

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0004616
(43) 공개일자 2024년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/56 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 19/56 (2013.01)
G02F 1/1337 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7040562

(22) 출원일자(국제) 2022년04월28일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2022년11월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/019330

(87) 국제공개번호 WO 2022/234820
국제공개일자 2022년11월10일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-078636 2021년05월06일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고

(72) 발명자
나카하라 쇼이치로
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 가부시키키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이
나이츠 신페이
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 가부시키키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자**(57) 요약**

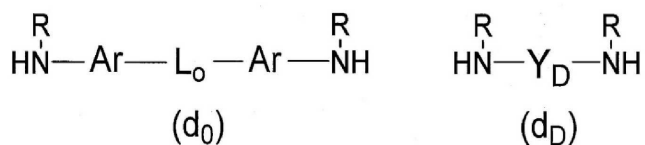
액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용한 경우에도 표시 불량(선 번인)의 발생률이 낮은 액정 표시 소자가 얻어지는 액정 배향제를 제공한다.

중합체 (A), 중합체 (B) 및 가교성 화합물 (C) 를 함유하는 액정 배향제.

중합체 (A) : 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민 및 식 (d_B) 로 나타내는 디아민을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드.

중합체 (B) : 「H-N(R)-Y_D-N(R)-H」(Y_D 는, 분자 내에 기 「-N(D')-」(D' 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다. R 은 식 (d_B) 의 R 과 동일한 의미이다.) 로 나타내는 디아민 (d_B) 와 하기 식 (d_B) 로 나타내는 디아민 (단, 디아민 (d_B) 를 제외한다.) 으로 구성되는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체. 단, 그 폴리이미드 전구체는 이미드 고리 구조를 갖지 않는다.

가교성 화합물 (C) : 식 (E_m) 으로 나타내는 에폭시계 화합물.



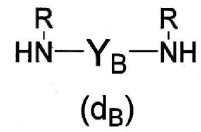
(식 (d₀) 중, 2 개의 Ar 은, 각각 독립적으로 2 개의 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다.

L₀ 는 -O(-Ar'-O)_n- (n 은 0 ~ 3 의 정수이다. Ar' 는 2 개의 벤젠 고리, 비페닐 구조를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다.), -(CH₂)_n- (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 그 -(CH₂)_n- 의 -CH₂- 의 적어도 일부를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타낸다.

(뒷면에 계속)

식 (d_b) 중, Y_D 는, 분자 내에 기 「-N(D)-」 (D 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.

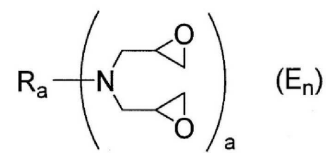
식 (d₀) 및 식 (d_b) 중, 복수의 R 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 개의 유기기를 나타낸다.)



(Y_B 는, 이하의 조건 (1) 및 (2) 를 만족하는 2 개의 유기기를 나타낸다. R 은 상기 식 (d₀) 의 R 과 동일한 의미이다.)

조건 (1) : 질소 원자를 함유하는 복소 고리 및 제 2 급 이상의 아미노기 (단, 기 「-N(D')-」 (D' 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 에서 유래하는 아미노기를 제외한다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 질소 원자 함유 구조를 갖지 않는다.

조건 (2) : 분자 내에 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는다.



(a 는 2 ~ 4 의 정수이고, R_a 는 a 개의 유기기이며, a 개의 N 과의 결합 부위는 지방족 탄소 원자이다.)

(72) 발명자

나카이 다카시

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488번치 6 닛산
가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이

다마이 유키

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488번치 6 닛산
가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이

명세서

청구범위

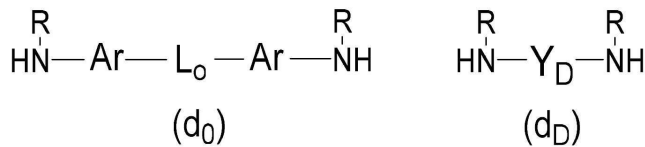
청구항 1

하기의 중합체 (A), 중합체 (B) 및 가교성 화합물 (C) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

중합체 (A) : 하기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민 및 하기 식 (d_B) 로 나타내는 디아민을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드.

중합체 (B) : 「H-N(R)-Y_D-N(R)-H」 (Y_D' 는, 분자 내에 기 「-N(D')-」 (D' 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다. R 은 식 (d_B) 의 R 과 동일한 의미이다.) 로 나타내는 디아민 (d_B) 와 하기 식 (d_B) 로 나타내는 디아민 (단, 디아민 (d_B) 를 제외한다.) 으로 구성되는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체. 단, 그 폴리이미드 전구체는 이미드 고리 구조를 갖지 않는다.

가교성 화합물 (C) : 하기 식 (E_n) 으로 나타내는 에폭시계 화합물.

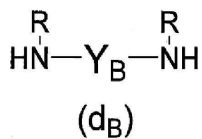


(식 (d₀) 중, 2 개의 Ar 은, 각각 독립적으로 2 개의 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다.

L₀ 는 -O-(Ar'-O)- (n 은 0 ~ 3 의 정수이다. Ar' 는 2 개의 벤젠 고리, 비페닐 구조를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다. Ar' 가 복수 있는 경우, 복수 개의 Ar' 는 동일해도 되고 상이해도 된다.), -(CH₂)_n- (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 그 -(CH₂)_n- 의 -CH₂- 의 적어도 일부를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타낸다.

식 (d_B) 중, Y_D 는, 분자 내에 기 「-N(D')-」 (D' 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.

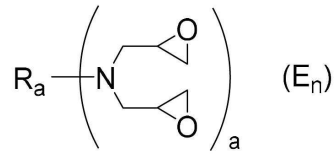
식 (d₀) 및 식 (d_B) 중, 복수의 R 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 개의 유기기를 나타낸다.)



(Y_B 는, 이하의 조건 (1) 및 (2) 를 만족하는 2 개의 유기기를 나타낸다. R 은 상기 식 (d₀) 의 R 과 동일한 의미이다.)

조건 (1) : 질소 원자를 함유하는 복소 고리 및 제 2 급 또는 제 3 급의 아미노기 (단, 기 「-N(D')-」 (D' 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 에서 유래하는 아미노기를 제외한다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 질소 원자 함유 구조를 갖지 않는다.

조건 (2) : 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는다.



(a 는 2 ~ 4 의 정수이고, R_a 는 a 개의 유기기이며, a 개의 N 과의 결합 부위는 지방족 탄소 원자이다.)

청구항 2

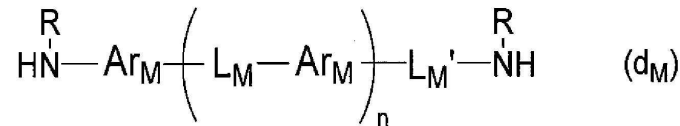
제 1 항에 있어서,

상기 중합체 (A) 에 있어서의 폴리이미드의 이미드화율이 10 ~ 100 % 인, 액정 배향제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체 (B) 에 있어서, 상기 디아민 성분이 하기 식 (d_M) 으로 나타내어지는 디아민을 함유하는, 액정 배향제.



(L_M 은 단결합, -CH₂-, -CO-, -O-, 또는 -C(CH₃)₂- 를 나타낸다. L_M' 는, 단결합 또는 -(CH₂)_m- (m 은 1 ~ 2 의 정수이다.) 을 나타낸다. Ar_M 은, 2 개의 벤젠 고리를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다. Ar_M 이 복수 존재하는 경우, 복수의 Ar_M 은 동일해도 되고 상이해도 된다. 복수의 R 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 개의 유기기를 나타낸다. n 은 0 ~ 1 의 정수이다.)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민의 함유량이, 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 상기 디아민 성분의 전체 성분 에 대해서 50 ~ 95 몰% 인, 액정 배향제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (d₀) 로 나타내는 디아민의 함유량이, 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 상기 디아민 성분의 전체 성분 에 대해서 5 ~ 50 몰% 인, 액정 배향제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체 (A) 의 제조에 사용되는 상기 테트라카르복실산 유도체 성분이, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물, 지환식 테트라카르복실산 2 무수물, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물, 또는 이것들의 유도체를 함유하 는, 액정 배향제.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

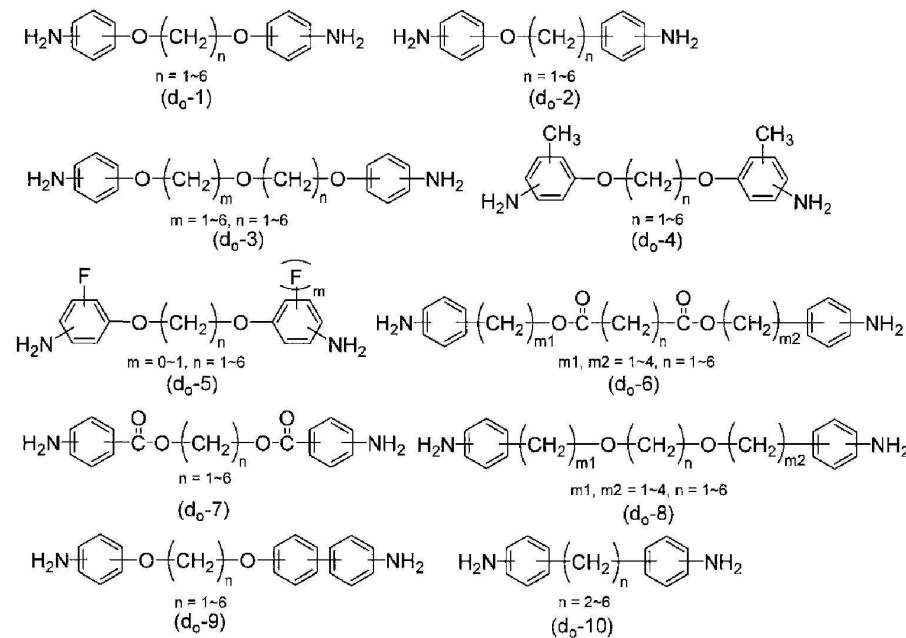
중합체 (A) 의 제조에 사용되는 상기 테트라카르복실산 유도체 성분이, 벤젠 고리, 시클로부탄 고리 구조, 시클

로펜탄 고리 구조 및 시클로헥산 고리 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 이것들의 유도체를 함유하는, 액정 배향제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민이, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 하기 식 (d₀-1) ~ (d₀-10) 으로 나타내는 화합물, 1,7-비스(4-아미노페녹시)헵탄, 1,7-비스(3-아미노페녹시)헵탄, 1,8-비스(4-아미노페녹시)옥탄, 1,8-비스(3-아미노페녹시)옥탄, 1,9-비스(4-아미노페녹시)노난, 1,9-비스(3-아미노페녹시)노난, 1,10-비스(4-아미노페녹시)데칸, 1,10-비스(3-아미노페녹시)데칸, 1,11-비스(4-아미노페녹시)운데칸, 1,11-비스(3-아미노페녹시)운데칸, 1,12-비스(4-아미노페녹시)도데칸, 1,12-비스(3-아미노페녹시)도데칸, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠, 1,2-비스(6-아미노-2-나프틸옥시)에탄, 1,2-비스(6-아미노-2-나프틸)에탄, 및 6-[2-(4-아미노페녹시)에톡시]-2-나프틸아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민인, 액정 배향제.



