(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09K 19/38

(45) 공고일자 2005년10월26일
(11) 등록번호 10-0487053
(24) 등록일자 2005년04월25일

(21) 출원번호 10-1997-0037315
(22) 출원일자 1997년08월05일

(65) 공개번호 10-1998-0018367
(43) 공개일자 1998년06월05일

(30) 우선권주장 96-223048 1996년08월06일 일본(JP)

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오

(72) 발명자
미찌노리, 니시까와
일본 도꾜도 쥬오꾸 쓰끼지 2쪼메 11방 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤 내

야스아끼, 무쓰가
일본 도꾜도 쥬오꾸 쓰끼지 2쪼메 11방 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤 내

쓰까사, 도요시마
일본 도꾜도 쥬오꾸 쓰끼지 2쪼메 11방 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤 내

야스오, 마쓰끼
일본 도꾜도 쥬오꾸 쓰끼지 2쪼메 11방 24고 니혼 고오세이 고무 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인
위혜숙
장수길

심사관 : 최성근

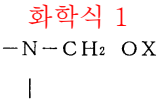
(54) 액정배향제

요약

막 깎임이 없는 액정 배향막을 투명 전극 기판상에 형성할 수 있으며, 형성되는 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자에서, 전압 인가 해제 후에 잔류 전압이 작아 표시 화면에 잔상을 발생시키기 어려우며, 콘트라스트가 높은 우수한 표시 성능을 발현시킬 수 있는 액정 배향제를 제공한다.

[a] 폴리아믹산 및 폴리아믹산의 이미드화 중합체로부터 선택되는 적어도 1종의 중합체, 및 [b] 하기 화학식 1:

화학식 1



(식 중, X는 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

로 표시되는 유기기를 분자내에 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제를 제공한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정 배향제에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 폴리아믹산 및(또는) 폴리아믹산의 이미드화 중합체와 분자내에 특정한 기를 함유하는 화합물을 함유하는 액정 배향제에 관한 것이다.

현재, 액정 표시 소자로서는 투명 도전막이 마련되어 있는 기판의 당해 표면에 액정 배향막을 형성하여 액정 표시 소자용 기판으로 하고, 그 2장을 대향 배치하여 그 간극내에 양의 유전 이방성을 갖는 네마틱형 액정층을 형성하여 샌드위치 구조의 셀로 만들고, 당해 액정 분자의 장축이 한쪽 기판에서 다른쪽 기판을 향하여 연속적으로 90도 꼬이도록 한 이른바 TN(Twisted Nematic)형 액정 셀을 갖는 TN형 액정 표시 소자가 알려져 있다. 또, 최근에는 TN형 액정 표시 소자에 비해 콘트라스트가 높고, 그 시각 의존성이 적은 STN(Super Twisted Nematic)형 액정 표시 소자가 개발되어 있다. 이 STN형 액정 표시 소자는 네마틱형 액정에 광학 활성 물질인 카이랄제를 블랜드한 것을 액정으로서 사용하고, 당해 액정 분자의 장축이 기판 사이에서 180도 이상에 걸쳐 연속적으로 꼬이는 상태가 됨으로써 발생하는 복굴절 효과를 이용하는 것이다.

이러한 액정 표시 소자에서의 액정 분자의 배향성은 통상 중합체로 구성되는 피막의 표면에 러빙 처리를 함으로써 형성되는 액정 배향막에 의해 발현되는 것이다. 여기에 상기 피막을 구성하는 중합체로서는 폴리아믹산 및 폴리이미드가 알려져 있으며, 이러한 중합체를 용매에 용해하여 이루어지는 액정 배향제가 일반적으로 사용되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 종래의 액정 배향제에 의해 형성되는 피막은 찰과력에 대하여 충분한 강인성을 갖는 것이 아니기 때문에, 당해 피막의 표면에 러빙 처리를 하면, 형성되는 액정 배향막의, 부분적인 기판으로부터의 박리(이하「막 깎임」이라고도 함)가 발생하는 수가 있으며, 이와 같은 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자에서, 막 깍임때문에 소자 불량이 발생한다는 문제가 있다.

또, 종래의 액정 배향제에 의해 형성된 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자에서, 화상 표시시(전압 인가시)에 발생하여 액정 배향막에 흡착된 이온성 전하가 화상 소거 후(전압 인가 해제 후)에도 액정 배향막으로부터 탈착되지 않고, 전압 해제 후의 액정 배향막에 전압이 잔류 축적되며, 이 잔류 전압에 기인하여 전압 인가 해제 후, 표시 화면에 잔상이 발생한다는 문제가 있으며, 이와 같은 잔상이 발생하는 경우에는 전압의 인가시와 해제시의 명암의 차이가 작아져 양호한 콘트라스트를 얻을 수 없다.

본 발명의 제1의 목적은 막 깎임에 없는 액정 배향막을 투명 전극 기판상에 형성할 수 있는 액정 배향제를 제공하는 데에 있다. 본 발명의 제2의 목적은 형성된 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자에서, 전압 인가의 해제 후의 잔류 전압이 작아 표시 화면에 잔상을 발생시키기 어려우며, 콘트라스트가 높은 우수한 표시 성능을 발현시킬 수 있는 액정 배향제를 제공하는 데에 있다,

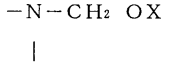
발명의 구성 및 작용

본 발명의 액정 배향제는,

[a] 폴리아믹산 및 폴리아믹산의 이미드화 중합체로부터 선택되는 적어도 1종의 중합체, 및

[b] 하기 화학식 1:

<화학식 1>



(식 중, X는 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

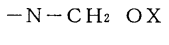
로 표시되는 유기기를 분자내에 갖는 화합물(이하, 「화합물(I)」이라고도 함)을 함유하는 것을 특징으로 한다. 이하 본 발명을 상세히 설명하겠다.

<(a) 폴리아믹산>

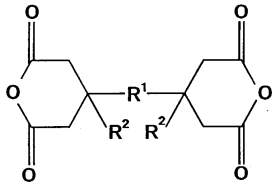
본 발명의 액정 배향제를 구성하는 폴리아믹산은, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 반응시킴으로써 조제할 수가 있다.

