 총칭하여 화합물 (C) 라고도 한다.) 이어도 된다.

[0168] [화학식 36]



(d) (e)

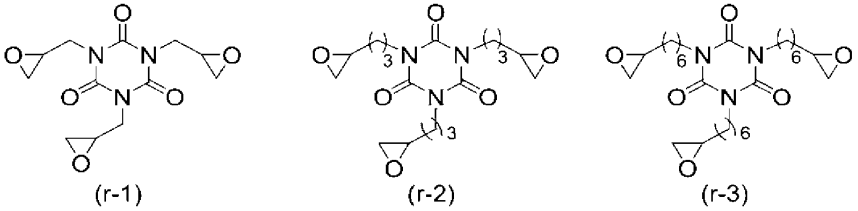
[0169]

[0170] (식 (d) 중, R_2 및 R_3 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 또는 「*-CH_2-OH」 이고, * 는 결합손을 나타낸다. 식 (e) 중, A 는 방향 고리를 갖는 (m + n) 가의 유기기를 나타내고, R 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, m 은 1 ~ 6 의 정수를 나타내고, n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다.)

[0171] 식 (e) 에 있어서, 상기 A 의 방향 고리 상의 수소 원자는, 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 등의 1 가의 유기기로 치환되어 있어도 된다.

[0172] 옥시라닐기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 평10-338880호의 단락 [0037] 에 기재된 화합물이나, 국제 공개공보 WO2017/170483호에 기재된 트리아진 고리를 골격에 갖는 화합물 등의 2 개 이상의 옥시라닐기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 중, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라글리시딜-p-페닐렌디아민, 하기 식 (r-1) ~ (r-3) 으로 나타내는 화합물 등의 질소 원자를 함유하는 화합물이어도 된다.

[0173] [화학식 37]

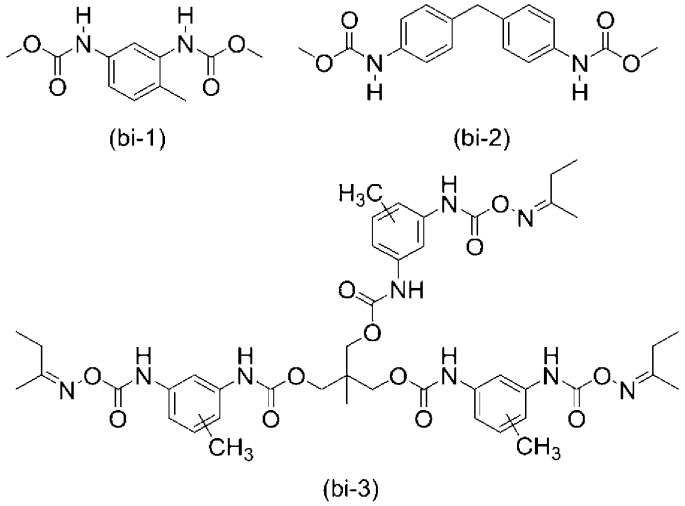


[0174]

[0175] 옥세타닐기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개공보 2011/132751호의 단락 [0170] ~ [0175] 에 기재된 2 개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0176] 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 2014-224978호의 단락 [0046] ~ [0047] 에 기재된 2 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 국제 공개공보 2015/141598호의 단락 [0119] ~ [0120] 에 기재된 3 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물 등을 들 수 있고, 하기 식 (bi-1) ~ (bi-3) 으로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0177] [화학식 38]



[0178]

[0179] 보호 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 2016-200798호에 기재된, 2 개 이상의 보호 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0180] 옥사졸린 고리 구조를 포함하는 기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 2007-286597호의 단락 [0115] 에 기재된, 2 개 이상의 옥사졸린 고리 구조를 포함하는 화합물을 들 수 있다.

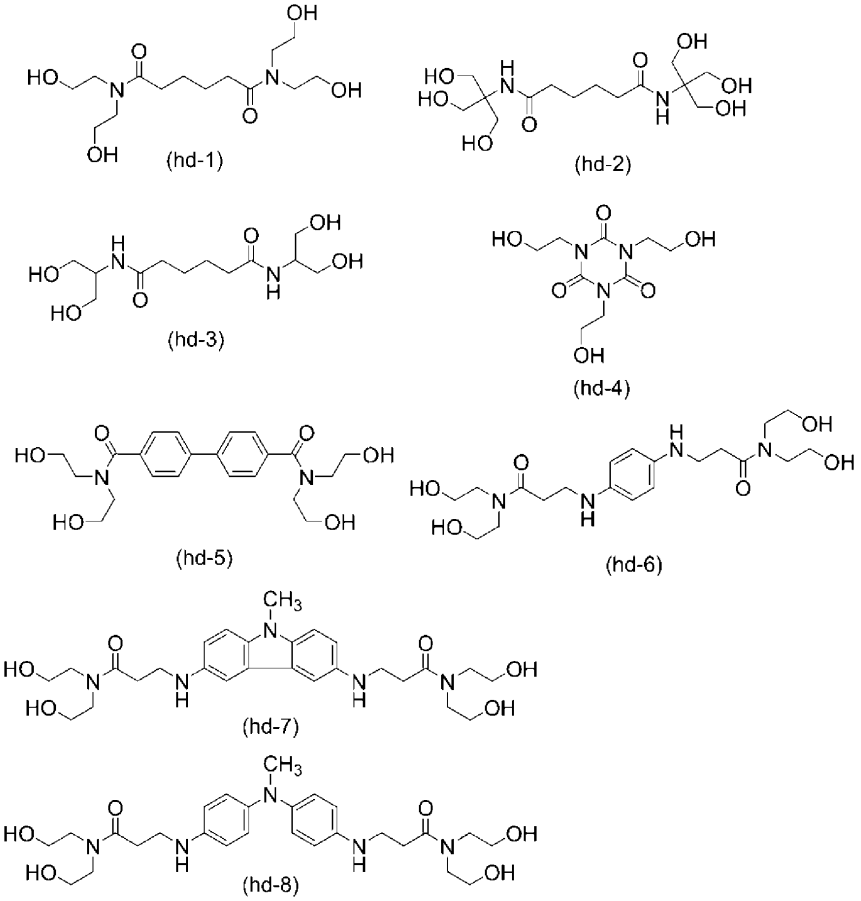
[0181] 멜드럼산 구조를 포함하는 기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개공보 WO2012/091088호에 기재된, 멜드럼산 구조를 2 개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0182] 시클로카보네이트기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개공보 WO2011/155577호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0183] 식 (d) 로 나타내는 기의 R_2, R_3 의 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기를 들 수 있다.