청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (d₀) 로 나타내는 디아민이, 분자 내에 방향 고리를 1 개 갖는 방향족 디아민으로서, 방향 고리 상의 임의의 수소 원자 중 적어도 1 개가 기 「-N(D)-」를 갖는 1 개의 기로 치환된 방향족 디아민 (d_{n1}), 또는 분자 내에 방향 고리를 2 개 갖는 방향족 디아민으로서, 그 2 개의 방향 고리가, 단결합, -CH₂-, -C(CH₃)₂-, -O-, -C(=O)-, -O-C(=O)-, -NR-C(=O)- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.), -NR- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.), 탄소수 2 ~ 20 의 알킬렌기, 및 그 알킬렌기의 임의의 -CH₂- 가 -O-, -Si(CH₃)₂-, -C(=O)-, -O-C(=O)-, -NR-C(=O)- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.), 혹은 -NR- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.) 로 치환된 2 개의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 기 (L_n) 으로 연결되는 방향족 디아민으로서, (i) 방향 고리 상의 임의의 수소 원자가 「-N(D)-」를 갖는 1 개의 기로 치환되거나, 또는 (ii) 상기 2 개의 기 (L_n) 이 기 「-N(D)-」를 갖는 것 중 적어도 하나의 조건을 만족하는 방향족 디아민 (d_{n2}) 인, 액정 배향제.

청구항 10

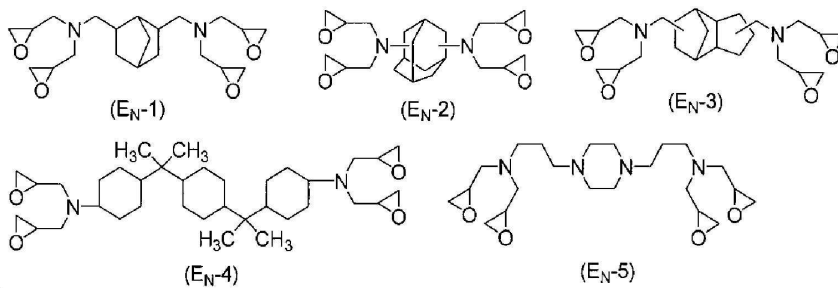
제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 (A) 와 상기 중합체 (B) 의 함유 비율은, [중합체 (A)]/[중합체 (B)] 의 질량비로 10/90 ~ 90/10 인, 액정 배향제.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가교성 화합물 (C) 가, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,2-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,3-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-디아미노시클로헥산, 비스(N,N-디글리시딜-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-2-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 및 하기 식 (E_N-1) ~ (E_N-5) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인, 액정 배향제.



청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

가교성 화합물 (C) 이외의 가교성 화합물 및/또는 밀착 보조제를 추가로 함유하는, 액정 배향제.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

수평 배향형인, 액정 배향막.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정 배향제, 액정 배향막 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는 전극을 구비한 투명한 1 쌍의 기관에 의해서 액정층을 협지하여 구성된다. 그리고, 액정 표시 소자에서는, 액정이 기관 사이에서 원하는 배향 상태로 되도록 유기 재료로 이루어지는 유기막이 액정 배향막으로서 사용되고 있다. 즉, 액정 배향막은, 액정 표시 소자의 구성 부재로서, 액정을 협지하는 기관의

액정과 접하는 면에 형성되고, 그 기관 사이에서 액정을 일정한 방향으로 배향시킨다는 역할을 담당하고 있다.

나아가서는, 액정 배향막에 의해서, 액정의 프레틸트각을 제어할 수 있다. 주로 폴리이미드의 구조를 선택함으로써 프레틸트각을 낮추는 방법 (특허문헌 1, 2 참조) 등이 알려져 있다.

[0003] 최근, 액정 표시 소자의 고성능화에 수반하여, 대화면이고 고정세한 액정 텔레비전 등의 용도에 추가하여, 차재용, 예를 들어, 카 내비게이션 시스템이나 미터 패널, 감시용 카메라나 의료용 카메라의 모니터 등에 액정 표시 소자가 사용되고 있고, 시야각 특성의 수요로부터 액정 분자의 구동 방식 중에서도 시야각 특성이 우수한 IPS 방식, FFS 방식이 검토되고 있으며, 러빙 배향막에서도 폴리이미드계 액정 배향막이 제안되어 있다 (특허문헌 3 참조).

[0004] 또, IPS 방식, FFS 방식의 액정 표시 소자에서는, 정전기가 액정 셀 내에 축적되기 쉽고, 이들 축적된 전하가 액정 배향의 흐트러짐이나 잔상으로서 표시에 영향을 주어, 액정 표시 소자의 표시 품질을 현저하게 저하시킨다. 그 때문에, 발생된 전하를 단시간에 저감할 수 있으며, 또한, 축적 전하의 절대치를 저감하는 액정 배향막이 요구되고 있다. 이들 과제의 해결시에 있어서, 특허문헌 4 에는, 방향족 테트라카르복실산 잔기를 갖는 구조 단위와, 지환식 테트라카르복실산 잔기를 갖는 구조 단위를 갖는 폴리아믹산 또는 폴리이미드를 함유하는 액정 배향제가 제안되어 있고, 특허문헌 5 에는, 디페닐아민 골격을 갖는 폴리이미드 전구체를 함유하는 액정 배향제가 제안되어 있다.

[0005] 덧붙여, 최근에는 의장성을 높이는 관점에서, PET 필름이나 폴리카보네이트 필름을 기재로서 사용한 플렉시블 액정 소자가 검토되고 있고, 액정 배향막을 형성할 때의 기관의 소성 온도가 200 °C 미만인 저온 소성 프로세스에 적절한 액정 배향막 재료가 제안되어 있다 (특허문헌 6 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-188761호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-123532호
- (특허문헌 0003) 국제 공개공보 2019-082975호
- (특허문헌 0004) 국제 공개공보 02-033481호
- (특허문헌 0005) 국제 공개공보 2014-010402호
- (특허문헌 0006) 국제 공개공보 2018-124167호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식 등의 횡전계 방식의 액정 표시 소자에 있어서는, 종래 포지티브형 액정이 사용되고 있었지만, 네거티브형 액정을 사용함으로써, 전극 상부에서의 투과 손실을 작게 하여, 콘트라스트를 향상시키는 것이 가능하기 때문에, 네거티브형 액정을 적용한 액정 표시 소자가 최근 검토되고 있다.

[0008] 그러나, 본원 발명자가 검토한 결과, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용하면, 표시 불량 (선 번인) 의 발생률이 높아, 표시 품질이 우수한 액정 표시 소자를 얻을 수 없게 되는 것을 알 수 있었다.

[0009] 또, IPS 방식, FFS 방식의 액정 셀은, 액정 배향의 안정성이 작으면, 액정을 장시간 구동시켰을 때에 액정이 초기의 상태로 되돌아가지 않게 되어, 콘트라스트 저하나 잔상의 원인이 되기 때문에, 액정 배향의 안정성이 중요하다. 덧붙여, 최근의 고휘도의 액정 표시 소자에서는, 백라이트의 휘도가 높아지고 축적 전하에 의한 잔상의 시인성도 높아져 있기 때문에, 종래보다 더 축적 전하의 절대치를 저감하면서, 발생된 전하를 단시간에 저감할 수 있는 액정 배향막이 필요하다.

[0010] 한편, 상기한 표시 불량이나 저온 소성 프로세스에 대응하기 위해서, 특허문헌 6 에 기재되는 바와 같이 폴리이미드에 제 3 급 아민 구조를 갖는 에폭시계 화합물을 첨가한 액정 배향제를 검토한 결과, 배향 처리시에 폴리

미드막의 깎임이 발생되기 쉬운 것을 알게 되어, 종래 기술로 이들 모든 과제를 해결하기가 곤란해졌다.

[0011] 본 발명의 목적은, 상기 사정을 감안하여, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용한 경우에도 표시 불량 (선 번인) 의 발생률이 낮은 액정 표시 소자가 얻어지는 액정 배향제를 제공하는 것에 있다. 또, 액정 배향의 안정성이 높고, 축적 전하의 절대치를 저감하면서, 발생된 전하를 단시간에 저감할 수 있는 액정 배향막이 얻어지는 액정 배향제를 제공하는 것에 있다. 또한, 200 °C 이하의 저온 소성 프로세스에 있어서, 배향 처리시의 막의 깎임이 억제된 액정 배향막이 얻어지는 액정 배향제를 제공하는 것에 있다.

[0012] 발명자들은 상기 목적 달성을 위해서 여러 가지로 검토를 거듭한 결과, 하기 구성에 의한 액정 배향제가 상기 목적 달성에 최적인 것을 알아내고, 본 발명을 완성시켰다.

과제의 해결 수단

[0013] 이렇게 하여, 본 발명은 상기한 지견에 기초하는 것으로서, 하기의 요지를 갖는다.

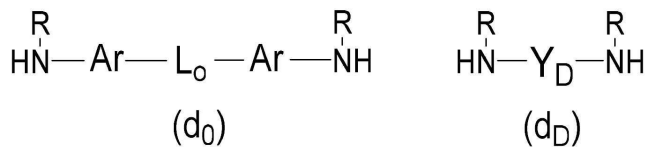
[0014] 하기의 중합체 (A), 중합체 (B) 및 가교성 화합물 (C) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

[0015] 중합체 (A) : 하기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민 및 하기 식 (d_b) 로 나타내는 디아민을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드.

[0016] 중합체 (B) : 「H-N(R)-Y_D-N(R)-H」 (Y_D 는, 분자 내에 기 「-N(D)-」 (D' 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다. R 은 식 (d_b) 의 R 과 동일한 의미이다.) 로 나타내는 디아민 (d_{b'}) 와 하기 식 (d_b) 로 나타내는 디아민 (단, 디아민 (d_{b'}) 를 제외한다.) 으로 구성되는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체. 단, 그 폴리이미드 전구체는 이미드 고리 구조를 갖지 않는다.

[0017] 가교성 화합물 (C) : 하기 식 (E_n) 으로 나타내는 에폭시계 화합물.

[0018] [화학식 1]



[0019]

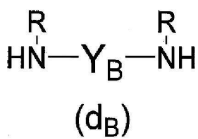
[0020] (식 (d₀) 중, 2 개의 Ar 은, 각각 독립적으로 2 개의 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다.

[0021] L_o 는 -O-(Ar'-O)- (n 은 0 ~ 3 의 정수이다. Ar' 는 2 개의 벤젠 고리, 비페닐 구조를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다. Ar' 가 복수 있는 경우, 복수 개의 Ar' 는 동일해도 되고 상이해도 된다.), -(CH₂)_n- (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 그 -(CH₂)_n- 의 -CH₂- 의 적어도 일부를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타낸다.