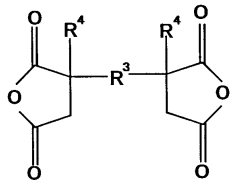
이러한 폴리아믹산의 합성 반응에 사용되는 테트라카르복실산 이무수물로서는, 예를 들면 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디시클로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라르복실산 이무수물, 3, 3', 4, 4'-디시클로헥실테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물, 3,5,6-트리카르복시노르보르난-2-아세트산 이무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-7-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-에틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5,8-디메틸-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]-푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-카르복실산 이무수물, 디시클로[2,2,2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 하기 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물 등의 지방족 및 지환식 테트라카르복실산 이무수물;

<화학식 1>



화학식 2

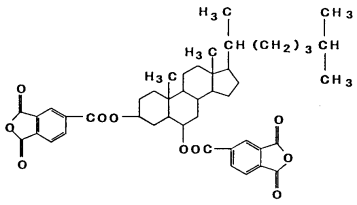




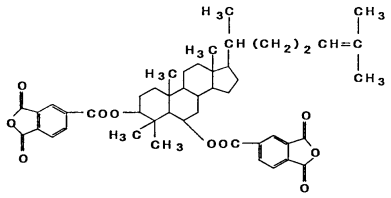
(식 중, R^1 및 R^3은 방향환을 갖는 2가의 유기기를 나타내며, R^2 및 R^4 는, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내며, 여러개 존재하는 R^2 및 R^4 는 각각 동일해도 상이해도 좋다.)

피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3', 4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디메틸디페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-테트라페닐실란테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-푸란테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술피드 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술폰 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 이무수물, 3,3',4,4'-퍼플루오로이소프로필리덴디프탈산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 비스(프탈산)페닐포스핀옥사이드 이무수물, p-페닐렌-비스(트리페닐프탈산)이무수물, m-페닐렌-비스(트리페닐프탈산)이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐에테르 이무수물, 비스(트리페닐프탈산)-4,4'-디페닐메탄 이무수물, 에틸렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 프로필렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,4-부탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,6-헥산디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 1,8-옥탄디올-비스(안히드로트리멜리테이트), 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판-비스(안히드로트리멜리테이트), 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 들 수가 있다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

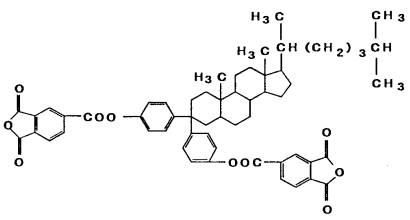
화학식 3



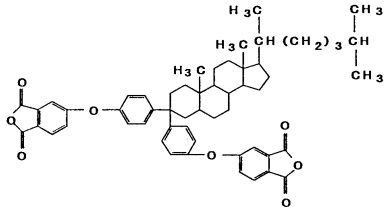
화학식 4



화학식 5

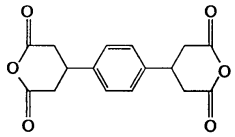


화학식 6

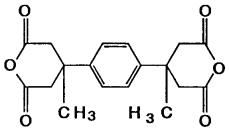


이들 중, 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸랄)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5,8-디메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 비시클로[2,2,2]-옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 3,3', 4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3', 4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물이, 양호한 액정 배향성을 발현시킬 수 있다는 관점에서 바람직하며, 특히 바람직한 것으로서 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-8-메틸-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 피로멜리트산 이무수물 및 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 들 수가 있다.

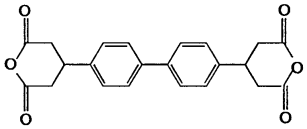
화학식 7



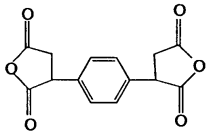
화학식 8



화학식 9



화학식 10

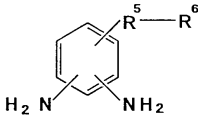


폴리아믹산의 합성 반응에 사용되는 디아민 화합물로서는 예를 들면 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-디아민디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에탄, 4,4'-디아미노디페닐술피드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 5-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)-10-히드로안트라센, 2,7-디아미노플루오렌, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린), 2,2',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디시클로-4,4'-디아미노-5,5'-디메톡시비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 1,4,4'-(p-페닐렌인소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(m-프로필렌이소프로필리덴)비스아닐린, 2,2'-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-2,2'비스(트리플루오로메틸)비페닐, 4,4'-비스[(4-아미노-2-트리플루오로메틸)페녹시]-옥타플루오로비페닐 등의 방향족 디아민;

1,1-메타크실릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 4,4-디아미노헵타메틸렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론디아민, 테트라히드로디시클로펜타디에닐렌디아민, 헥사히드로-4,7-메타노인다닐렌디메틸렌디아민, 트리시클로[6,2,1,02.7]-운데실렌디메틸디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민)등의 지방족 및 지환족 디아민;

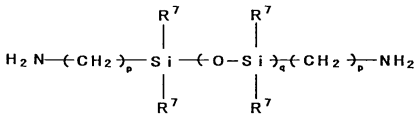
하기 화학식 11로 표시되는 일치환 페닐렌디아민류; 하기 화학식 12로 표시되는 디아미노오르가노실록산;

화학식 11



(식 중, R^5는 -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH- 및 -CO-로부터 선택되는 2가의 유기기를 나타내며, R^6은 스테로이드 골격 또는 트리플루오로메틸기를 갖는 1가의 유기기를 나타낸다.)

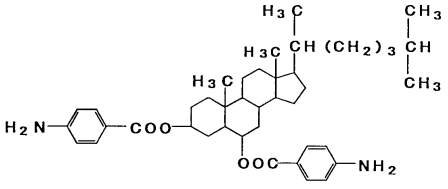
화학식 12



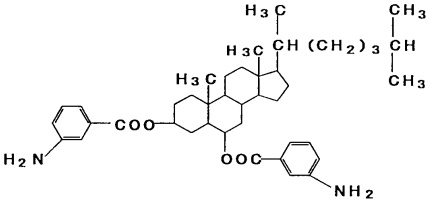
(식 중, R^7은 탄소수 1 내지 12의 탄화 수소기를 나타내며, 여러개 존재하는 R^7은 각각 동일해도 상이해도 좋으며, p는 1 내지 3의 정수이며, q는 1 내지 20의 정수이다.)

하기 화학식 13 내지 17로 표시되는 화합물 등을 들 수가 있다. 이러한 디아민 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수가 있다.

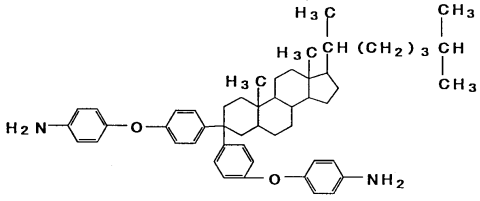
화학식 13



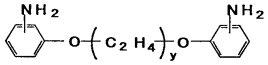
화학식 14



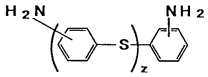
화학식 15



화학식 16



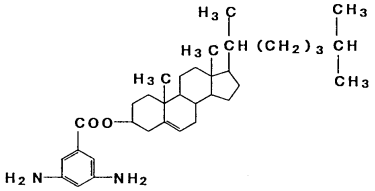
화학식 17



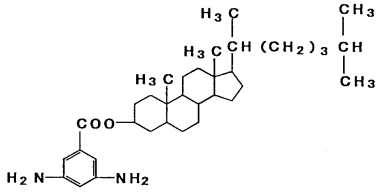
(식 중, y는 2 내지 12의 정수이며, z는 1 내지 5의 정수이다.)