[0184] 식 (d) 로 나타내는 기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개공보 WO2015/072554호나, 일본 공개특허공보 2016-118753호의 단락 [0058] 에 기재된, 식 (d) 로 나타내는 기를 2 개 이상 갖는 화합물, 일본 공개특허공보 2016-200798호에 기재된 화합물 등을 들 수 있고, 하기 식 (hd-1) ~ (hd-8) 로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0185] [화학식 39]

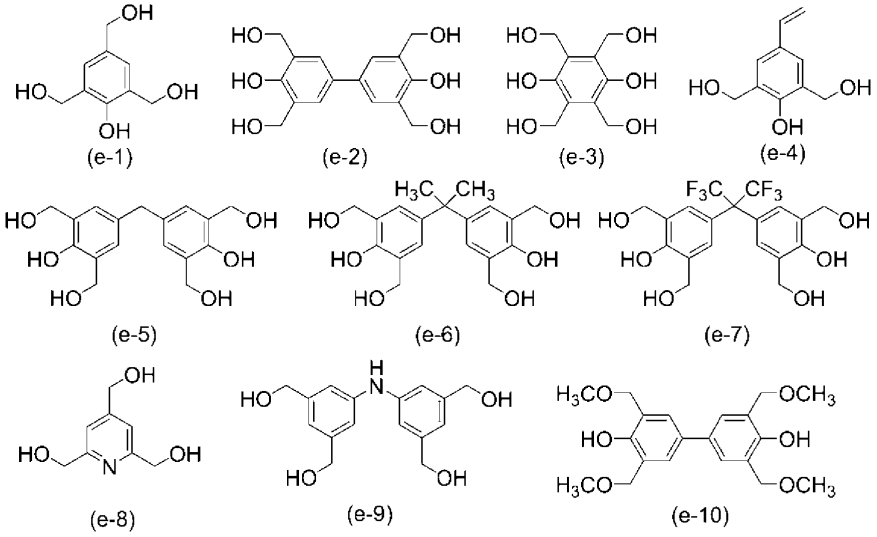


[0186]

[0187] 식 (e) 의 A 에 있어서의 방향 고리를 갖는 (m + n) 가의 유기기로는, 탄소수 6 ~ 30 의 (m + n) 가의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기가 직접 또는 연결기를 개재하여 결합한 (m + n) 가의 유기기, 방향족 복소 고리를 갖는 (m + n) 가의 기를 들 수 있다. 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로는, 예를 들어 피롤 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 카르바졸 고리, 피리다진 고리, 피라진 고리, 벤조이미다졸 고리, 인돌 고리, 퀴녹살린 고리, 아크리딘 고리 등을 들 수 있다. 연결기로는, -NR- (R 은 수소 원자 또는 메틸기), 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 또는 알킬렌기로부터 수소 원자를 1 개 제거한 기, 2 가 또는 3 가의 시클로헥산 고리 등을 들 수 있다. 또한, 알킬렌기의 임의의 수소 원자는, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기 등의 유기기로 치환되어도 된다. 식 (e) 의 R 에 있어서의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로는, 상기 식 (g) 에 있어서의 R_1 ~ R_4 에서 예시한 알킬기의 구체예를 들 수 있다.

[0188] 구체예를 든다면, 국제 공개공보 WO2010/074269호에 기재된 화합물, 하기 식 (e-1) ~ (e-10) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0189] [화학식 40]



[0190]