[0022] 식 (d_b) 중, Y_D 는, 분자 내에 기 「-N(D)-」 (D 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다.

[0023] 식 (d₀) 및 식 (d_b) 중, 복수의 R 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 개의 유기기를 나타낸다.)

[0024] [화학식 2]



[0025]

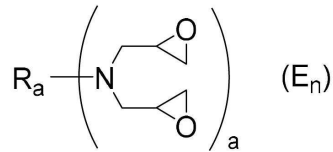
[0026] (Y_B 는, 이하의 조건 (1) 및 (2) 를 만족하는 2 개의 유기기를 나타낸다. R 은 상기 식 (d₀) 의 R 과 동일

한 의미이다.)

[0027] 조건 (1) : 질소 원자를 함유하는 복소 고리 및 제 2 급 또는 제 3 급의 아미노기 (단, 기 「-N(D')-」 (D' 는 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 에서 유래하는 아미노기를 제외한다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 질소 원자 함유 구조를 갖지 않는다.

[0028] 조건 (2) : 탄소수 6 이상의 측사슬기를 갖지 않는다.

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] (a 는 2 ~ 4 의 정수이고, R_a 는 a 개의 유기기이며, a 개의 N 과의 결합 부위는 지방족 탄소 원자이다.)

[0032] 또한, 본 명세서에 있어서, Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다. 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. 본 명세서에서 말하는 이미드화율은, 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체 유래의 이미드기와 카르복시기 (또는 그 유도체) 의 합계량에서 차지하는 이미드기의 비율이다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 액정 배향제를 사용함으로써, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용한 경우에도 표시 불량 (선 번인) 의 발생률이 낮은 액정 표시 소자가 얻어진다. 또, 액정 배향의 안정성이 높고, 축적 전하의 절대치를 저감하면서, 발생된 전하를 단시간에 저감할 수 있는 액정 배향막이 얻어진다. 또한, 200 °C 이하의 저온 소성 프로세스에 있어서, 배향 처리시의 막의 꺾임이 억제된 액정 배향막이 얻어지기 때문에, 표시 품위가 우수한 액정 표시 소자가 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] <중합체 (A)>

[0035] 본 발명의 액정 배향제는, 상기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민 및 상기 식 (d_b) 로 나타내는 디아민을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는, 폴리이미드인 중합체 (A) 를 함유한다. 상기한 양태로 함으로써, 열이미드화에 필요한 고온 처리가 불필요해진다.

또, 특정한 디아민 성분을 함유하기 때문에, 얻어지는 액정 배향막은, 액정 배향의 안정성이 높고, 또, 표시 불량 (선 번인) 의 발생률이 낮은 액정 표시 소자가 얻어진다.

[0036] 상기 중합체 (A) 는, 테트라카르복실산 2 무수물을 함유하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 특정한 디아민을 함유하는 디아민 성분으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체를 이미드화함으로써 얻어진다. 중합체 (A) 에 있어서의 폴리이미드의 이미드화율은, 표시 불량의 발생률을 낮추는 관점에서 10 ~ 100 % 가 바람직하다.

또, 이미드화율의 하한치는 10 % 가 바람직하고, 20 % 가 보다 바람직하며, 50 % 가 더욱 바람직하고, 70 % 가 가장 바람직하고, 이미드화율의 상한치는 100 % 가 바람직하고, 99 % 가 보다 바람직하며, 95 % 가 더욱 바람직하다. 이하에, 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 재료의 구체예 및 제조 방법을 상세히 서술한다.

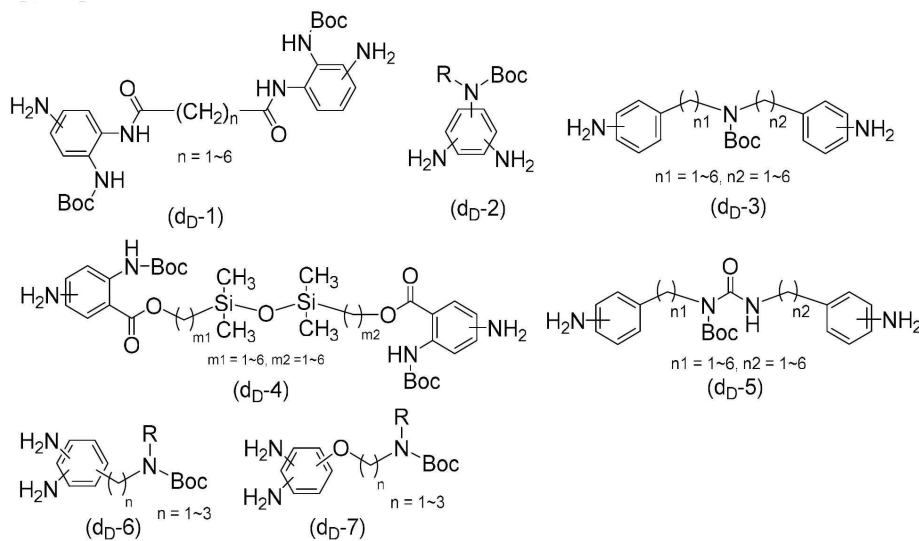
[0037] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 폴리이미드인 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 디아민 성분은, 하기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민 및 하기 식 (d_b) 로 나타내는 디아민을 함유한다. 하기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민 및 하기 식 (d_b) 로 나타내는 디아민은, 각각, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.), -NR- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.), 탄소수 2 ~ 20 의 알킬렌기, 및 그 알킬렌기의 임의의 -CH₂- 가 -O-, -Si(CH₃)₂-, -C(=O)-, -O-C(=O)-, -NR-C(=O)- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.), 혹은 -NR- (R 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기, 또는 기 「-D」를 나타낸다.) 로 치환된 2 개의 기로 이루어지는 군에서 선택되는 2 개의 기 (L_n) 으로 연결되는 방향족 디아민으로서, (i) 방향 고리 상의 임의의 수소 원자가 「-N(D)-」를 갖는 1 개의 기로 치환되거나, 또는 (ii) 상기 2 개의 기 (L_n) 이 기 「-N(D)-」를 갖는 것 중 적어도 하나의 조건을 만족하는 방향족 디아민 (d_{n2}) 을 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 임의의 수소 원자는, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 카르복시기, 할로젠 원자, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 5 의 1 개의 유기기, 상기 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 상의 수소 원자의 일부가 하이드록시기로 치환된 1 개의 유기기로 치환되어도 된다.

[0046] 기 「-N(D)-」중의 D 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타내고, 열로 분해하여 탈리함으로써, 기 「-NH-」로 변환되는 유기기이면 특별히 한정은 되지 않는다. 열로 탈리할 수 있는 유기기인 D 의 구조로는, 벤질옥시카르보닐기나 9-플루오레닐메틸옥시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, 제 3 급 부톡시카르보닐기 (tert-부톡시카르보닐기) 등으로 대표되는 카르바메이트계의 유기기를 들 수 있지만, 열에 의한 탈리의 효율이 좋고, 비교적 낮은 온도에서 탈리되고, 탈리되었을 때에 무해한 기체로서 배출된다는 관점에서는, 제 3 급 부톡시카르보닐기가 특히 바람직하다.

[0047] 상기 식 (d₀) 로 나타내는 디아민은, 하기 식 (d₀-1) ~ (d₀-7) 에서 선택되는 디아민이 바람직하다.

[0048] [화학식 6]



[0049] (식 (d₀-2), 식 (d₀-6) 및 식 (d₀-7) 중, R 은 수소 원자 또는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.)

[0051] 상기 식 (d₀) 으로 나타내는 디아민의 바람직한 함유량은, 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 상기 디아민 성분의 전체 성분에서 50 ~ 95 몰% 인 것이 바람직하고, 50 ~ 90 몰% 인 것이 보다 바람직하다.

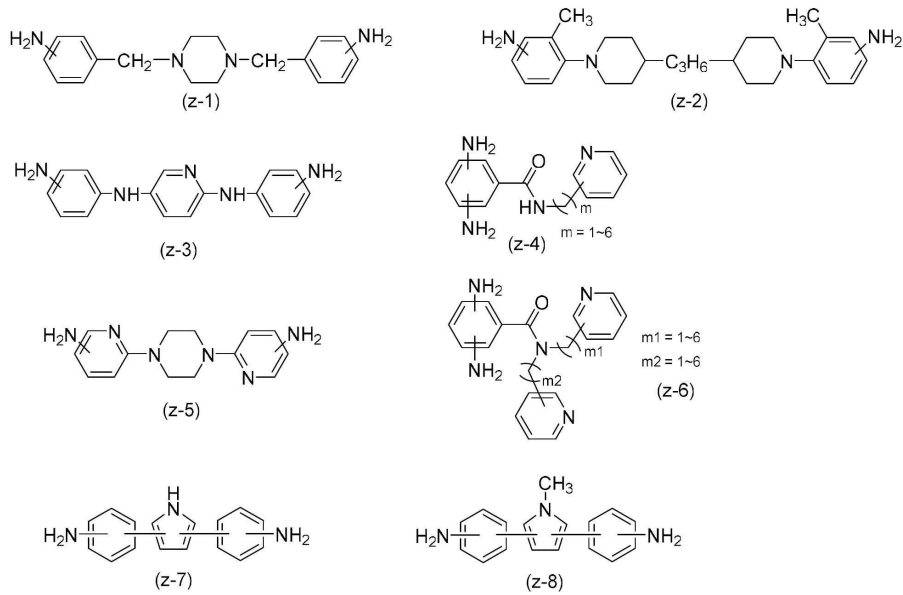
[0052] 상기 식 (d₀) 의 디아민의 바람직한 함유량은, 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 상기 디아민 성분의 전체 성분에서 5 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 50 몰% 인 것이 보다 바람직하다.