이들 중, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술피드, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노플루오렌, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐)]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-(p-페닐렌디이소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)비스아닐린, 1,4-시클로헥산디아민, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 상기 화학식 13 내지 17로 표시되는 화합물, 상기 화학식 17로 표시되는 화합물 중, 하기 화학식 18 내지 22로 표시되는 화합물이 바람직하다. 이들 디아민은 시판품을 그대로 사용해도 재환원하여 사용해도 좋다.

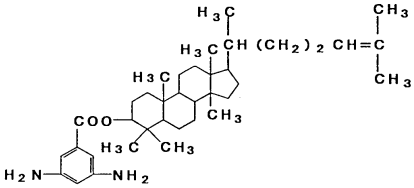
화학식 18



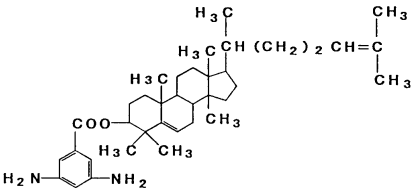
화학식 19



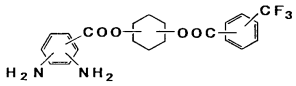
화학식 20



화학식 21



화학식 22



폴리아믹산의 합성 반응에 사용되는 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물의 사용 비율은 디아민 화합물에 포함되는 아미노기 1당량에 대하여 테트라카르복실산 이무수물에 포함되는 산무수물기가 0.2 내지 2 당량이 되는 비율이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.4 당량이 되는 비율이다. 테트라카르복실산 이무수물에 함유되는 산무수물기의 비율이 0.2 당량 미만인 경우 및 2당량을 초과하는 경우 등 어떤 경우에도, 얻어지는 중합체의 분자량이 너무 작아져 액정 배향제의 도포성이 떨어지는 경우가 있다.

본 발명에서의 액정 배향제를 구성하는 폴리아믹산은 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물과의 반응에 의해 합성된다. 폴리아믹산의 합성 반응은, 유기 용매 중에서 통상 0 내지 150 ℃, 바람직하게는 0 내지 100 ℃의 온도 조건하에서 이루어진다. 반응 온도가 0 ℃ 이하이면 화합물의 용제에 대한 용해성이 떨어지는 경우가 있고, 150℃를 초과하면 얻어지는 중합체의 분자량이 저하되는 경우가 있다.

폴리아믹산의 합성에 사용되는 유기 용매로서는 테트라카르복실산 이무수물, 디아민 화합물 및 반응으로 생성되는 폴리아믹산을 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없으며, 예를 들면, γ-부틸로탁톤, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 테트라메틸요소, 헥사메틸포스포릴트리아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 등의 비프로톤계 극성 용매; m-크레졸, 크실렌올, 페놀, 할로겐화 페놀 등의 페놀계 용매를 들 수가 있다.

유기 용매의 사용량(a)는 반응 원료인 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물과의 총량(b)이 반응 용매의 전량(a+ b)에 대하여 0.1 내지 30 중량%가 되는 양이 바람직하다.

또한, 상기 유기 용매에는 폴리아믹산의 빈용매인 알코올류, 케톤류, 에스테르류, 에테르류, 할로겐화 탄화 수소류, 탄화수소류 등을 생성하는 폴리아믹산이 석출되지 않는 범위에서 병용할 수가 있다. 이러한 빈용매의 구체예로서는 예를 들면, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리에틸렌글리콜, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 옥살산에틸, 말론산디에틸, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 디프로필렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 4-히드록시-4-메틸-2-펜타논, 2-히드록시프로피온산에틸, 젖산에틸, 젖산메틸, 젖산부틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 3-에틸-3-메톡시부탄올, 2-메틸-2-메톡시부탄올, 2-에틸-2-메톡시부탄올, 3-메틸-3-에톡시부탄올, 3-에틸-3-에톡시부탄올, 2-메틸-2-에톡시부탄올, 2-에틸-2-에톡시부탄올, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,4-디클로로부탄, 트리클로로에탄, 크롤벤젠, o-디크롤벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수가 있다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수가 있다.

이상의 합성 반응에 의해 폴리아믹산을 용해하여 이루어지는 중합체 용액이 얻어진다. 그리고, 이 중합체 용액을 대량의 빈용매 중에 부어 석출물을 얻고, 이 석출물을 감압하 건조함으로써 폴리아믹산을 얻을 수가 있다. 또, 이 폴리아믹산을 다시 유기 용매에 용해시키고, 이어서 빈용매로 석출하는 공정을 1회 또는 수회 행함으로써 폴리아믹산을 정제할 수가 있다.

<(a) 이미드화 중합체>

본 발명의 액정 배향제를 구성하는 이미드화 중합체는 하기 방법 (1) 내지 (3)에 의해 조제할 수 있으며, 통상 폴리아미드 및(또는) 폴리이소이미드이다.

방법(1) : 폴리아믹산을 가열하여 탈수 폐환하는 방법

이 방법에서의 반응 온도는 통상 60 내지 200 ℃가 되며, 바람직하게는 100 내지 170 ℃가 된다. 반응 온도가 60 ℃ 미만이면 이미드화 반응이 충분히 진행되지 않고, 반응 온도가 200 ℃를 초과하면 얻어지는 특정 중합체(II)의 분자량이 작아지는 수가 있다.

방법(2) : 폴리아믹산을 유기 용매에 용해하고, 이 용액 중에 탈수제 및 이미드화 촉매를 첨가하여 필요에 따라 가열하는 방법.

이 방법에서 탈수제로서는 예를 들면, 무수 아세트산, 무수프로피온산, 무수 트리플루오로아세트산 등의 산무수물을 사용할 수가 있다. 탈수제의 사용량은 폴리아믹산의 반복 단위 1몰에 대하여 1.6 내지 20몰로 하는 것이 바람직하다. 또, 이미드화 촉매로서는 예를 들면 피리딘, 콜리딘, 루티딘, 트리에틸아민 등의 3급 아민을 사용할 수 있는데, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 이미드화 촉매의 사용량은 사용하는 탈수제 1몰에 대하여 0.5 내지 10몰로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이미드화 반응에 사용되는 유기 용매로서는 폴리아믹산의 합성에 사용되는 것으로써 예시한 유기 용매를 들 수가 있다. 그리고 이미드화 반응의 반응 온도는 통상 0 내지 180 ℃, 바람직하게는 60 내지 150 ℃가 된다.

방법(3) : 테트라카르복실산 이무수물과 디이소시아네이트 화합물을 혼합하여 축합시키는 방법.