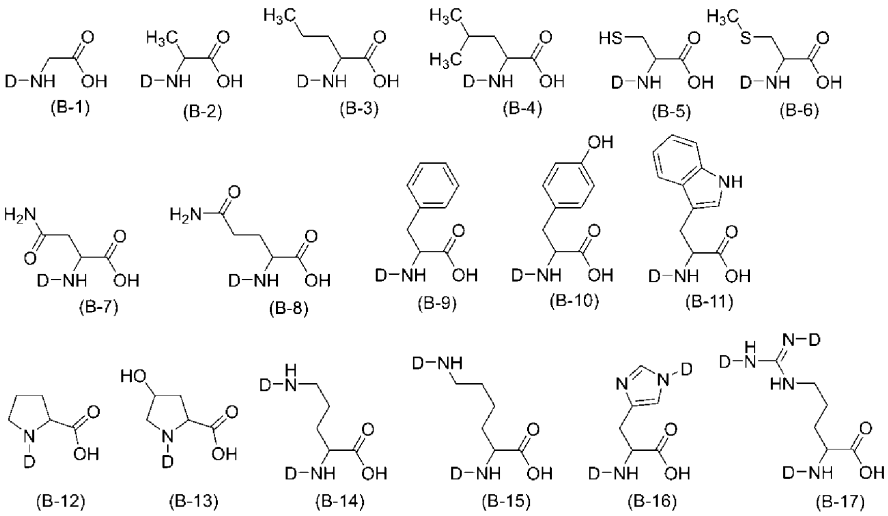
[0191] 상기 화합물은 가교성 화합물의 일례이고, 이들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 국제 공개공보 2015/060357호의 53 페이지 [0105] ~ 55 페이지 [0116] 에 개시되어 있는 상기 이외의 성분 등을 들 수 있다. 또, 가교성 화합물은, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0192] 본 발명의 액정 배향제에 있어서의 가교성 화합물의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 가교 반응이 진행되고, 또한 AC 잔상에 대해 양호한 내성을 발현하는 관점에서, 보다 바람직하게는 1 ~ 15 질량부이다.

[0193] 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-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 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-(트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 실란 커플링제를 들 수 있다. 실란 커플링제를 사용하는 경우에는, AC 잔상에 대해 양호한 내성을 발현하는 관점에서, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 20 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0194] 상기 이미드화 촉진하기 위한 화합물로는, 염기성의 부위 (예 : 1 급 아미노기, 지방족 헤테로 고리 (예 : 피롤리딘 골격), 방향족 헤테로 고리 (예 : 이미다졸 고리, 인돌 고리), 또는 구아니디노기 등) 를 갖는 화합물 (단, 상기 가교성 화합물 및 밀착 보조제는 제외한다.), 또는, 소성시에 상기 염기성의 부위가 발생하는 화합물이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 소성시에 상기 염기성의 부위가 발생하는 화합물이고, 구체예를 들면, 하기 식 (B-1) ~ (B-17) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 이미드화 촉진하기 위한 화합물의 함유량은, 중합체 (A) 가 갖는 아믹산, 또는 아믹산에스테르 부위 1 몰에 대하여, 바람직하게는 2 몰 이하, 보다 바람직하게는 1 몰 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 몰 이하가 양호하다.

[0195] [화학식 41]



[0196]

[0197] (상기 식 중 (B-1) ~ (B-17) 중, D 는, 가열에 의해 탈리되는 유기기를 나타내고, 바람직하게는 tert-부톡시카르보닐기, 또는 9-플루오레닐메톡시카르보닐기 중 어느 것이고, D 가 복수 있는 경우, 각 D 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[0198] <액정 배향막의 제조 방법>

[0199] 본 발명의 액정 배향제를 사용한 액정 배향막의 제조 방법은, 상기의 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정 (공정 (1)), 도포한 액정 배향제를 가열하여 막을 얻는 공정 (공정 (2)), 공정 (2) 에서 얻어진 막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 (공정 (3)), 필요에 따라 추가로, 공정 (3) 에서 얻어진 막을, 100 ℃ 이상, 또한, 공정 (2) 보다 높은 온도에서 소성하는 공정 (공정 (4)) 을 순차 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0200] <공정 (1)>

[0201] 본 발명에 사용되는 액정 배향제를 도포하는 기판으로는 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기판, 질화규소 기판, 아크릴 기판 또는 폴리카보네이트 기판 등의 플라스틱 기판 등을 사용할 수도 있다. 그 때, 액정을 구동시키기 위한 ITO 전극 등이 형성된 기판을 사용하면, 프로세스의 간소화의 점에서 바람직하다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편측의 기판만이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것으로도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.

[0202] 액정 배향제의 도포 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 잉크젯법 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 그 밖의 도포 방법으로는, 딥법, 롤 코터법, 슬릿 코터법, 스피너법 또는 스프레이법 등이 있고, 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.

[0203] <공정 (2)>

[0204] 공정 (2) 는, 기판 상에 도포한 액정 배향제를 가열하여, 막을 형성하는 공정이다. 구체적으로는, 공정 (1) 에서 기판 상에 도포된 액정 배향제를, 핫 플레이트, 열순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해, 용매를 증발시키거나, 중합체 중의 아믹산 또는 아믹산에스테르의 열이미드화를 실시하거나 할 수 있다. 공정 (1) 에서 기판 상에 도포된 액정 배향제의 가열 공정은, 임의의 온도와 시간을 선택할 수 있고, 복수회 실시해도 된다. 가열 온도로는, 예를 들어 40 ~ 180 ℃ 에서 실시할 수 있고, 프로세스를 단축하는 관점에서, 40 ~ 150 ℃ 에서 실시하는 것이 바람직하고, 40 ~ 120 ℃ 에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.
가열 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 1 ~ 10 분, 또는 1 ~ 5 분을 들 수 있다. 중합체 중의 아믹산 또는 아믹산에스테르의 열이미드화를 실시하는 경우에는, 상기 공정 후, 예를 들어 190 ~ 250 ℃, 또는 200 ~ 240 ℃ 의 온도 범위에서 가열하는 공정을 할 수 있다. 가열 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 5 ~ 40 분, 또는 5 ~ 30 분의 가열 시간을 들 수 있다.