[0053] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 디아민 성분은, 상기한 디아민에 추가하여, 구해진 액정 배향제의 특성에 따라서 여러 가지의 디아민 (이하, 그 밖의 디아민 1 이라고도 한다.) 을 사용할 수 있다. 상기 그 밖의 디아민 1 은, 각각, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0054] 그 밖의 디아민 1 로는, p-페닐렌디아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, m-

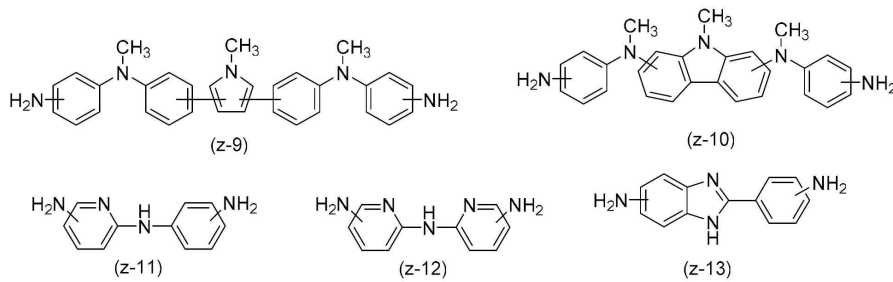
페닐렌디아민, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 4-아미노벤질아민, 2-(4-아미노페닐)에틸아민, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 2-(6-아미노나프틸)에틸아민, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 2,2'-디아미노비페닐, 2,3'-디아미노비페닐, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,6-디아미노나프탈렌, 1,7-디아미노나프탈렌, 2,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 2,7-디아미노나프탈렌, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-술폰디아닐린, 3,3'-술폰디아닐린, 비스(4-아미노페닐)실란, 비스(3-아미노페닐)실란, 디메틸-비스(4-아미노페닐)실란, 디메틸-비스(3-아미노페닐)실란, 4,4'-티오디아닐린, 3,3'-티오디아닐린, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,4-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(4-아미노페닐)이소프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)이소프탈레이트 ; 4,4'-디아미노아조벤젠 또는 디아미노톨란 등의 광 배향성기를 갖는 디아민 ; 메타크릴산2-(2,4-디아미노페녹시)에틸 또는 2,4-디아미노-N,N-디알릴아닐린 등의 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민 ; 1-(4-(2-(2,4-디아미노페녹시)에톡시)페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판, 2-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로판)올)페녹시)에틸-3,5-디아미노벤조에이트 등의 라디칼 중합 개시제 기능을 갖는 디아민 ; 4,4'-디아미노벤조아닐리드 등의 아미드 결합을 갖는 디아민 ; 1,3-비스(4-아미노페닐)우레아, 1,3-비스(4-아미노벤질)우레아, 1,3-비스(4-아미노페닐)우레아 등의 우레아 결합을 갖는 디아민 ; 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(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)프로판, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠 ; 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미진, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-3,5-디아미노벤조아미드, 4-[4-[(4-아미노페녹시)메틸]-4,5-디하이드로-4-메틸-2-옥사졸릴]-벤젠아민, 혹은 하기 식 (z-1) ~ 식 (z-13) 으로 나타내는 디아민 등의 복소 고리 함유 디아민, 또는, 4,4'-디아미노디페닐아민, 4,4'-디아미노디페닐-N-메틸아민, N,N'-비스(4-아미노페닐)-벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸벤지딘, 혹은, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸-1,4-벤젠디아민 등의 디페닐아민 구조를 갖는 디아민으로 대표되는, 질소 원자를 함유하는 복소 고리, 제 2 급 또는 제 3 급의 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조 (단, 기 「-N(D)-」 (D 는 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 에서 유래하는 아미노기를 제외한다. 이하, 특정한 질소 원자 함유 구조라고도 한다.) 를 갖는 디아민 ; 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 3,5-디아미노벤질알코올, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르시놀, 4,4'-디아미노-3,3'-디하이드록시비페닐; 2,4-디아미노-벤조산, 2,5-디아미노-벤조산, 3,5-디아미노-벤조산, 4,4'-디아미노비페닐-3-카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3-카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐에탄-3-카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-2,2'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-2,4'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐에탄-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐에테르-3,3'-디카르복실산 등의 카르복시기를 갖는 디아민 ; 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-1H-인단-5-아민, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인단-6-아민 ; 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노-벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노-벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노-벤조산라노스타닐 및 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스타닐 등의 스테로이드 골격을 갖는 디아민 ; 하기 식 (V-1) ~ (V-2) 로 나타내는 디아민 ; 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라메틸디실록산 등의 실록산 결합을 갖는 디아민 ; 메타자일렌렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 비고리형 지방족 디아민 ; 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) 등의 지환식 디아민 ; 국제 공개 제2018/117239호에 기재된 식 (Y-1) ~ (Y-167) 중 어느 것으로 나타내는 기에 2 개의 아미노기가 결합한 디아민 등을 들 수 있다.

[0055] [화학식 7]



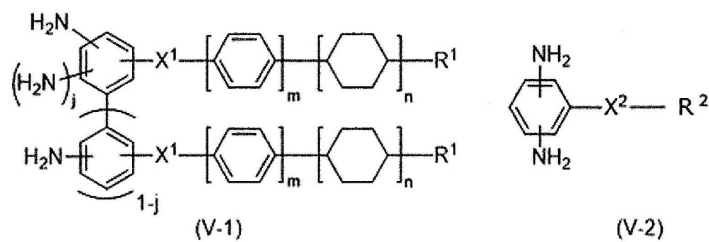
[0056]

[0057] [화학식 8]



[0058]

[0059] [화학식 9]



[0060]

[0061] (식 (V-1) 중, m, n 은 1 ~ 3 의 정수 (단, $1 \leq m+n \leq 4$ 를 만족한다.) 이고, j 는 0 또는 1 의 정수이며, X^1 은, $-(CH_2)_a-$ (a 는 1 ~ 15 의 정수이다.), $-CONH-$, $-NHCO-$, $-CO-N(CH_3)-$, $-NH-$, $-O-$, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, $-COO-$, 또는 $-OCO-$ 를 나타내고, R^1 은, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 알콕시기, 또는 탄소수 3 ~ 10 의 알콕시알킬기를 나타낸다.

[0062] 식 (V-2) 중, X^2 는 $-O-$, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, $-COO-$, 또는 $-OCO-$ 를 나타낸다. R^2 는, 탄소수 1 ~ 20 의 불소 원자 함유 알킬기, 탄소수 3 ~ 20 의 알킬기를 나타낸다.

[0063] 상기 식 중, m, n, X^1, R^1 이 2 개 존재하는 경우, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖는다.)

[0064] 상기 식 (d_0) 및 (d_b) 의 디아민에 더하여 그 밖의 디아민 1 을 사용하는 경우, 상기 그 밖의 디아민 1 의 사용

량은, 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 전체 디아민 성분에 대해서, 바람직하게는 5 ~ 40 몰% 이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 40 몰% 이다. 또, 상기 식 (d₀) 및 (d_b) 의 디아민의 함유량의 합계는, 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 전체 디아민 성분에 대해서, 95 몰% 이하인 것이 바람직하고, 90 몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0065] <테트라카르복실산 유도체>

[0066] 본 발명의 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분은, 테트라카르복실산 2 무수물뿐만 아니라, 그 유도체인, 테트라카르복실산디할라이드 화합물, 테트라카르복실산디알킬에스테르, 테트라카르복실산디알킬에스테르디할라이드 등도 사용할 수 있다. 상기 테트라카르복실산 유도체 성분은, 1 종의 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0067] 상기 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체의 구체예로는, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물, 지환식 테트라카르복실산 2 무수물, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물, 또는 이것들의 유도체를 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 벤젠 고리, 시클로부탄 고리 구조, 시클로펜탄 고리 구조 및 시클로헥산 고리 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 이것들의 유도체 (이하, 이것들을 총칭하여 특정한 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 유도체라고도 한다.) 를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 시클로부탄 고리 구조, 시클로펜탄 고리 구조 및 시클로헥산 고리 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 이것들의 유도체를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0068] 또한, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물은, 방향 고리에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함시켜 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수됨으로써 얻어지는 산 2 무수물이다.

[0069] 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물은, 사슬형 탄화수소 구조에 결합하는 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수됨으로써 얻어지는 산 2 무수물이다. 단, 사슬형 탄화수소 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 지환식 구조나 방향 고리 구조를 갖고 있어도 된다.

[0070] 지환식 테트라카르복실산 2 무수물은, 지환식 구조에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함시켜 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수됨으로써 얻어지는 산 2 무수물이다. 단, 이들 4 개의 카르복시기는 모두 방향 고리에는 결합하고 있지 않다. 또, 지환식 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 방향 고리 구조를 갖고 있어도 된다.

[0071] 상기 중합체 (A) 의 합성에 사용할 수 있는 테트라카르복실산 유도체 성분으로는, 이하의 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체 (이하, 이것들을 총칭하여 특정한 테트라카르복실산 유도체라고도 한다.) 를 포함한다.

[0072] 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 등의 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물 ; 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-디플루오로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-비스(트리플루오로메틸)-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 2 무수물, 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 2 무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-3a,4,5,9b-테트라하이드로나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-8-메틸-3a,4,5,9b-테트라하이드로나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 2 무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 2 무수물, 2,4,6,8-테트라카르복시비시클로[3.3.0]옥탄-2:4,6:8-2 무수물 등의 지환식 테트라카르복실산 2 무수물 ; 피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 2 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-피플루오로이소프로필리덴디프탈산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐프로판 2 무수물, 에틸렌글리콜비스안하이드로트리메이트, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 4,4'-카르보닐디프탈산 무수물, 4,4'-옥시디(1,4-페닐렌)비스(프탈산) 2 무수물, 또는 4,4'-메틸렌디(1,4-페닐렌)비스(프탈산) 2 무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 2 무수물 ; 그 밖에, 일본 공개특허공보 2010-97188호에 기재된 테트라카르복실산 2 무수물 등.