이 방법에 사용되는 디이소시아네이트 화합물의 구체예로서는 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트 화합물; 시클로헥산디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트 화합물; 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술피드-4,4'-디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄-p,p'-디이소시아네이트, 2,2-디페닐프로판-p,p'-디이소시아네이트, 2,2-디페닐-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-p,p'-디이소시아네이트, 2,2-디페닐부탄-p,p'-디이소시아네이트, 디페닐디시클로메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐플루오로메탄-4,4'-디이소시아네이트, 벤조페논-4,4'-디이소시아네이트, N-페닐벤조산아미드-4,4'-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트 화합물을 들 수가 있으며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수가 있다. 또한, 이 방법에는 특별히 촉매는 필요로 하지 않으며, 반응 온도는 통상 50 내지 200 ℃, 바람직하게는 100 내지 160 ℃이다.

이와 같이 하여 얻어지는 중합체 용액에 대하여 폴리아믹산의 정제 방법과 같은 조작을 행함으로써 이미드화 중합체를 정제할 수가 있다.

<폴리아믹산 및 이미드화 중합체의 고유 점도>

이상과 같이 하여 얻어지는 폴리아믹산 및 이미드 중합체의 고유 점도(30 ℃, N-메틸-2-피롤리돈 중에서 측정. 이하 같음.)은 통상 0.05 내지 10 dl/g, 바람직하게는 0.05 내지 5 dl/g이다.

<말단 수식형 중합체>

본 발명의 액정 배향제를 구성하는 폴리아믹산 및(또는) 이미드화 중합체는, 말단 수식형의 중합체이어도 좋다. 이 말단 수식형의 중합체는 분자량이 조절되며, 본 발명의 효과를 손상하지 않고, 액정 배향제의 도포 특성 등을 개선할 수가 있다. 말단 수식형의 중합체는 폴리아믹산을 합성할 때에 산무수물, 모노아민 화합물 또는 모노이소시아네이트 화합물을 반응계에 첨가함으로써 합성할 수가 있다.

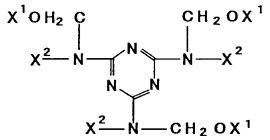
말단 수식형의 중합체를 얻기 위하여 폴리아믹산을 합성할 때의 반응계에 첨가되는 산무수물로서는 예를 들면, 무수 말레인산, 무수 프탈산, 무수이타콘산, n-데실숙신산 무수물, n-도데실숙신산 무수물, n-테트라데실숙신산 무수물, n-헥사데실숙신산 무수물 등을 들 수가 있다. 또, 반응계에 첨가되는 모노아민으로서는 예를 들면 아닐린, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-운데실아민, n-도데실아민, n-트리데실아민, n-테트라데실아민, n-펜타데실아민, n-헥사데실아민, n-헵타데실아민, n-옥타데실아민, n-에이코실아민 등을 들 수가 있다. 또, 모노이소시아네이트 화합물로서는 예를 들면 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트 등을 들 수가 있다.

<화합물(I)>

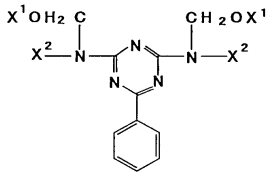
본 발명의 액정 배향제는 상기 화학식 1로 표시되는 유기기를 분자내에 갖는 화합물이 함유되어 있다는 점에 특징을 갖는다. 이러한 화합물을 함유하는 액정 배향제에 의해 액정 배향막을 형성하고, 액정 배향 소자를 제작함으로써 전압 인가 해제 후에 잔상의 원인이 되는 잔류 전압을 저하시킬 수가 있다. 그 결과, 당해 액정 표시 소자는 콘트라스트가 높은 우수한 표시 성능을 갖게 된다.

상기 화학식 1 중, X는 알킬기 또는 수소 원자를 나타내는데, 이러한 알킬기로서는 탄소수 1 내지 6의 알킬기가 바람직하다. 상기 화합물(I)로서는 바람직한 것으로써, 예를 들면 하기 화학식 1a 내지 1d로 표시되는 화합물 등을 들 수가 있다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수가 있다.

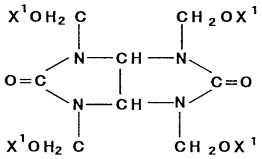
화학식 1a



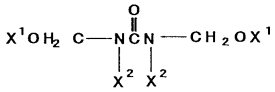
화학식 1b



화학식 1c



화학식 1d



(식 중, X^1은 알킬기 또는 수소 원자를 나타내며, X^2는 하기 화학식:

$-CH_2OX^1$

로 표시되는 유기기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

상기 화학식 1a로 표시되는 화합물은 N-치환 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 갖는 멜라민이며, 예를 들면 N,N,N,N,N-(헥사메톡시메틸)멜라민 등을 들 수 있다. 이 화합물에는 멜라민-포름 알데히드 수지에 상기 화학식 1로 표시되는 유기기를 도입한 화합물이 함유되어 있어도 좋다.

N-치환알콕시메틸기 또는 메틸올기를 함유하는 멜라민의 시판품으로서는 예를 들면, 사이멜 300, 사이멜 301, 사이멜 303, 사이멜 350, 사이멜 736, 사이멜 738, 사이멜 370, 사이멜 771, 사이멜 325, 사이멜 327, 사이멜 703, 사이멜 701, 사이멜 266, 사이멜 267, 사이멜 285, 사이멜 232, 사이멜 235, 사이멜 238, 사이멜 1141, 사이멜 272, 사이멜 254, 사이멜 202, 사이멜 1156, 사이멜 1158(미쓰이 사이텍(주) 제품)등을 들 수가 있다.

상기 화학식 1b로 표시되는 화합물은 N-치환 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 함유하는 벤조구아나민이며, 예를 들면 N'-(디부톡시메틸)벤조구아나민 등을 들 수가 있다. 이 화합물에는 벤조구아나민-포름알데히드 수지에 상기 화학식 1로 표시되는 유기기를 도입한 화합물이 함유되어 있어도 좋다.

N-치환 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 함유하는 벤조구아나민의 시판품으로써는 예를 들면 사이멜 1123, 사이멜 1123-10, 사이멜 1125-80, 사이멜 1128(미쓰이 사이텍(주) 제품)등을 들 수가 있다.

상기 화학식 1c로 표시되는 화합물은 N-치환 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 함유하는 글리콜우릴이며, 예를 들면 N,N,N,N-(테트라메톡시메틸)글리콜우릴 등을 들 수 있다. 이 화합물에는 글리콜우릴-포름알데히드 수지에 상기 화학식 1로 표시되는 유기기를 도입한 화합물이 함유되어 있어도 좋다.

N-치환 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 함유하는 글리콜우릴의 시판품으로써는 예를 들면 사이멜 1170, 사이멜 1171, 사이멜 1174, 사이멜 1172(미쓰이 사이텍(주) 제품)등을 들 수가 있다.