[0205] <공정 (3)>

[0206] 공정 (3) 은, 공정 (2) 에서 얻어진 막에 편광된 자외선을 조사하는 공정이다. 자외선의 파장으로는, 200 ~ 400 ㎚ 가 바람직하고, 그 중에서도, 200 ~ 300 ㎚ 의 파장을 갖는 자외선이 보다 바람직하다. 액정 배

향성을 개선하기 위해서, 액정 배향막이 도막된 기판을 50 ~ 250 ℃ 에서 가열하면서, 자외선을 조사해도 된다. 또, 상기 방사선의 조사량은, 1 ~ 10,000 mJ/㎠ 가 바람직하고, 100 ~ 5,000 mJ/㎠ 가 보다 바람직하다. 이와 같이 하여 제조한 액정 배향막은, 액정 분자를 일정한 방향으로 안정적으로 배향시킬 수 있다.

[0207] 편광된 자외선의 소광비가 높을수록, 보다 높은 이방성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 직선으로 편광된 자외선의 소광비는 10 : 1 이상이 바람직하고, 20 : 1 이상이 보다 바람직하다.

[0208] <공정 (4)>

[0209] 공정 (4) 는, 공정 (3) 에서 얻어진 막을, 100 ℃ 이상이고, 또한, 공정 (2) 보다 높은 온도에서 소성하는 공정이다. 소성 온도는, 100 ℃ 이상이고, 또한, 공정 (2) 에서의 소성 온도보다 높으면, 특별히 한정되지 않지만, 150 ~ 300 ℃ 가 바람직하고, 150 ~ 250 ℃ 가 보다 바람직하고, 200 ~ 250 ℃ 가 더욱 바람직하다. 소성 시간은, 5 ~ 120 분이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 ~ 60 분, 더욱 바람직하게는, 5 ~ 30 분이다.

[0210] 소성 후의 액정 배향막의 두께는, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 5 ~ 300 ㎚ 가 바람직하고, 10 ~ 200 ㎚ 가 보다 바람직하다.

[0211] 또한, 상기 공정 (3) 또는 (4) 중 어느 공정을 실시한 후, 얻어진 액정 배향막을, 물이나 용매를 사용하여, 접촉 처리를 할 수도 있다.

[0212] 상기 접촉 처리에 사용하는 용매로는, 자외선의 조사에 의해 액정 배향막으로부터 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 또는 아세트산시클로헥실 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 범용성이나 용매의 안전성의 점에서, 물, 2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올 또는 락트산에틸이 바람직하고, 물, 1-메톡시-2-프로판올 또는 락트산에틸이 보다 바람직하다. 용매는, 1 종류여도 되고, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0213] 상기의 접촉 처리, 즉, 편광된 자외선을 조사한 액정 배향막에 물이나 용매를 처리하는 방법으로는, 침지 처리나 분무 처리 (스프레이 처리라고도 한다) 를 들 수 있다. 이들 처리에 있어서의 처리 시간은, 자외선에 의해 액정 배향막으로부터 생성된 분해물을 효율적으로 용해시키는 점에서, 10 초 ~ 1 시간이 바람직하다. 그 중에서도, 1 ~ 30 분간 침지 처리를 하는 것이 바람직하다. 또, 상기 접촉 처리시의 용매는, 상온에서도 가온해도 되지만, 바람직하게는, 10 ~ 80 ℃ 이고, 20 ~ 50 ℃ 가 보다 바람직하다. 또한, 분해물의 용해성의 점에서, 필요에 따라, 초음파 처리 등을 실시해도 된다.

[0214] 상기 접촉 처리 후에, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤 또는 메틸에틸케톤 등의 저비점 용매에 의한 헹굼 (린스라고도 한다) 또는 액정 배향막의 소성을 실시하는 것이 바람직하다. 그 때, 린스와 소성 중 어느 일방을 실시해도 되고, 양방을 실시해도 된다. 소성의 온도는, 150 ~ 300 ℃ 인 것이 바람직하고, 그 중에서도 180 ~ 250 ℃ 인 것이 보다 바람직하고, 200 ~ 230 ℃ 인 것이 더욱 바람직하다. 또, 소성의 시간은, 10 초 ~ 30 분이 바람직하고, 그 중에서도, 1 ~ 10 분이 보다 바람직하다.

[0215] <액정 배향막>

[0216] 본 발명의 액정 배향막은, 상기 액정 배향제로부터 얻어진다.

[0217] 본 발명의 액정 배향막은, IPS 방식이나 FFS 방식 등의 횡전계 방식의 액정 표시 소자의 액정 배향막으로서 바람직하고, 특히, FFS 방식의 액정 표시 소자의 액정 배향막으로서 유용하다.

[0218] <액정 표시 소자>

[0219] 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기 액정 배향막을 구비하는 것이다.

[0220] 액정 표시 소자는, 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막이 부착된 기판을 얻은 후, 이미 알려진 방법으로 액정 셀을 제조하고, 그 액정 셀을 사용하여 얻어진다.

[0221] 액정 셀의 제조 방법의 일례로서, 패시브 매트릭스 구조의 액정 표시 소자를 예로 들어 설명한다. 또한, 화상 표시를 구성하는 각 화소 부분에 TFT (Thin Film Transistor) 등의 스위칭 소자가 형성된 액티브 매트릭스 구조의 액정 표시 소자여도 된다.