- [0073] 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체의 보다 바람직한 예로는, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-디플루오로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,3-비스(트리플루오로메틸)-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 2 무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-3a,4,5,9b-테트라하이드로나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-8-메틸-3a,4,5,9b-테트라하이드로나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 2,4,6,8-테트라카르복시비시클로[3.3.0]옥탄-2:4,6:8-2 무수물, 피로멜리트산 2 무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐술폰테트라카르복실산 2 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 2 무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물, 또는 이것들의 유도체이다.
- [0074] 상기 특정한 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 유도체 또는 특정한 테트라카르복실산 유도체의 사용 비율은, 사용되는 전체 테트라카르복실산 유도체 성분에 대해서, 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하며, 50 몰% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0075] <중합체 (B)>
- [0076] 본 발명의 액정 배향제는, 「H-N(R)-Y_D-N(R)-H」(Y_D 는, 분자 내에 기 「-N(D')-」(D' 는, 가열에 의해서 탈리되어 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 2 개의 유기기를 나타낸다. R 은 식 (d_B) 의 R 과 동일한 의미이다.) 로 나타내는 디아민 (d_B) 와 상기 식 (d_B) 로 나타내는 디아민 (단, 디아민 (d_B) 를 제외한다.) 으로 구성되는 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체인 중합체 (B) 를 함유한다. 단, 상기 중합체 (B) 는, 그 폴리이미드 전구체는 이미드 고리 구조를 갖지 않는다.
- [0077] 중합체 (B) 의 제조에 사용하는 디아민 성분은, 상기 디아민 (d_B) 를 함유 시킴으로써, 액정 배향막으로 했을 때에, 중합체 (A) 에서 유래하는 폴리이미드층에 중합체 (B) 를 편재시키는 것이 가능해진다. 따라서, 중합체 (B) 가 갖는 막 강도의 개선 효과가 높아져, 배향 처리시의 막의 깎임이 억제된다.
- [0078] 또, 중합체 (B) 의 제조에 사용하는 디아민 성분은, 상기 식 (d_B) 로 나타내는 디아민을 함유한다. 여기에서, 디아민 (d_B) 에 함유되는 2 개의 유기기 Y_B 는, 상기 조건 (1) 및 조건 (2) 를 만족한다.
- [0079] 조건 (1) 의 양태로 함으로써, 중합체의 염기성도가 저하되고, 중합체 (B) 의 열이미드화 반응이 억제되기 때문에, 막 강도가 높은 액정 배향막을 얻는 것이 가능해진다. 또, 조건 (2) 의 양태로 함으로써, IPS 방식, FFS 방식에 있어서 액정의 배향 규제력이 높아져, 얻어지는 액정 배향막의 배향 안정성을 높이는 것이 가능해진다.
- [0080] 여기에서, 질소 원자를 함유하는 복소 고리 및 제 2 급 또는 제 3 급의 아미노기 (단, 기 「-N(D')-」 에서 유래하는 아미노기를 제외한다.) 로 이루어지는 군에서 선택되는 질소 원자 함유 구조를 갖는 2 개의 유기기에, 기 「-NHR」(R 은 상기 식 (d_B) 에 있어서의 R 과 동일한 의미이다.) 이 2 개 결합한 디아민으로서, 상기 중합체 (A) 의 그 밖의 디아민 1 에서 예시한 특정한 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민을 들 수 있다.
- [0081] 상기 식 (d_B) 로 나타내는 디아민으로는, 벤젠 고리를 1 개 갖는 방향족 디아민 (I) ; 벤젠 고리를 2 개 갖고, 2 개의 벤젠 고리가 단결합으로 연결되는 디아민 (II-a) ; 2 개의 벤젠 고리가 2 개의 기로 연결되는 방향족 디아민으로서, 그 2 개의 기는, 산소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 유기기이고, 2 개의 벤젠 고리와 동일한 원자로 결합하는 방향족 디아민 (II-b) 가 바람직하다. 단, 방향족 디아민 (I), 방향족 디아민 (II-a) 및 방향족 디아민 (II-b) 는, 상기 디아민 (d_B) 이외의 디아민으로서, 상기 조건 (1) 및 조건 (2) 를 만족한다.
- [0082] 상기 식 (d_B) 로 나타내는 디아민의 보다 바람직한 구체예로는, 후술하는 식 (d_M) 으로 나타내는 디아민, 상기 식 (d₀₋₁) ~ (d₀₋₁₀) 으로 나타내는 화합물, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠, 1,2-비스(6-아미노-2-나프틸옥시)에탄, 1,2-비스(6-아미노-2-나프틸)에탄, 및 6-[2-(4-아미노페녹시)

에톡시]-2-나프틸아민, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,4-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(4-아미노페닐)이소프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)이소프탈레이트, 상기 광 배향성기를 갖는 디아민, 상기 아미드 결합을 갖는 디아민, 상기 우레아 결합을 갖는 디아민, 또는 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠 등을 들 수 있다.

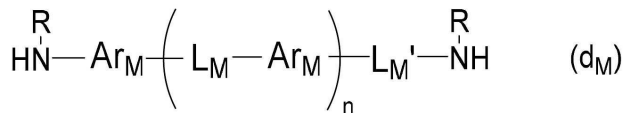
[0083] 상기 디아민 (d_B) 의 구체예로는, 바람직한 양태를 포함시켜 상기 디아민 (d_B) 에서 예시한 디아민을 들 수 있다. 상기 디아민 (d_B) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0084] 또, 기 「-N(D')-」 의 D' 의 구체예는, 바람직한 양태를 포함시켜 상기 기 「-N(D)-」 의 D 에서 예시한 구조를 들 수 있다.

[0085] 상기 식 (d_B) 의 디아민의 바람직한 함유량은, 중합체 (B) 의 제조에 사용하는 디아민 성분의 전체 디아민 성분에서 5 ~ 40 몰% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 보다 바람직하다.

[0086] 중합체 (B) 의 제조에 사용하는 디아민 성분은, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 하기 식 (d_M) 으로 나타내는 디아민을 함유하는 것이 바람직하다.

[0087] [화학식 10]



[0088] (L_M 은 단결합, -CH₂-, -CO-, -O-, 또는 -C(CH₃)₂- 를 나타낸다. L_M' 는, 단결합 또는 -(CH₂)_m- (m 은 1 ~ 2 의 정수이다.) 을 나타낸다. Ar_M 은, 2 개의 벤젠 고리를 나타내고, 상기 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 개의 기로 치환되어도 된다. Ar_M 이 복수 존재하는 경우, 복수의 Ar_M 은 동일해도 되고 상이해도 된다. 복수의 R 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 개의 유기기를 나타낸다. n 은 0 ~ 1 의 정수이다.)

[0090] Ar_M 의 벤젠 고리 상의 수소 원자는, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 5 의 플루오로알킬기, 탄소수 2 ~ 5 의 플루오로알케닐기, 탄소수 1 ~ 5 의 플루오로알콕시기, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시카르보닐기, 하이드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0091] 상기 식 (d_M) 으로 나타내는 디아민의 바람직한 구체예로서, p-페닐렌디아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 3-아미노벤질아민, 4-아미노벤질아민, 2-(4-아미노페닐)에틸아민, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 2-(6-아미노나프틸)에틸아민, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 2,2'-디아미노비페닐, 2,3'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-메틸페닐)프로판, 4,4'-디아미노벤조페논, 그 밖의 디아민 1 로 기재된 상기 카르복시기를 갖는 디아민을 들 수 있다. 그 중에서도, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 3-아미노벤질아민, 4-아미노벤질아민, 2-(4-아미노페닐)에틸아민, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐에테르가 보다 바람직하다.

[0092] 상기 디아민 (d_M) 은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0093] 상기 식 (d_M) 의 디아민의 바람직한 함유량은, 중합체 (B) 의 제조에 사용하는 디아민 성분의 전체 디아민 성분의 60 ~ 95 몰% 인 것이 바람직하고, 60 ~ 90 몰% 인 것이 보다 바람직하다.

- [0094] 중합체 (B) 의 제조에 사용하는 디아민 성분으로는, 상기 디아민 (d_{0B}) 및 디아민 (d_M) 이외의 디아민 (이하, 그 밖의 디아민 2 라고도 한다) 을 사용해도 된다. 그 밖의 디아민 2 의 구체적인 예로는, 상기 중합체 (A) 를 얻기 위한 디아민 성분으로서, 상기 조건 (1) 및 (2) 를 만족하는 디아민이다.
- [0095] 상기 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분의 구체예는, 바람직한 구체예를 포함시켜, 중합체 (A) 에서 예시한 화합물과 동일한 화합물을 들 수 있다. 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분은, 보다 바람직하게는, 상기 특정한 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 유도체 또는 특정한 테트라카르복실산 유도체가 더욱 바람직하고, 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체의 보다 바람직한 구체예를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 또, 상기 특정한 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 유도체 또는 특정한 테트라카르복실산 유도체를, 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 전체 테트라카르복실산 유도체 성분에 대해서, 10 몰% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 20 몰% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하며, 50 몰% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0096] 또, 축적 전하의 절대치를 저감하면서, 발생된 전하를 단시간에 저감할 수 있는 액정 배향막이 얻어지는 관점에서, 상기 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분은, 상기 방향족 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 벤젠 고리 구조를 갖는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체에서 예시한 방향족 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체이다.
- [0097] 중합체 (A) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분과, 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분은, 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0098] 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서, 중합체 (A) 와 중합체 (B) 의 함유 비율은, [중합체 (A)]/[중합체 (B)] 의 질량비로 10/90 ~ 90/10 이 바람직하고, 20/80 ~ 90/10 이 보다 바람직하며, 20/80 ~ 80/20 이 더욱 바람직하다.
- [0099] <중합체 (A), 중합체 (B) 의 제조 방법>
- [0100] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 (A) 및 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르 등의 폴리이미드 전구체는, 예를 들어, 하기의 방법으로 합성할 수 있다.
- [0101] (폴리아믹산의 합성)
- [0102] 폴리아믹산의 합성은, 상기 디아민을 함유하는 디아민 성분과, 상기 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 유도체 성분을 유기 용매 중에서 반응시킴으로써 행해진다. 폴리아믹산의 합성 반응에 제공되는 테트라카르복실산 2 무수물과 디아민의 사용 비율은, 디아민의 아미노기 1 당량에 대해서, 테트라카르복실산 2 무수물의 산 무수물기가 0.5 ~ 2 당량이 되는 비율이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.8 ~ 1.2 당량이 되는 비율이다. 통상적인 중축합 반응과 동일하게, 이 테트라카르복실산 2 무수물의 산 무수물기의 당량이 1 당량에 가까울수록, 생성되는 폴리아믹산의 분자량은 커진다.
- [0103] 폴리아믹산의 합성 반응에 있어서의 반응 온도는 -20 ~ 150 ℃ 가 바람직하고, 0 ~ 100 ℃ 가 보다 바람직하다. 또, 반응 시간은 0.1 ~ 24 시간이 바람직하고, 0.5 ~ 12 시간이 보다 바람직하다.
- [0104] 폴리아믹산의 합성 반응은 임의의 농도에서 행할 수 있지만, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기는 고농도에서 행하고, 그 후, 용매를 추가할 수도 있다.
- [0105] 상기 유기 용매의 구체예로는, 시클로헥사논, 시클로펜타논, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 들 수 있다. 또, 중합체의 용매 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 또는 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 용매를 사용할 수 있다.
- [0106] (폴리아믹산에스테르의 합성)
- [0107] 폴리아믹산에스테르는, 예를 들어, [I] 상기한 방법으로 얻어진 폴리아믹산과 에스테르화제를 반응시키는 방법, [II] 테트라카르복실산디에스테르와 디아민을 반응시키는 방법, [III] 테트라카르복실산디에스테르디할로젠화물과 디아민을 반응시키는 방법 등의 이미 알려진 방법에 의해서 얻을 수 있다.