상기 화학식 1d로 표시되는 화합물은 N-치환 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 함유하는 요소이며, 예를 들면 N,N,N,N-(테트라메톡시메틸)요소 등을 들 수 있다. 이 화합물에는 요소-포름알데히드 수지에 상기 화학식 1로 표시되는 유기기를 도입한 화합물이 함유되어 있어도 좋다.

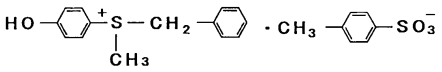
N-치환 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 함유하는 요소 시판품으로써는 예를 들면 UFR 65, UFR 300(미쓰이 사이텍(주) 제품)등을 들 수가 있다.

또, 화합물 (I)로서는 상기 화합물 이외에 티오요소-포름알데히드 수지, 구아나민-포름알데히드 수지 등에 상기 화학식 1로 표시되는 유기기를 도입한 화합물을 들 수가 있다.

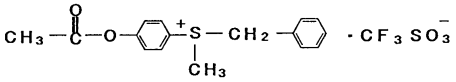
또한, 본 발명의 액정 배향제에는 화합물 (I)의 반응을 촉진하기 위하여 잠재성 산발생제를 첨가해도 좋다. 잠재성 산발생제로서는 예를 들면, 가열에 의해 산을 발생하는 양이온 중합 촉매를 들 수가 있으며, 구체적으로는 술포늄염, 벤조티아졸륨염, 암모늄염, 포스포늄염 등의 오늄염이 사용된다. 그 중에서도 술포늄염 및 벤조티아졸륨염이 바람직하다.

상기 술포늄염의 구체예로서는, 4-아세토페닐디메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐디메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 디메틸-4-(벤질옥시카르보닐옥시)페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸-4-(벤조일옥시)페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디메틸-4-(벤조일옥시)페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트, 디메틸-3-클로로-4-아세톡시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트 등의 알킬술포늄염; 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트, 4-아세톡시페닐벤질메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-메톡시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-2-메틸-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-3-클로로-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 4-메톡시벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트 등의 모노벤질술포늄염; 디벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로포스페이트, 4-아세톡시페닐디벤질술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-메톡시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-3-클로로-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로아르세네이트, 디벤질-3-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 벤질-4-메톡시벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로포스페이트 등의 디벤질술포늄염; p-클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, p-니트로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, p-클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트, p-니트로벤질-3-메틸-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 3,5-디클로로벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, o-클로로벤질-3-클로로-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트 등의 치환 벤질술포늄염; 하기 화학식 23 내지 29로 표시되는 술포늄염을 들 수 있다.

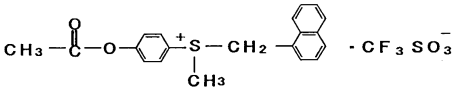
화학식 23



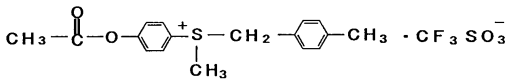
화학식 24



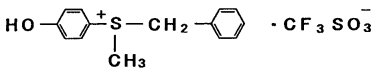
화학식 25



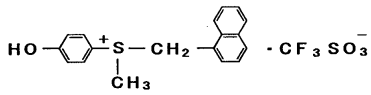
화학식 26



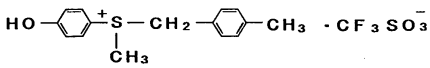
화학식 27



화학식 28



화학식 29



상기 벤조티아조늄염의 구체예로서는 3-벤질벤조티아졸륨헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질벤조티아졸륨헥사플루오로포스페이트, 3-벤질벤조티아졸륨테트라플루오로보레이트, 3-(p-메톡시벤질)벤조티아졸륨헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질-2-메틸티오벤조티아졸륨헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질-5-클로로벤조티아졸륨헥사플루오로안티모네이트 등의 벤질벤조티아졸륨염을 들 수 있다.

이들 중, 4-아세톡시페닐디메틸술포늄헥사플루오로아르세네이트, 벤질-4-히드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐벤질메틸술포늄헥사플루오로안티모네이트, 디벤질-4-히드록시페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 4-아세톡시페닐벤질술포늄헥사플루오로안티모네이트, 3-벤질벤조티아졸륨헥사플루오로안티모네이트 등이 바람직하게 사용된다. 이들 시판품으로써는 선에이드 SI-L85, 동 SI-L110, 동 SI-L145, 동 SI-L150, 동 SI-L160(산신가가꾸 고교(주) 제품) 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수가 있다.

<액정 배향제>

본 발명의 액정 배향제는 폴리아믹산 및(또는) 폴리아믹산의 이미드화 중합체로 이루어지는 (a) 성분과, 상기 화합물 (I)로 이루어지는 (b) 성분이 유기 용매 중에 용해 함유되어 구성된다.

본 발명의 액정 배향제에서의 (a) 성분의 함유 비율(중합체 농도)은 점성, 휘발성 등을 고려하여 선택되는데, 용액 전체에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%의 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%가 된다. 이 농도가 0.1 중량% 미만인 경우에는 도막(피막)의 막 두께가 과소해져서 양호한 액정 배향막을 얻을 수가 없으며, 한편, 이 농도가 20 중량%를 초과하는 경우에는 도막의 막 두께가 과대해져서 양호한 액정 배향막을 얻기 어려우며, 액정 배향제의 점성이 증대하여 도포 특성이 열화되는 경우가 있다.

본 발명의 액정 배향제에서의 (b)성분의 함유 비율로서는 (a) 성분 100 중량부에 대한 (b) 성분의 비율이 통상 0.01 내지 30 중량부가 되고, 바람직하게는 0.01 내지 20 중량부가 된다. (b) 성분의 함유 비율이 0.01 중량부 미만이면, 잔류 전압의 저하 효과를 충분히 달성할 수 없는 경우가 있으며, 한편 (b) 성분의 비율이 30 중량부를 초과하면 얻어지는 액정 배향제에 의해 형성되는 피막의 표면이 조면 상태가 되는 경우가 있다.

또한, (a) 성분 및 (b) 성분을 용해시키는 유기 용매로서는 이들을 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면 폴리아믹산의 합성에 사용되는 것으로서 예시한 용매를 들 수가 있다. 또, 폴리아믹산의 합성 반응시에 병용할 수 있는 것으로써 예시한 빈용매도 적절히 선택하여 병용할 수가 있다.

본 발명의 액정 배향제에는 기판에 대한 밀착성을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여 관능성 실란 함유 화합물이 함유되어 있어도 좋다. 이러한 관능성 실란 함유 화합물로서는 예를 들면 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이드프로필트리메톡시실란, 3-우레이드프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시이실릴-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 등을 들 수가 있다.

<액정 표시 소자>

본 발명의 액정 배향제를 사용하여 얻어지는 액정 표시 소자는 예를 들면 다음 방법에 의해 제조할 수 있다.