[0222] 구체적으로는, 투명한 유리제의 기판을 준비하고, 일방의 기판 상에 코먼 전극을, 타방의 기판 상에 세그먼트 전극을 형성한다. 이들 전극은, 예를 들어 ITO 전극으로 할 수 있고, 원하는 화상 표시를 할 수 있도록 패터닝되어 있다. 이어서, 각 기판 상에, 코먼 전극과 세그먼트 전극을 피복하도록 하여 절연막을 형성한다. 절연막은, 예를 들어, 졸-겔법에 의해 형성된 SiO_2-TiO_2 의 막으로 할 수 있다.

[0223] 다음으로, 각 기판 상에 액정 배향막을 형성하고, 일방의 기판에 타방의 기판을 서로의 액정 배향막면이 대향하도록 하여 중첩하고, 주변을 시일제로 접착한다. 시일제에는, 기판 간극을 제어하기 위해서, 통상, 스페이서를 혼입해 두고, 또, 시일제를 형성하지 않는 면내 부분에도, 기판 간극 제어용의 스페이서를 산포해 두는 것이 바람직하다. 시일제의 일부에는, 외부로부터 액정을 충전 가능한 개구부를 형성해 둔다. 이어서, 시일제에 형성한 개구부를 통해서, 2 장의 기판과 시일제로 포위된 공간 내에 액정 재료를 주입하고, 그 후, 이 개구부를 접착제로 봉지 (封止) 한다. 주입에는, 진공 주입법을 사용해도 되고, 대기 중에서 모세관 현상을 이용한 방법을 사용해도 된다. 액정 재료는, 포지티브형 액정 재료나 네거티브형 액정 재료 중 어느 것을 사용해도 된다. 다음으로, 편광판의 설치를 실시한다. 구체적으로는, 2 장의 기판의 액정층과는 반대측의 면에 1 쌍의 편광판을 첩부 (貼付) 한다.

[0224] 본 발명의 제조 방법을 사용함으로써, IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에 있어서 발생하는 장기 교류 구동에 의한 잔상을 억제할 수 있다. 또, 공정 (2) 에 있어서, 40 ~ 150 ℃ 의 온도 범위에서 유기 용매를 제거한 후, 공정 (3) 을 실시함으로써, 종래보다 적은 공정수로 액정 배향막을 얻을 수 있다. 본 발명의 액정 배향제는, 공정 (2) 에 있어서, 40 ~ 150 ℃ 의 온도 범위에서 유기 용매를 제거한 후, 공정 (3) 을 실시하는 공정을 포함하는 액정 배향막의 제조 방법에 있어서 특히 바람직하게 사용할 수 있다.

[0225] 실시예

[0226] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서의 화합물의 약호 및 각 특성의 측정 방법은 다음과 같다.

[0227] (용매)

[0228] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0229] BCS : 부틸셀로솔브

[0230] (디아민)

[0231] DA-1 ~ DA-13 : 각각, 하기 식 (DA-1) ~ 식 (DA-13) 으로 나타내는 화합물

[0232] (테트라카르복실산 2 무수물)

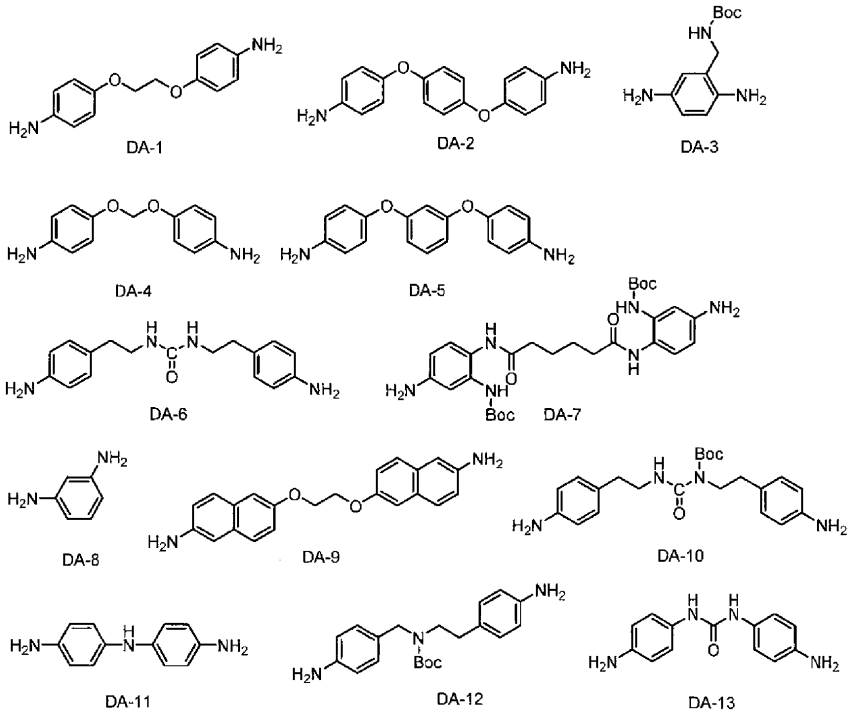
[0233] CA-1 ~ CA-3 : 각각, 하기 식 (CA-1) ~ 식 (CA-3) 으로 나타내는 화합물 (첨가제)