- [0108] (폴리이미드의 합성)
- [0109] 상기 폴리이미드 전구체를 폐환 (이미드화) 시킴으로써 폴리이미드를 얻을 수 있다. 폴리이미드 전구체를 이미드화시키는 방법으로는, 폴리이미드 전구체의 용액을 그대로 가열하는 열이미드화 또는 폴리이미드 전구체의 용액에 촉매를 첨가하는 촉매 이미드화를 들 수 있다.
- [0110] 폴리이미드 전구체를 용액 중에서 열이미드화시키는 경우의 온도는, 통상적으로 100 ~ 400 °C 이고, 바람직하게는 120 ~ 250 °C 이며, 이미드화 반응에 의해서 생성되는 물을 계외로 제거하면서 행하는 편이 바람직하다.
- [0111] 폴리이미드 전구체의 촉매 이미드화는, 폴리이미드 전구체의 용액에, 염기성 촉매와 산 무수물을 첨가하고, 바람직하게는 -20 ~ 250 °C, 보다 바람직하게는 0 ~ 180 °C 에서 교반함으로써 행할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아믹산기의 바람직하게는 0.5 ~ 30 몰배, 보다 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이며, 산 무수물의 양은 아믹산기의 바람직하게는 1 ~ 50 몰배, 보다 바람직하게는 3 ~ 30 몰배이다. 염기성 촉매로는 피리딘, 트리에틸아민 등을 들 수 있다. 산 무수물로는, 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 촉매 이미드화에 의한 이미드화율은, 촉매량과 반응 온도, 반응 시간을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0112] 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드의 반응 용액으로부터, 생성된 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드를 회수하는 경우에는, 반응 용액을 용매에 투입하여 침전시키면 된다. 침전에 사용하는 용매로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 벤젠, 물을 들 수 있다.
- [0113] 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해서 측정된 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 의해서 측정된 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 (Mn) 의 비로 나타내는 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, 바람직하게는 15 이하이고, 보다 바람직하게는 10 이하이다. 이러한 분자량 범위에 있음으로써, 액정 표시 소자의 양호한 배향성을 확보할 수 있다.
- [0114] <말단 봉지제>
- [0115] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체나 폴리이미드를 합성할 때에 있어서, 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 유도체 성분, 및 상기 디아민을 함유하는 디아민 성분과 함께, 적당한 말단 봉지제를 사용하여 말단 봉지형의 중합체를 합성하는 것으로 해도 된다. 말단 봉지형의 중합체는, 도막에 의해서 얻어지는 액정 배향막의 막 경도의 향상이나, 시일제와 배향막의 밀착성의 향상이라는 효과를 갖는다.
- [0116] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체나 폴리이미드의 말단의 예로는, 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기 또는 후술하는 말단 봉지제에서 유래하는 기를 들 수 있다. 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기는 통상적인 축합 반응에 의해서 얻거나, 또는 이하의 말단 봉지제를 사용하여 말단을 봉지함으로써 얻을 수 있다.
- [0117] 말단 봉지제로는, 예를 들어 무수 아세트산, 무수 말레산, 무수 나딕산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-하이드록시프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 3-(3-트리메톡시실릴)프로필)-3,4-디하이드로푸란-2,5-디온, 4,5,6,7-테트라플루오로이소벤조푸란-1,3-디온, 4-에틸닐프탈산 무수물 등의 산 무수물 ; 이탄산디-tert-부틸, 이탄산디알릴 등의 이탄산디에스테르 화합물 ; 아크릴로일클로라이드, 메타크릴로일클로라이드, 니코틴산클로라이드 등의 클로로카르보닐 화합물 ; 아닐린, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민 등의 모노아민 화합물 ; 에틸이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트, 또는, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트 및 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 등의 불포화 결합을 갖는 이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0118] 말단 봉지제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대해서, 0.01 ~ 20 몰부로 하는 것이 바람직하고, 0.01 ~ 10 몰부로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0119] <액정 배향제>
- [0120] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (A) 및 중합체 (B) 그리고 후술하는 가교성 화합물 (C) 를 함유한다. 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (A) 및 중합체 (B) 에 추가하여, 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.

[0121] 그 밖의 중합체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 밖의 중합체의 함유 비율은, 액정 배향제 중에 함유되는 중합체의 합계 100 질량부에 대해서, 30 질량부 이하가 바람직하고, 1 ~ 25 질량부가 보다 바람직하며, 1 ~ 20 질량부가 더욱 바람직하다.

[0122] 액정 배향제는, 액정 배향막을 제조하기 위해서 사용되는 것으로서, 균일한 박막을 형성시킨다는 관점에서 도포액의 형태를 취한다. 본 발명의 액정 배향제에 있어서도, 상기한 중합체 성분과 유기 용매를 함유하는 도포액의 형태인 것이 바람직하다.

[0123] 상기 도포액에 함유되는 유기 용매는, 중합체 성분이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸락토아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, 테트라메틸우레아, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸술폰, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 시클로펜타논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, N-(n-프로필)-2-피롤리돈, N-이소프로필-2-피롤리돈, N-(n-부틸)-2-피롤리돈, N-(tert-부틸)-2-피롤리돈, N-(n-헵틸)-2-피롤리돈, N-메톡시프로필-2-피롤리돈, N-에톡시에틸-2-피롤리돈, N-메톡시부틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 (이것들을 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 함유되는 용매 전체의 20 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하며, 30 ~ 80 질량% 가 특히 바람직하다.

[0124] 또, 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 상기 용매에 첨가하여 액정 배향제를 도포할 때의 도포성이나 도막의 표면 평활성을 향상시키는 용매 (빈용매라고도 한다.)를 병용한 혼합 용매의 사용이 바람직하다. 병용하는 빈용매의 구체예를 하기하지만, 이에 한정되지 않는다. 빈용매의 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 용매 전체의 1 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하며, 20 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하다. 빈용매의 종류 및 함유량은, 액정 배향제의 도포 장치, 도포 조건, 도포 환경 등에 따라서 적절히 선택된다.

[0125] 빈용매로는, 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-메틸헵틸아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 1-(2-부톡시에톡시)-2-프로판올, 2-(2-부톡시에톡시)-1-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산시클로헥실, 아세트산4-메틸-2-헵틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 락트산n-부틸, 락트산이소아밀, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디이소부틸케톤(2,6-디메틸-4-헵탄올) 등을 들 수 있다.

[0126] 그 중에서도, 디이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 또는 디이소부틸케톤이 바람직하다.

[0127] 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-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜디아세테이트, N,N-디메틸락토아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-메틸-2-피롤리

돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N,N-디메틸락토아미드와 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N,N-디메틸락토아미드와 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노에틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노메틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸락토아미드와 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, γ -부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디이소부틸케톤, γ -부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜디아세테이트, 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, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜디에틸에테르와 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸케톤, N-에틸-2-피롤리돈과 γ -부티로락톤과 디이소부틸케톤, N-에틸-2-피롤리돈과 N,N-디메틸락토아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르와 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 아세트산4-메틸-2-펜타논과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 아세트산시클로헥실과 디아세톤알코올시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로펜타논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 테트라메틸우레아와 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 테트라메틸우레아와 프로필렌글리콜디아세테이트, N,N-디메틸프로피온아미드와 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 테트라메틸우레아와 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 테트라메틸우레아와 시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N,N-디메틸프로피온아미드와 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N,N-디메틸프로피온아미드와 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, N,N-디메틸프로피온아미드와 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 테트라메틸우레아와 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N,N-디메틸프로피온아미드와 시클로헥사논과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N,N-디에틸포름아미드와 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N,N-디에틸포름아미드와 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N,N-디에틸포름아미드와 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0128] <가교성 화합물 (C)>

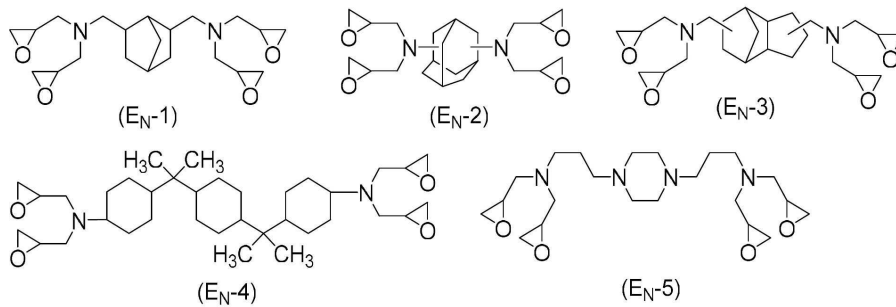
[0129] 본 발명의 액정 배향제는, 상기 가교성 화합물 (C) 를 함유한다. 상기한 양태로 함으로써, 소성시에 에폭시 가교제와의 가교 반응이 진행되기 때문에, 열이미드화 반응, 즉 중합체 (B) 성분내 함유되는 이미드 전구체의 열이미드화 반응이 억제된다. 그 때문에, 얻어지는 액정 배향막은, 이미드화된 구조가 감소하기 때문에, 축적 전하의 절대치를 저감하면서, 발생된 전하를 단시간에 저감할 수 있는 액정 배향막이 얻어진다.

[0130] 본 발명의 액정 배향제에 있어서는, 가교성 화합물 (C) 의 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 100 질량부에 대해서, 0.5 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 15 질량부이다.

[0131] 상기 가교성 화합물 (C) 의 구체예로서, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,2-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,3-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-디아미노시클로헥산, 비스(N,N-디글리시딜-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-2-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 하기 식 (E_N-1) ~ (E_N-

5) 로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 가교성 화합물 (C) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0132] [화학식 11]



[0133]

[0134] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (A), (B) 및 가교성 화합물 (C) 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, 가교성 화합물 (C) 이외의 액정 배향막의 강도를 높이기 위한 화합물 (이하, 그 밖의 가교성 화합물이라고도 한다.), 액정 배향막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 유전체 또는 도전 물질, 이미드화 촉진제 등을 들 수 있다.

[0135] 상기한 그 밖의 가교성 화합물로서, 가교성 화합물 (C) 이외의 옥시라닐기를 갖는 화합물인 가교성 화합물 (C1) ; 옥세타닐기, 블록 이소시아네이트기, 옥사졸린기, 시클로카보네이트기, 하이드록시기 및 알콕시기에서 선택되는 적어도 1 종의 치환기를 갖는 화합물인 가교성 화합물 (C2) ; 그리고 중합성 불포화기를 갖는 화합물인 가교성 화합물 (C3) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교성 화합물을 들 수 있다.