(1) 패터닝된 투명 도전막이 마련되어 있는 기판의 한쪽면에 본 발명의 액정 배향제를, 예를 들면 롤코터법, 스피너법, 인쇄법 등의 방법에 의해 도포하고, 이어서 도포면을 가열함으로써 피막을 형성한다. 여기에 기판으로서는 예를 들면 플로우트 유리, 소다 유리 등의 유리; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카르보네이트 등의 플라스틱으로 이루어지는 투명 기판을 사용할 수가 있다. 또, 기판의 한쪽면에 마련되는 투명 도전막으로서는 산화 주석(SnO2)으로 이루어지는 NESA막(미국 PPG사 등록 상표), 산화인듐-산화주석(In2O3-SnO2)로 이루어지는 ITO막 등을 사용할 수가 있으며, 이들의 투명 도전막의 패터닝에는 포토 에칭법 또는 미리 마스크를 사용하는 방법이 사용된다. 액정 배향제의 도포시에는 기판 표면 및 투명 도전막과 액정 배향제의 피막과의 접착성을 더욱 양호하게 하기 위하여, 기판의 표면에 관능성 실란 함유 화합물, 관능성 티타늄 함유 화합물 등을 미리 도포할 수도 있다. 또, 가열 온도는 80 내지 250 ℃가 되고, 바람직하게는 120 내지 200 ℃가 된다. 형성되는 피막의 막 두께는 통상 0.001 내지 1 ㎛이고, 바람직하게는 0.005 내지 0.5 ㎛이다. 또한 폴리아믹산을 함유하는 본 발명의 액정 배향제는 도포 후에 유기 용매를 제거함으로써 액정 배향막이 되는 피막을 형성하는데, 더욱 가열함으로써 탈수 폐환을 진행시켜 일부 이미드화 또는 완전히 이미드화된 피막으로 만들 수도 있다.

(2) 액정 배향제에 의해 형성된 피막 표면을, 예를 들면 나일론, 레이욘, 코튼 등의 섬유로 이루어지는 천을 감은 롤로 일정 방향으로 문지르는 러빙 처리를 한다. 이에 따라 액정 분자의 배향 능력이 피막에 부여되어 액정 배향막이 된다. 또, 러빙 처리에 의한 방법 이외에 수지막 표면에 편광 자외선을 조사하여 배향 능력을 부여하는 방법 또는 일축 연신법, 랭슈어 블로젯 법 등으로 피막을 얻는 방법 등에 의해 액정 배향막을 형성할 수도 있다. 또한, 러빙 처리시에 발생하는 미분체(이물)를 제거하여 표면을 청정한 상태로 만들기 위하여 형성된 액정 배향막을 이소프로필알코올 등에 의해 세정하는 것이 바람직하다. 또, 형성된 액정 배향막의 표면에 자외선을 부분적으로 조사함으로써 프리틸트각을 변화시키는 처리(예를 들면 특개평 6-222366호 공보, 특개평 6-281937호 공보 참조), 형성된 액정 배향막의 표면에 레지스트막을 부분적으로 형성하고, 선행의 러빙 처리와는 다른 방향으로 러빙 처리를 한 후, 상기 레지스트막을 제거하고, 액정 배향막의 배향 능력을 변화시키는 처리(예를 들면 특개평 5-107544호 공보 참조)를 함으로써, 제작되는 액정 표시 소자의 시야각 특성을 개선할 수도 있다.

(3) 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2장 제작하고 각각의 액정 배향막에서의 배향 처리 방향, 즉 러빙 방향이 직교 또는 역평행이 되도록 2장의 기판을 간극(셀 갭)을 통하여 대향 배치하고, 2장의 기판의 주변부를 시일제를 사용하여 맞붙이고, 기판 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭내에 액정을 주입 충전하여 주입 구멍을 봉지하여 액정 셀을 구성한다. 그리고, 액정 셀의 외표면, 즉 액정 셀을 구성하는 각각의 기판의 다른면 쪽에 편광판을, 그 편광 방향이 당해 기판의 한쪽면에 형성된 액정 배향막의 러빙 방향과 일치 또는 직교하도록 맞붙임으로써 액정 표시 소자가 얻어진다.

여기에 시일제로서는 예를 들면 경화제 및 스페이서로서의 산화 알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수가 있다.

액정으로서는 네마틱형 액정 및 스멕틱형 액정을 들 수가 있으며, 그 중에서도 네미틱형 액정이 바람직하며, 예를 들면 시프 베이스계 액정, 아족시계 액정, 비페닐계 액정, 페닐시클로헥산계 액정, 에스테르계 액정, 터페닐계 액정, 비페닐시클로헥산계 액정, 피리미딘계 액정, 디옥산계 액정, 비시클로옥탄계 액정, 큐방계 액정 등을 사용할 수가 있다. 또, 이들 액정

에 예를 들면 콜레스틸클로라이드, 콜레스테릴노나에이트, 콜레스테릴카르보네이트 등의 콜레스테릭형 액정 또는 상품명 「C-15」「CB-15」(메르크사 제품)로서 판매되고 있는 카이랄제 등을 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, p-데실록시벤질리덴-p-아미노-2-메틸부틸신나메이트 등의 강유전성 액정도 사용할 수가 있다.

또, 액정 셀의 외표면에 맞붙여지는 편광판으로서는 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 H막이라는 편광판을 아세트산 셀룰로오스 보호막을 사이에 둔 편광판 또는 H막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수가 있다.

<실시예>

이하, 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하겠는데, 본 발명은 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서 조제된 액정 배향제의 평가 항목 및 평가 방법을 이하에 나타냈다.

[액정의 배향성]

액정 표시 소자에 전압을 인가하여 해제했을 때의 액정 셀 중에서의 배향 불량(이상 도메인)의 유무를 편광 현미경으로 관찰하고, 이상 도메인이 없는 경우를 「양호」라고 판정했다.

[잔류 전압의 측정]

액정 표시 전압에 60℃의 온도 조건하에 10 V의 직류 전압을 2시간 인가하여 전압의 인가를 해제한 후, 당해 액정 표시 소자에 잔류하는 최대 전압을 측정했다.

[액정 배향막의 막 깎임(피막의 강인성)]

ITO막으로 이루어지는 스트라이프 전극(간격:1mm, ITO 막 두께:2000 ㎛)을 마련한 투명 전극 기판의 전극면에 액정 배향제를 도포하고, 도막을 건조하여 건조 막 두께 0.05 ㎛의 피막을 형성하고, 당해 피막의 표면에 러빙 처리(처리 조건: 털 압입 길이 0.6 mm, 롤의 회전수 500 rpm, 스테이지의 이동 속도 1 ㎝/초)를 실시함으로써 얻어진 액정 배향제에 대하여 러빙 처리에 의한 막 깎임의 유무를 관찰했다.