[0234] C-1 : 하기 식 (C-1) 로 나타내는 화합물

[0235] S-1 : 하기 식 (S-1) 로 나타내는 화합물,

[0236] F-1 : 하기 식 (F-1) 로 나타내는 화합물

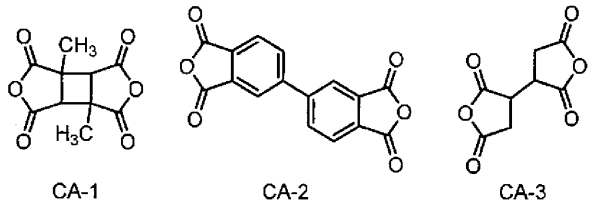
[0237] [화학식 42]



[0238]

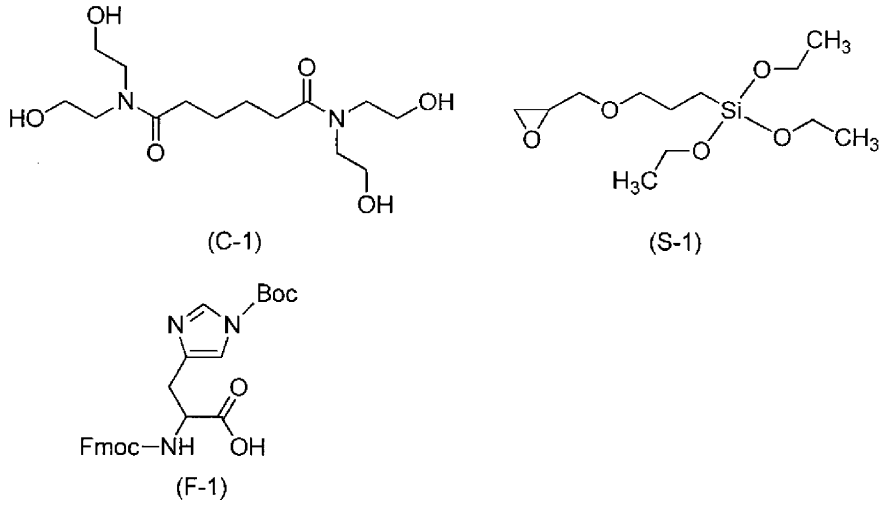
[0239] (상기 식 중, Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.)

[0240] [화학식 43]



[0241]

[0242] [화학식 44]



[0243]

[0244] (상기 식 중, Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다. Fmoc 는, 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐기를 나타낸다.)

[0245] <이미드화율의 측정>

[0246] 폴리이미드 분말 20 mg 을 NMR 샘플관 (NMR 샘플링 튜브 스탠다드, ϕ5 (쿠사노 과학사 제조)) 에 넣고, 중수소화 디메틸술폭사이드 (DMSO-d6, 0.05 % TMS (테트라메틸실란) 혼합품) (0.53 mL) 를 첨가하고, 초음파를 가하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 NMR 측정기 (JNW-ECA500) (닛폰 전자 데이텀사 제조) 로 500 ㎒ 의 프로톤 NMR 을 측정하였다. 이미드화율은, 이미드화 전후에서 변화하지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로서 정하고, 이 프로톤의 피크 적산값과, 9.5 ppm ~ 10.0 ppm 부근에 나타나는 아미드산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산값을 사용하여 이하의 식에 의해 구하였다.

[0247] 이미드화율 (%) = (1 - α · x/y) × 100

[0248] 상기 식에 있어서, x 는 아미드산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산값, y 는 기준 프로톤의 피크 적산값, α 는 폴리아미드산 (이미드화율이 0 %) 인 경우에 있어서의 아미드산의 NH 기 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.

[0249] [중합체의 합성예]

[0250] <합성예 1>

[0251] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, DA-2 를 5.62 g (19.2 mmol), DA-10 을 4.18 g (10.5 mmol), 및 DA-7 을 2.92 g (5.24 mmol) 칭량하여 취하고, NMP 를 50.9 g 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, CA-3 을 4.50 g (22.7 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 18.0 g 첨가하고, 질소 분위기하 50 ℃ 에서 1 시간 교반하였다. 또한, CA-1 을 2.63 g (11.7 mmol) 첨가하고, NMP 를 농도가 20 질량% 가 되도록 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산의 용액을 얻었다.

[0252] 교반자가 들어 있는 100 mL 삼각 플라스크에, 이 폴리아믹산의 용액을 25.0 g 분취하고, NMP 를 8.33 g, 무수 아세트산을 2.96 g (폴리아믹산 몰 대비 3 등량), 피리딘을 0.766 g (폴리아믹산 몰 대비 등량) 첨가하고, 실온에서 30 분간 교반한 후, 55 ℃ 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 170 g 의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정한 후, 온도 80 ℃ 에서 감압 건조시켜, 폴리이미드 수지 분말 (이미드화율 : 86 %) 을 얻었다. 또한, 교반자가 들어 있는 500 mL 삼각 플라스크에, 이 폴리이미드 수지 분말을 4.00 g 분취하고, NMP 를 29.3 g 첨가하고, 70 ℃ 에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 폴리이미드 용액 (PI-1) 을 얻었다.

[0253] <합성예 2>

[0254] 교반 장치 부착 및 질소 도입관이 부착된 200 mL 4 구 플라스크에, DA-1 을 2.44 g (10.0 mmol), DA-3 을 2.37 g (10.0 mmol), DA-4 를 2.30 g (10.0 mmol), DA-6 을 2.98 g (10.0 mmol), 및 DA-9 를 3.44 g (10.0 mmol) 칭량하여 취하고, NMP 를 농도가 12 질량% 가 되도록 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 CA-1 을 10.6 g (47.2 mmol) 첨가하고, NMP 를 농도가 12 질량% 가 되도록 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산의 용액을 얻었다.