[0136] 상기 가교성 화합물 (C1) 의 구체예로는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, jER828 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지, jER807 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 F 형 에폭시 수지, YX-8000 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, YX6954BH30 (미즈비시 케미컬사 제조) 등의 비페닐 골격 함유 에폭시 수지, EPPN-201 (닛폰 화약사 제조) 등의 페놀 노볼락형 에폭시 수지, EOCN-102S (닛폰 화약사 제조) 등의 (o,m,p)-크레졸 노볼락형 에폭시 수지, TEPIC (닛산 화학사 제조) 등의 트리글리시딜이소시아누레이트, 셀록사이드 2021P (다이셀 화학 공업사 제조) 등의 지환식 에폭시 수지, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라글리시딜-2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스[4-(N,N-디글리시딜-4-아미노페녹시)페닐]프로판, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 테트라키스(글리시딜옥시메틸)메탄 외에, 일본 공개특허공보 평10-338880호의 단락 [0037] 에 기재된 화합물이나, 국제 공개 제 2017/170483호에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0137] 상기 가교성 화합물 (C2) 및 (C3) 의 구체예로는, 국제 공개 2011/132751호의 단락 [0170] ~ [0175] 에 기재된 2 개 이상의 옥세타닐기를 2 개 이상 갖는 화합물 ; 코로네이트 AP 스테이블 M, 코로네이트 2503, 2515, 2507, 2513, 2555, 밀리오네이트 MS-50 (이상, 토소사 제조), 타케네이트 B-830, B-815N, B-820NSU, B-842N, B-846N, B-870N, B-874N, B-882N (이상, 미즈이 화학사 제조) 등의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물 ; 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(5-메틸-2-옥사졸린), 1,2,4-트리스(2-옥사졸리닐-2)-벤젠, 에포크로스 (닛폰 촉매사 제조) 와 같은 옥사졸린기를 갖는 화합물 ; 국제 공개공보 2011/155577호의 단락 [0025] ~ [0030], [0032] 에 기재된 시클로카보네이트기를 갖는 화합물 ; n,n,n',n'-테트라키스(2-하이드록시에틸)아디포아미드, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메톡시메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 등의 하이드록시기나 알콕시기를 갖는 화합물 ; 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트 (1,2-, 1,3-체 혼합물), 글리세린트리스(메트)아크릴레이트, 글리세롤1,3-디글리세롤라토디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

- [0138] 상기 화합물은 가교성 화합물의 일례이고, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 국제 공개 제 2015/060357호의 53 페이지 [0105] ~ 55 페이지 [0116] 에 개시되어 있는 상기 이외의 성분 등을 들 수 있다. 또, 가교성 화합물은, 2 종류 이상을 조합해도 된다.
- [0139] 본 발명의 액정 배향제에 있어서는, 가교성 화합물 (C1) ~ (C3) 의 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 100 질량부에 대해서, 0.5 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 15 질량부이다.
- [0140] 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, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 관능성 실란 화합물을 들 수 있다. 관능성 실란 화합물을 사용하는 경우, 그 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 100 질량부에 대해서 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.
- [0141] 액정 배향제에 있어서의 고형분 농도 (액정 배향제의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에서 차지하는 비율) 는, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절히 선택되지만, 바람직하게는 0.5 ~ 15 질량%, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 질량% 의 범위이다.
- [0142] 특히 바람직한 고형분 농도의 범위는, 기관에 액정 배향제를 도포할 때에 사용하는 방법에 따라서 상이하다. 예를 들어 스핀너법에 의한 경우, 고형분 농도는 1.5 ~ 4.5 질량% 의 범위가 특히 바람직하다. 인쇄법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 3 ~ 9 질량% 의 범위로 하고, 그것에 의해서 용액 점도를 12 ~ 50 mPa·s 의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다. 잉크젯법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 1 ~ 5 질량% 의 범위로 하고, 그것에 의해서, 용액 점도를 3 ~ 15 mPa·s 의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0143] <액정 배향막·액정 표시 소자>
- [0144] 본 발명의 액정 배향막은, 상기 액정 배향제로부터 얻어진다. 본 발명의 액정 배향막은, 수평 배향형 혹은 수직 배향형 (VA 형) 의 액정 배향막에 사용할 수 있지만, 그 중에서도 IPS 방식 또는 FFS 방식 등의 수평 배향형의 액정 표시 소자에 바람직한 액정 배향막이다. 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기 액정 배향막을 구비하는 것이다. 본 발명의 액정 표시 소자는, 예를 들어 이하의 공정 (1) ~ (3) 을 포함하는 방법에 의해서 제조할 수 있다.
- [0145] (1)액정 배향제를 기관 상에 도포하는 공정
- [0146] 패터닝된 투명 도전막이 형성되어 있는 기관의 일면에, 본 발명의 액정 배향제를, 예를 들어 롤코터법, 스핀 코트법, 인쇄법, 잉크젯법 등의 적절한 도포 방법에 의해서 도포한다. 여기에서 기관으로서는, 투명성이 높은 기관이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기관, 질화규소 기관과 함께, 아크릴 기관이나 폴리카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등을 사용할 수도 있다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편축의 기관에만이라면, 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것이어도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다. 또, IPS 방식 또는 FFS 방식의 액정 표시 소자를 제조하는 경우에는, 빗살형으로 패터닝된 투명 도전막 또는 금속막으로 이루어지는 전극이 형성되어 있는 기관과, 전극이 형성되어 있지 않은 대향 기관을 사용한다.
- [0147] (2) 도막을 소성하는 공정
- [0148] 액정 배향제 도포 후, 도포된 액정 배향제의 액 늘어짐 방지 등의 목적에서, 바람직하게는 먼저 예비 가열 (프리베이크) 이 실시된다. 프리베이크 온도는, 바람직하게는 30 ~ 200 °C 이고, 보다 바람직하게는 40 ~ 150 °C 이며, 특히 바람직하게는 40 ~ 100 °C 이다. 프리베이크 시간은 바람직하게는 0.25 ~ 10 분이고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 분이다. 그리고, 추가로 가열 (포스트베이크) 공정이 실시되는 것이 바람직하다. 이 포스트베이크 온도는 바람직하게는 80 ~ 200 °C 이고, 보다 바람직하게는 120 ~ 180 °C 이다.

포스트베이킹 시간은 바람직하게는 5 ~ 200 분이고, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 분이다. 이와 같이 하여 형성되는 막의 막두께는, 5 ~ 300 nm 가 바람직하고, 10 ~ 200 nm 가 보다 바람직하다.

- [0149] 상기 공정 (1) 또는 (2) 에서 형성된 도막을 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수 있지만, 그 도막에 대해서 배향능 부여 처리를 실시해도 된다. 배향능 부여 처리로는, 도막을 예를 들어 나일론, 레이온, 코튼 등의 섬유로 이루어지는 천을 감은 롤로 일정 방향으로 문지르는 러빙 처리, 도막에 대해서 편광 또는 비편광의 방사선을 조사하는 광 배향 처리 등을 들 수 있다.
- [0150] 광 배향 처리에 있어서, 도막에 조사하는 방사선으로는, 예를 들어 150 ~ 800 nm 의 파장의 광을 포함하는 자외선 및 가시광선을 사용할 수 있다. 방사선이 편광인 경우, 직선 편광이어도 되고 부분 편광이어도 된다. 또, 사용하는 방사선이 직선 편광 또는 부분 편광인 경우에는, 조사는 기관 표면에 수직인 방향에서 행해도 되고, 경사 방향으로부터 행해도 되며, 또는 이것들을 조합하여 행해도 된다. 비편광의 방사선을 조사하는 경우에는, 조사의 방향은 경사 방향으로 한다.
- [0151] (3) 액정 셀을 제조하는 공정
- [0152] 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기관을 2 장 준비하고, 대향 배치된 2 장의 기관 사이에 액정을 배치한다. 구체적으로는 이하의 2 가지 방법을 들 수 있다. 제 1 방법은, 먼저, 각각의 액정 배향막이 대향하도록 간극 (셀 갭) 을 개재하여 2 장의 기관을 대향 배치한다. 이어서, 2 장의 기관의 주변부를, 시일제를 사용하여 첩합 (貼合) 하고, 기관 표면 및 시일제에 의해서 구획된 셀 갭 내에 액정 조성물을 주입 충전하여 막면에 접촉한 후, 주입공을 봉지한다.
- [0153] 또, 제 2 방법은, ODF (One Drop Fill) 방식으로 불리는 수법이다. 액정 배향막을 형성한 2 장의 기관 중 일방의 기관 상의 소정의 장소에, 예를 들어 자외광 경화성의 시일제를 도포하고, 그리고 액정 배향막면 상의 소정의 여러 지점에 액정 조성물을 적하한다. 그 후, 액정 배향막이 대향하도록 타방의 기관을 첩합하여 액정 조성물을 기관의 전체 면에 넓게 펼쳐 막면에 접촉시킨다. 이어서, 기관의 전체 면에 자외광을 조사하여 시일제를 경화시킨다. 어느 방법에 의한 경우여도, 추가로, 사용된 액정 조성물이 등방상을 취하는 온도까지 가열한 후, 실온까지 서랭함으로써, 액정 충전시의 유동 배향을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0154] 또한, 도막에 대해서 러빙 처리를 행한 경우에는, 2 장의 기관은, 각 도막에 있어서의 러빙 방향이 서로 소정의 각도, 예를 들어 직교 또는 역평행이 되도록 대향 배치된다.
- [0155] 시일제로는, 예를 들어 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구(球)를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다. 액정 조성물로는, 특별히 제한은 없고, 적어도 1 종의 액정 화합물 (액정 분자) 을 함유하는 조성물로서, 네마틱상을 나타내는 액정 조성물 (이하, 네마틱 액정이라고도 한다.), 스멕틱상을 나타내는 액정 조성물, 및 스멕틱 액정 조성물을 들 수 있고, 그 중에서도 네마틱 액정이 바람직하다. 또, 유전율 이방성이 정 또는 부인 각종 액정 조성물을 사용할 수 있다. 또한, 이하에서는, 유전율 이방성이 정인 액정 조성물을 포지티브형 액정이라고도 하고, 유전율 이방성이 부인 액정 조성물을 네거티브형 액정이라고도 한다.
- [0156] 상기 액정 조성물은, 불소 원자, 하이드록시기, 아미노기, 불소 원자 함유기 (예를 들어, 트리플루오로메틸기), 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 이소티오시아네이트기, 복소 고리, 시클로알칸, 시클로알켄, 스테로이드 골격, 벤젠 고리, 또는 나프탈렌 고리를 갖는 액정 화합물을 함유해도 되고, 분자 내에 액정성을 발현하는 강직한 부위 (메소겐 골격) 를 2 개 이상 갖는 화합물 (예를 들어, 강직한 2 개의 비페닐 구조, 또는 터페닐 구조가 알킬기로 연결된 바이메소겐 화합물) 을 함유해도 된다.
- [0157] 또, 상기 액정 조성물은, 액정 배향성을 향상시키는 관점에서, 첨가물을 추가로 함유해도 된다. 이와 같은 첨가물은, 중합성기를 갖는 화합물 등의 광 중합성 모노머 ; 광학 활성 화합물 (예 : 머크 (주) 사 제조의 S-811 등) ; 산화 방지제 ; 자외선 흡수제 ; 색소 ; 소포제 ; 중합 개시제 ; 또는 중합 금지제 등을 들 수 있다.
- [0158] 포지티브형 액정으로는, 머크사 제조의 ZLI-2293, ZLI-4792, MLC-2003, MLC-2041, MLC-3019, 또는 MLC-7081 등을 들 수 있다.
- [0159] 네거티브형 액정으로는, 예를 들어 머크사 제조의 MLC-6608, MLC-6609, MLC-6610, MLC-7026, 또는 MLC-7026-100 등을 들 수 있다.
- [0160] 또, 중합성기를 갖는 화합물을 함유하는 액정으로서, 머크사 제조의 MLC-3023 을 들 수 있다.
- [0161] 그리고, 필요에 따라서 액정 셀의 외측 표면에 편광판을 첩합함으로써 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 액

정 셀의 외측 표면에 접합되는 편광판으로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 「H 막」이라고 칭해지는 편광 필름을 아세트산셀룰로오스 보호막 사이에 끼운 편광판 또는 H 막 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

[0162] 본 발명의 액정 배향막은, 상기 용도의 액정 배향막 이외에, 여러 가지의 용도에 적용할 수 있고, 예를 들어, 위상차 필름용의 액정 배향막, 주사 안테나나 액정 어레이 안테나용의 액정 배향막 또는 투과 산란형의 액정 조광 소자용으로서의 액정 배향막에 사용할 수도 있다. 나아가서는, 액정 배향막 이외의 용도, 예를 들어, 보호막 (예 : 컬러 필터용의 보호막), 스페이서막, 층간 절연막, 반사 방지막, 배선 피복막, 대전 방지 필름, 전동기 절연막 (플렉시블 디스플레이의 게이트 절연막) 에도 사용할 수 있다.