<합성예 1>

2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 44.8 g과 p-페닐렌디아민 21.0 g과 3,5-디아민벤조산 콜레스테릴 3.1 g을 N-메틸-2-피롤리돈 620 g에 용해시키고, 이 용액을 실온에서 6시간 반응시켰다. 이어서 얻어진 반응 용액을 대과잉의 메틸알코올에 부어 반응 생성물을 침전시켰다. 그 후, 고형물을 분리하여 메틸알코올로 세정하고, 감압하 40 ℃에서 15 시간 건조시킴으로써 대수 점도(ηln)이 1.21 dl/g인 폴리아믹산[이것을 「폴리아믹산(A1)」이라 함] 66.0 g을 얻었다.

<합성예 2>

합성예 1에서 얻어진 폴리아믹산(A1) 30.0 g을 γ-부틸로락톤 570 g에 용해시키고, 피리딘 34.4 g과 무수 아세트산 26.6 g을 첨가하여 110 ℃에서 3시간 탈수 폐환시켰다. 이어서 합성예 1과 마찬가지로 하여 반응 생성물의 침전. 분리, 세정, 건조를 함으로써, 대수 점도(ηln)가 1.30 dl/g인 이미드화 중합체[이것을「폴리이미드(B1)」이라 함] 27.0 g을 얻었다.

<합성예 3>

p-페닐렌디아민 대신에 4,4'-디아미노디페닐메탄 38.4 g을 사용한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로 하여 대수 점도(ηln)이 1.18 dl/g인 폴리아믹산[이것을「폴리아믹산(A2)」라 함] 79.4 g을 얻었다. 그 후, 폴리아믹산(A1) 대신에 폴리아믹산(A2) 30.0 g을 사용한 것 이외는 합성예 2와 마찬가지로 하여 대수 점도(ηln)가 1.25 dl/g인 폴리이미드[이것을 「폴리이미드(B2)」라 함] 26.2 g을 얻었다.

<합성예 4>

시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 39.2 g과, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐] 프로판 82.1 g을 N-메틸-2-피롤리돈 620 g에 용해시키고, 이 용액을 실온에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 합성예 1과 마찬가지로 하여 반응 생성물의 침전, 분리, 세정, 건조를 함으로써, 대수 점도(ηln)가 1.46 dl/g인 폴리아믹산[이것을「폴리아믹산(A3)」라 함] 115.5 g을 얻었다.

<합성예 5>

2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 대신에 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온 60.0 g을 사용한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로 하여 대수 점도(ηln)가 1.05 dl/g인 폴리아믹산[이것을「폴리아믹산(A4)」라 함] 76.5 g을 얻었다. 그 후, 폴리아믹산(A1) 대신에 폴리아믹산(A4) 30.0 g을 사용한 것 이외는 합성예 2와 마찬가지로 하여 대수 점도(ηln)가 1.16 dl/g인 폴리이미드[이것을「폴리이미드(B4)」라 함] 26.2 g을 얻었다.

<합성예 6>

2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 대신에, 피로멜리트산 이무수물 436 g을 사용한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로 하여 대수 점도(ηln)가 1.66 dl/g인 폴리아믹산[이것을「폴리아믹산(A5)」라 함] 64.5 g을 얻었다.

<합성예 7>

2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 44.8 g과 p-페닐렌디아민 20.2 g과 n-도데실아민 4.9 g을 N-메틸-2-피롤리돈 620 g에 용해시키고, 이 용액을 실온에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 합성예 1과 마찬가지로 하여 반응 생성물의 침전, 분리, 세정, 건조를 함으로써 대수 점도(ηln)가 0.85 dl/g인 폴리아믹산[이것을「폴리아믹산(A6)」이라 함] 63.6 g을 얻었다. 그 후, 폴리아믹산(A1) 대신에 폴리아믹산(A6) 30.0 g을 사용한 것 이외는 합성예 2와 마찬가지로 하여 대수 점도(ηln)가 0.92 dl/g인 폴리이미드[이것을「폴리이미드(B6)」이라 함] 25.2 g을 얻었다.

<실시예 1>

(1) 액정 배향제의 조제:

합성예 1에서 얻은 폴리아믹산(A1) 5.0 g과 사이멜 300(상기 화학식 1a에서 X^1=메틸기, X^2=$-CH_2OX^1$(식(i) 중, X^1=메틸기)로 표시되는 유기기인 화합물) 0.5 g을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켜 고형분 농도가 4.0 중량%의 용액을 얻고, 이 용액을 공경 1 ㎛의 필터로 여과함으로써, 본 발명의 액정 배향제를 조제했다.

(2) 액정 표시 소자의 제작:

① 두께 1 mm의 유리 기판의 한쪽면에 마련된 ITO막으로 이루어지는 투명 도전막상에 상기와 같이 하여 조제된 액정 배향제를 도포용 인쇄기를 사용하여 도포하고, 180 ℃에서 1시간 건조함으로써 건조 막 두께 0.05 ㎛의 피막을 형성했다.

② 형성된 피막의 표면을 레이욘제의 천을 감은 롤을 구비한 러빙 머신을 사용하여 러빙 처리를 함으로써 액정 배향막을 형성했다. 여기에 러빙 처리 조건은 털 압입 길이 0.4 mm, 롤의 회전수 500 rpm, 스테이지의 이동 속도 1㎝/초로 했다. 러빙 처리 후, 형성된 액정 배향막을 이소프로필알코올로 세정했다.

③ 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2장 작성하여 각각의 기판의 외연부에 직경 17 ㎛의 산화알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지계 접착제를 스크린 인쇄법에 의해 도포한 후, 각각의 액정 배향막에서의 러빙 방향이 직교하도록 2장의 기판을 간극을 통하여 대향 배치하고, 외연부 끼리를 압착하여 접착제를 경화시켰다. 그 후, 당해 2장의 기판 표면 및 외연부의 접착제에 의해 구획된 셀갭내에 네마틱형 액정 「MLC-2004」(메르크사 제품)를 주입 충전하고, 이어서 주입공을 에폭시계 접착제로 봉지하여 액정 셀을 구성했다. 그 후, 액정 셀의 외표면에 편광 방향이 당해 기판의 한쪽면에 형성된 액정 배향막의 러빙 방향과 일치하도록 편광판을 접합함으로써 액정 표시 소자를 제작했다.

④ 상기와 같이 하여 제작된 액정 표시 소자는 이상 도메인은 발견되지 않았으며, 액정의 배향성은 양호했다. 또, 이 액정 표시 소자의 최대 잔류 전압은 0.22 V로 매우 작은 것이었다. 또한, 상기 스트라이프 전극을 마련한 투명 전극 기판의 전극

면에 상기 ①과 마찬가지로 하여 피막을 형성하고, 털 압입 길이 0.6 mm로 한 것 이외는 상기 ②와 마찬가지로 하여 러빙 처리를 하고, 형성된 액정 배향막을 관찰했더니, 막 깎임의 발생은 나타나지 않았으며 이 실시예의 액정 배향제에 의해 형성된 액정 배향막(피막)은, 찰과력에 대한 강인성이 뛰어나다는 것이 확인되었다.