[0255] 교반 장치 부착 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 4 구 플라스크에, 얻어진 폴리아믹산 용액을 35 g (8.7 mmol) 을 분취하고, NMP 를 11.7 g 첨가하고, 30 분간 교반하였다. 얻어진 폴리아믹산 용액에, 무수 아세트산을 2.67 g (폴리아믹산 몰 대비 3 등량), 피리딘을 0.69 g (폴리아믹산 몰 대비 등량) 첨가하고, 55 ℃ 에서 3 시간 가열하여, 화학 이미드화를 실시하였다. 얻어진 반응액을 150 mL 의 메탄올에 교반하면서 투입하고, 석출된 침전물을 여과 채취하고, 동일한 조작을 2 회 실시함으로써 수지 분말을 세정한 후, 60 ℃ 에서 12 시간 감압 건조시킴으로써, 폴리이미드 수지 분말을 얻었다. 이 폴리이미드 수지 분말의 이미드화율은 86 % 였다. 얻어진 폴리이미드 수지 분말 3.60 g 을 100 mL 삼각 플라스크에 분취하고, 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 첨가하고, 70 ℃ 에서 24 시간 교반하여 용해시켜 폴리이미드 용액 (PI-2) 을 얻었다.

[0256] <합성예 3 ~ 5>

[0257] 사용하는 모노머의 종류 및 양을 하기의 표 1 에 기재된 바와 같이 변경한 점 이외에는 합성예 2 와 동일한 수법으로 폴리이미드 용액 (PI-3) ~ (PI-5) 를 얻었다.

[0258] <합성예 6>

[0259] 교반 장치 부착 및 질소 도입관이 부착된 200 mL 4 구 플라스크에, DA-6 을 2.69 g (9.0 mmol), 및 DA-11 을 7.17 g (36.0 mmol) 을 취하고, NMP 를 농도가 12 질량% 가 되도록 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해

시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 CA-2 를 12.2 g (41.4 mmol) 을 첨가하고, NMP 를 농도가 12 질량% 가 되도록 첨가하고, 70 ℃ 에서 24 시간 교반하여 폴리아믹산의 용액 (PAA-1) 을 얻었다.

[0260] 또한, 표 1 에서 괄호 안의 수치는, 테트라카르복실산 성분에 대해서는, 합성에 사용한 테트라카르복실산 유도체의 합계량 100 몰부에 대한 각 화합물의 배합 비율 (몰부) 을 나타내고, 디아민 성분에 대해서는, 합성에 사용한 디아민의 합계량 100 몰부에 대한 각 화합물의 배합 비율 (몰부) 을 나타낸다. 유기 용매에 대해서는, 폴리이미드 용액의 조제에 사용한 유기 용매의 합계량 100 질량부에 대한 각 유기 용매의 배합 비율 (질량부) 을 나타낸다.

표 1

	중합체	디아민 성분			테트라카르복실산 성분	이미드화율 (%)	고형분 농도 (%)	유기 용매
		디아민 (d0)	디아민 (d1)	그 밖의 디아민				
합성예 1	PI-1	DA-10 (30)		DA-2 (55) DA-7 (15)	CA-1 (35) CA-3 (65)	86	12	NMP (100)
합성예 2	PI-2	DA-4 (20) DA-6 (20)	DA-1 (20) DA-9 (20)	DA-3 (20)	CA-1 (100)	86	12	NMP (100)
합성예 3	PI-3	DA-8 (20)	DA-1 (40) DA-9 (20)	DA-12 (20)	CA-1 (100)	86	12	NMP (100)
합성예 4	PI-4	DA-5 (20) DA-6 (20)	DA-1 (20) DA-9 (20)	DA-3 (20)	CA-1 (100)	83	12	NMP (100)
합성예 5	PI-5	DA-4 (20) DA-13 (20)	DA-1 (20) DA-9 (20)	DA-3 (20)	CA-1 (100)	89	12	NMP (100)
합성예 6	PAA-1	DA-6 (20) DA-11 (80)			CA-2 (100)	-	12	NMP (100)

[0261]

[0262] [액정 배향제의 조제]

[0263] <비교예 1>

[0264] 교반자를 넣은 샘플관에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-1) 에 NMP 및 BCS 를 첨가하여 희석시키고, S-1, C-1 및 F-1 을 중합체 고형분 100 질량부에 대하여 각각, 1 질량부, 10 질량부, 15 질량부가

되도록 첨가하고 30 분간 교반하였다. 이와 같이 하여, 폴리이미드 (PI-1) 의 고형분 농도가 6 질량%, 용매 조성이 질량비로 NMP : BCS = 80 : 20 인 액정 배향제 (R1) 을 얻었다.

[0265] <실시예 1 ~ 8>

[0266] 사용하는 중합체 성분을 하기의 표 2 에 기재된 바와 같이 변경한 점 이외에는 상기 비교예 1 과 동일한 수법으로 실시하여, 각각 액정 배향제 (1) ~ (8) 을 얻었다. 표 2 중, 괄호 안의 수치는, 중합체 및 첨가제에 대해서는 각각 액정 배향제의 조제에 사용한 중합체 성분의 합계 100 질량부에 대한 각 중합체 성분 또는 첨가제의 배합 비율 (질량부) 을 나타낸다. 유기 용매에 대해서는, 액정 배향제의 조제에 사용한 유기 용매의 합계량 100 질량부에 대한 각 유기 용매의 배합 비율 (질량부) 을 나타낸다.