<실시예 2 내지 12>

하기 표 1에 나타내는 처방에 따라, 상기 합성예 2 내지 7에서 얻어진 폴리아믹산 및 폴리아믹산의 이미드화 중합체[(a) 성분] 각각과, 표 1에 나타내는 화합물(I)[(b) 성분]의 각각을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켜 고형분 농도가 4.0 중량%의 용액을 얻고, 이 용액을 공경 1 ㎛의 필터로 여과함으로써, 본 발명의 액정 배향제를 조제했다. 이와 같이 하여 조제된 액정 배향제 각각을 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 기판 표면상에 피막을 형성하고, 당해 피막에 러빙 처리를 하여 액정 배향막을 형성하고, 당해 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여 액정 표시 소자를 제작했다. 제작된 액정 표시 소자의 각각에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향성의 평가 및 잔류 전압의 측정을 하고, 다시 실시예 1과 마찬가지로 하여 투명 전극 기판의 전극면에 액정 배향막을 형성하여 당해 액정 배향막의 막 깎임의 유무를 관찰했다. 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

<비교예>

합성예 1에서 얻어진 폴리아믹산(A1)을 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시켜 고형분 농도가 4.0 중량%의 용액을 얻고, 이 용액을 공경 1 ㎛의 필터로 여과함으로써, 비교용의 액정 배향제를 제작했다. 이와 같이 하여 조제된 액정 배향제를 사용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 기판 표면상에 피막을 형성하고, 당해 피막에 러빙 처리를 하여 액정 배향막을 형성하고, 당해 액정 배향막이 형성된 기판을 사용하여 액정 표시 소자를 제작했다. 제작된 액정 표시 소자의 각각에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향성의 평가 및 잔류 전압의 측정을 하고, 다시 실시예 1과 마찬가지로 하여 투명 전극 기판의 전극면에 액정 배향박을 형성하여 당해 액정 배향막의 막 깎임의 유무를 관찰했다. 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

표 1.

실시예 비교예	(a) 성분 중합체	(b) 성분 화합물	(a)성분:(b)성분 (중량비)	액정의 배향성	최대 잔류 전압(V)	액정 배향막의 막 깎임
실시예						
1	폴리아믹산(A1)	사이멜 300	100:10	양호	0.22	없음
2	폴리이미드(B1)	사이멜 300	100:10	양호	0.20	없음
3	폴리이미드(B1)	사이멜 300	100:0.02	양호	0.25	없음
4	폴리이미드(B1)	사이멜 300	100:20	양호	0.19	없음
5	폴리이미드(B1)	사이멜 370*1	100:10	양호	0.22	없음
6	폴리이미드(B1)	사이멜 325*2	100:10	양호	0.24	없음
7	폴리이미드(B1)	사이멜 266*3	100:10	양호	0.26	없음
8	폴리이미드(B1)	사이멜 1123*4	100:10	양호	0.26	없음
9	폴리이미드(B1)	사이멜 1170*5	100:10	양호	0.25	없음
10	폴리이미드(B1)	UFR65*6	100:10	양호	0.25	없음
11	폴리이미드(B2)	사이멜 300	100:10	양호	0.25	없음
12	폴리아믹산(A3)	사이멜 300	100:10	양호	0.32	없음
13	폴리이미드(B4)	사이멜 300	100:10	양호	0.26	없음

14	폴리아믹산(A5)	사이멜 300	100:10	양호	0.38	없음
15	폴리이미드(B6)	사이멜 300	100:10	양호	0.34	없음
비교예	폴리아믹산(A1)	사용안함	-	양호	1.04	발생
*1: 상기 화학식 I-1에서 X^1 =메틸기, X^2 =식(i)(식(i)중, X^1 =수소 원자)로 표시되는 유기기인 화합물						
*2: 상기 화학식 I-1에서 X^1 =수소 원자, X^2 =수소 원자로 표시되는 유기기인 화합물						
*3: 상기 화학식 I-1에서 X^1 =메틸기 또는 부틸기, X^2 =식(i)(식(i)중, X^1 =메틸기 또는 부틸기)로 표시되는 유기기인 화합물						
*4: 상기 화학식 I-2에서 X^1 =메틸기 또는 에틸기, X^2 =식(i)(식(i)중, X^1 =메틸기 또는 에틸기)로 표시되는 유기기인 화합물						
*5: 상기 화학식 I-3에서 X^1 =부틸기로 표시되는 유기기인 화합물						
*6: 상기 화학식 I-4에서 X^1 =메틸기, X^2 =식(i)(식(i)중, X^1 =메틸기)로 표시되는 유기기인 화합물						

발명의 효과

본 발명의 액정 배향제에 의하면 러빙 처리를 해도 막 깎임을 발생시키지 않는 수지막을 투명 전극 기판상에 형성할 수가 있다. 또, 당해 수지막의 표면에 러빙 처리를 함으로써 형성되는 액정 배향막은 이것을 구비하여 구성되는 액정 표시 소자에서 전압 인가 해제후의 잔류 전압이 낮은 것에 의한 뛰어난 표시 성능, 즉, 표시 화면에 잔상이 발생하기 어려우며, 콘트라스트가 높은 표시 성능을 발현시킬 수가 있다.

본 발명의 액정 배향제에 의해 형성되는 액정 배향막은 TN형 액정 표시 소자 및 TN형 액정 표시 소자뿐만 아니라, SH(Super Homeotropic)형, IPS(In-Plane Switching)형, OCB(Optically Compensated Birefringence)형 액정 표시 소자 또는 강유전성 액정 표시 소자 등의 각종 액정 표시 소자를 구성하기 위하여 적합하게 사용할 수가 있다. 또, 당해 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자는 액정의 배향성 및 신뢰성도 뛰어나며, 각종 장치에 유효하게 사용할 수가 있다. 예를 들면, 탁상 계산기, 손목 시계, 탁상 시계, 계수 표시판, 워드 프로세서, 퍼스널 컴퓨터, 액정 텔레비젼 등의 표시 장치로써 적합하게 사용할 수가 있다.

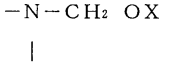
(57) 청구의 범위

청구항 1.

[a] 폴리아믹산 및 폴리아믹산의 이미드화 중합체로부터 선택되는 적어도 1종의 중합체, 및

[b] 하기 화학식 1:

<화학식 1>



(식 중, X는 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

로 표시되는 유기기를 분자내에 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.