표 2

[0267]

	액정 배향제	중합체	첨가제	유기 용매
비교예 1	(R1)	PI-1(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 1	(1)	PI-2(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 2	(2)	PI-3(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 3	(3)	PI-4(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 4	(4)	PI-2(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 5	(5)	PI-3(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 6	(6)	PI-4(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 7	(7)	PI-5(100)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)
실시예 8	(8)	PI-5(50) PAA-1(50)	S-1(1), C-1(10) F-1(15)	NMP(80) BCS(20)

[0268] 이상과 같이 하여 얻어진 액정 배향제를 사용하여 이하에 나타내는 순서로 FFS 구동 액정 셀을 제조하고, 특성 평가를 실시하였다.

[0269] [FFS 구동 액정 셀의 구성]

[0270] 프린지 필드 스위칭 (Fringe Field Switching : FFS) 모드용의 액정 셀은, 면 형상의 공통 전극-절연층-빗살 형상의 화소 전극으로 이루어지는 FOP (Finger on Plate) 전극층이 표면에 형성되어 있는 제 1 유리 기판과, 표면에 높이 3.5 ㎛ 의 주상 (柱狀) 스페이서를 갖고, 이면에 대전 방지를 위한 ITO 막이 형성되어 있는 제 2 유리 기판을 1 세트로 하였다. 상기의 화소 전극은, 중앙 부분이 내각 160° 로 굴곡된 폭 3 ㎛ 의 전극 요소가 6 ㎛ 의 간격을 두고 평행이 되도록 복수 배열된 빗살 형상을 가지고 있고, 1 개의 화소는, 복수의 전극 요소의 굴곡부를 연결하는 선을 경계로 제 1 영역과 제 2 영역을 가지고 있다.

[0271] 또한, 제 1 유리 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 기판 상의 액정의 배향 방향과 제 2 기판 상의 액정의 배향 방향이 일치하도록 배향 처리한다.

[0272] [액정 셀의 제조]

[0273] 상기 1 세트의 유리 기판 각각의 표면에, 1.0 ㎛ 의 필터로 여과한 액정 배향제를 스핀 코트 도포로 도포하고, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 2 분간 건조시켰다. 그 후, 도막면에 편광판을 개재하여 소광비 26 : 1 의 직선 편광한 파장 254 ㎚ 의 자외선을 150 ~ 350 mJ/㎠ 조사하고, 이어서 230 ℃ 의 열풍 순환식 오븐으로 30 분간 소성을 실시하여, 막두께 100 ㎚ 의 액정 배향막이 부착된 기판을 2 장 얻었다.

[0274] 다음으로, 상기 1 세트의 액정 배향막이 부착된 기판의 일방에 시일제를 인쇄하고, 다른 일방의 기판을 액정 배향막면이 마주보도록 첩합 (貼合) 하고, 시일제를 경화시켜 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정 (머크사 제조, MLC-3019) 을 상온에서 진공 주입하고, 주입구를 봉지하여, FFS 구동 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 ℃ 에서 1 시간 가열하고 (이하, 「ISO 처리」 라고도 한다.), 하룻밤 방치하고 나서 각 평가에 사용하였다.

[0275] <액정 배향성 평가>

[0276] ISO 처리 전의 액정 셀을 사용하여 초기 유동 배향이 있는 것을 「불량」, 및 초기 유동 배향이 없는 것을 「양호」 로 정의하여 평가를 실시하였다.

[0277] <콘트라스트의 면내 균일성 평가>

[0278] 신텍사 제조 OPTIPRO-micro 를 사용하여 액정 표시 소자의 트위스트각의 평가를 실시하였다. 제조한 액정 셀을 측정 스테이지에 설치하고, 전압 무인가의 상태에서, 제 1 화소 면내를 20 점 측정하여 표준 편차를 산출하였다. 평가는, 트위스트각 표준 편차가 0.5 이상인 경우에 「불량」 으로 하고, 0.5 미만인 경우에 「양호」 로 정의하고 평가를 실시하였다.

[0279] <평가 결과>

[0280] 상기 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 에서 얻어진 액정 배향제 (1) ~ (8) 및 (R1) 을 사용하여 얻어진 액정 표시 소자에 관해 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

[0281]

	액정 배향제	중합체	액정 배향성	콘트라스트의 면내 균일성
비교예 1	(R1)	PI-1(100)	불량	불량
실시예 1	(1)	PI-2(100)	양호	양호
실시예 2	(2)	PI-3(100)	양호	양호
실시예 3	(3)	PI-4(100)	양호	양호
실시예 4	(4)	PI-2(50) PAA-1(50)	양호	양호
실시예 5	(5)	PI-3(50) PAA-1(50)	양호	양호
실시예 6	(6)	PI-4(50) PAA-1(50)	양호	양호
실시예 7	(7)	PI-5(100)	양호	양호
실시예 8	(8)	PI-5(50) PAA-1(50)	양호	양호

산업상 이용가능성

[0283] 본 발명의 액정 배향제는, TN 방식, VA 방식 등의 종전계 방식, 특히, IPS 방식, FFS 방식 등의 횡전계 방식의 액정 표시 소자에 널리 사용된다.

[0284] 또한, 2020년 3월 6일에 출원된 일본 특허출원 2020-039387호 및 2020년 7월 17일에 출원된 일본 특허출원

2020-123014호의 명세서, 특허청구의 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.