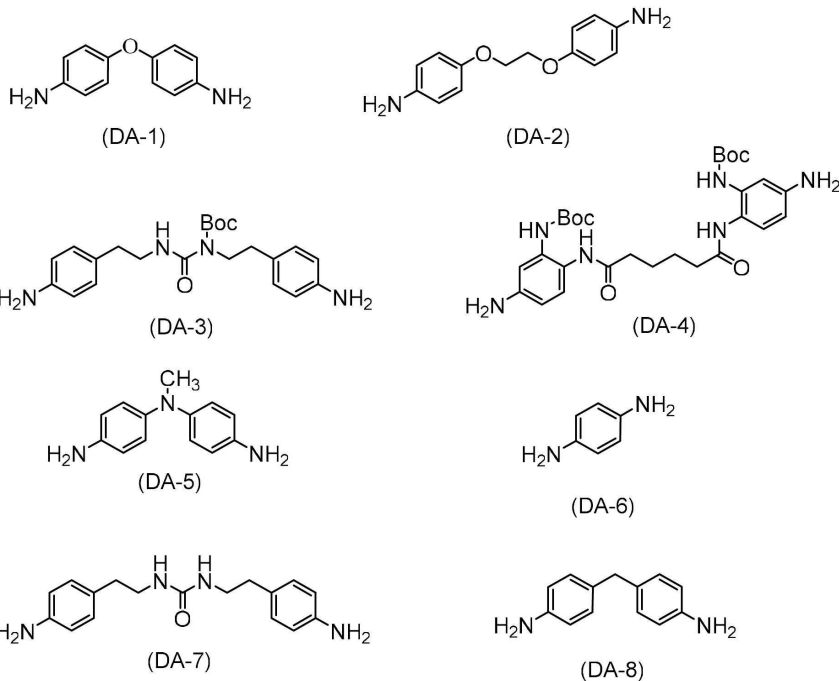
[0163] 본 발명의 액정 표시 소자는, 여러 가지의 장치에 유효하게 적용할 수 있고, 예를 들어, 시계, 휴대형 게임, 워드 프로세서, 노트북 컴퓨터, 카 내비게이션 시스템, 캠코더, PDA, 디지털 카메라, 휴대 전화, 스마트 폰, 각종 모니터, 액정 텔레비전, 인포메이션 디스플레이 등의 각종 표시 장치에 사용할 수 있다.

[0164] [실시예]

[0165] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서의 화합물의 약호 및 각 특성의 측정 방법은 다음과 같다.

[0166] (디아민)

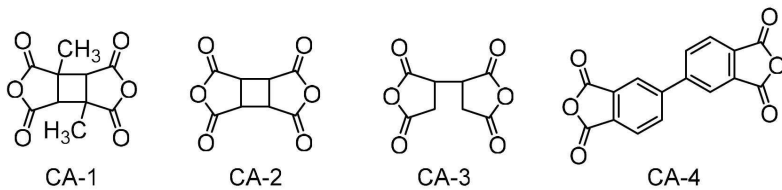
[0167] [화학식 12]



[0168]

[0169] (테트라카르복실산 2 무수물)

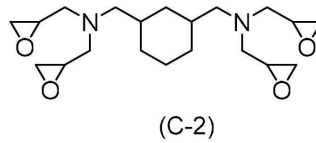
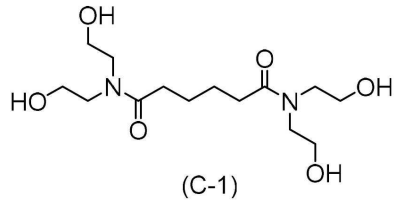
[0170] [화학식 13]



[0171]

[0172] (가교성 화합물)

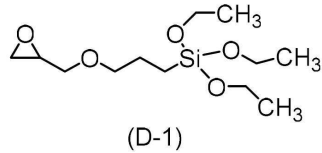
[0173] [화학식 14]



[0174]

[0175] (밀착 보조제)

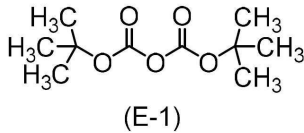
[0176] [화학식 15]



[0177]

[0178] (말단 봉지제)

[0179] [화학식 16]



[0180]

[0181] (유기 용매)

[0182] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0183] GBL : γ -부티로락톤

[0184] BCS : 부틸셀로솔브 (에틸렌글리콜모노부틸에테르)

[0185] <이미드화율의 측정>

[0186] 폴리이미드 분말 20 mg 을 NMR 샘플관 (NMR 샘플링 튜브 스탠더드, $\phi 5$ (쿠사노 과학사 제조)) 에 넣고, 중수소 화 디메틸설폭사이드 (DMSO- d_6 , 0.05 % TMS (테트라메틸실란) 혼합품) (0.53 mL) 를 첨가하고, 초음파를 쏘아 완전히 용해시켰다. 이 용액을 NMR 측정기 (JNW-ECA500) (니혼 전자 데이텀사 제조) 로 500 MHz 의 프로톤 NMR 을 측정하였다. 이미드화율은, 이미드화 전후로 변화되지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로 정하고, 이 프로톤의 피크 적산치와, 9.5 ppm ~ 10.0 ppm 부근에서 나타나는 아미드산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산치를 사용하여 이하의 식에 의해서 구하였다.

[0187] 이미드화율 (%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0188] 상기 식에 있어서, x 는 아미드산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산치, y 는 기준 프로톤의 피크 적산치, α 는 폴리이미드산 (이미드화율이 0 %) 의 경우에 있어서의 아미드산의 NH 기 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.

[0189] [중합체의 합성]

[0190] <합성예 1>

[0191] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 300 mL 의 4 구 플라스크에, DA-2 를 8.60 g (35.2 mmol), DA-4 를 5.34 g (9.59 mmol), 및 DA-3 을 7.65 g (19.1 mmol) 칭량하고, NMP 를 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭 하에서 교반하면서, CA-1 을 9.32 g (41.6 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 고형분 농도가 15 질량% 가 되도록 첨가하여, 질소 분위기 하 40 $^{\circ}$ C 에서 3 시간 교반하였다. 또한, CA-2 를 2.82 g (14.3 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 고형분 농도가 15 질량% 가 되도록

록 첨가하여, 질소 분위기 하 23 °C 에서 4 시간 교반하고, 폴리아믹산 용액 (PAA-A-1) 을 얻었다.

- [0192] 교반자가 들어 있는 300 mL 삼각 플라스크에, 상기에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-A-1) 을 80.0 g 분취하고, NMP 를 70.0 g, 무수 아세트산을 6.97 g, 및 피리딘을 1.80 g 첨가하여, 실온에서 30 분간 교반한 후, 55 °C 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 560 g 의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정한 후, 온도 60 °C 에서 감압 건조시켜, 폴리이미드의 분말을 얻었다. 이 폴리이미드의 이미드화율은 75 % 였다.
- [0193] 교반자가 들어 있는 300 mL 삼각 플라스크에, 이 폴리이미드의 분말을 9.00 g 분취하고, NMP 를 36.0 g 첨가하여, 50 °C 에서 20 시간 교반하여 용해시키고, 고형분 농도가 20 질량% 인 폴리이미드 (PI-A-1) 의 용액을 얻었다.
- [0194] 합성예 1 에서 얻어진 폴리이미드 (PI-A-1) 의 용액을 제조할 때에 사용한 디아민 및 테트라카르복실산 유도체의 종류 및 사용량, E-1 의 유무, 그리고 이미드화율을 표 1 에 나타낸다.
- [0195] <합성예 2>
- [0196] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 200 mL 4 구 플라스크에, DA-1 을 8.04 g (40.2 mmol), DA-3 을 4.36 g (10.9 mmol), 및 DA-4 를 12.2 g (21.9 mmol) 칭량하고, NMP 를 98.4 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭 하에서 교반하면서, CA-3 을 9.40 g (47.4 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 37.6 g 첨가하여, 질소 분위기 하 50 °C 에서 2 시간 교반하였다. 또한, CA-2 를 4.65 g (23.7 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 18.6 g 첨가하고, 질소 분위기 하 23 °C 에서 2 시간 교반하여, 폴리아믹산의 용액 (PAA-A-2) 을 얻었다.
- [0197] 교반자가 들어 있는 200 mL 삼각 플라스크에 얻어진 상기 폴리아믹산의 용액을 100 g 분취하고, E-1 을 1.24 g (5.68 mmol) 첨가하여, 40 °C 에서 15 시간 교반하고, 말단 봉지된 폴리아믹산 (PAA-A-3) 의 용액을 얻었다.
- [0198] 교반자가 들어 있는 200 mL 삼각 플라스크에, 상기 (PAA-A-3) 의 용액을 100 g 분취하고, NMP 를 66.7 g, 무수 아세트산을 14.2 g, 피리딘을 4.70 g 첨가하여, 실온에서 30 분간 교반한 후, 60 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 650 g 의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정한 후, 온도 80 °C 에서 감압 건조시켜, 폴리이미드의 분말 (이미드화율 : 89 %) 를 얻었다.
- [0199] 또한, 교반자가 들어 있는 100 mL 삼각 플라스크에, 이 폴리이미드의 분말을 9.60 g 분취하고, NMP 를 70.4 g 첨가하여, 70 °C 에서 24 시간 교반하여 용해시키고, 고형분 농도가 12 질량% 인 폴리이미드 (PI-A-2) 의 용액을 얻었다.
- [0200] 합성예 2 에서 얻어진 폴리이미드 (PI-A-2) 의 용액을 제조할 때에 사용한 디아민 및 테트라카르복실산 유도체의 종류 및 사용량, E-1 의 유무, 그리고 이미드화율을 표 1 에 나타낸다.
- [0201] <합성예 3>
- [0202] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 1 L 의 4 구 플라스크에, DA-3 을 38.26 g (96.0 mmol), 및 DA-8 을 44.41 g (224.0 mmol) 을 칭량하고, 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록, NMP 를 606.2 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭 하에서 교반하면서, CA-2 를 48.32 g (246.4 mmol) 과 NMP 를 166.1 g 첨가하여, 질소 분위기 하 수랭 하에서 2 시간 교반하였다. 또한, CA-4 를 18.83 g (64.0 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 76.6 g 첨가하여, 질소 분위기 하 50 °C 에서 15 시간 교반하고, 고형분 농도가 15 질량% 가 되는 폴리아믹산 (PAA-B-1) 의 용액을 얻었다.
- [0203] <합성예 4 ~ 7>
- [0204] 하기 표 2 에 나타내는, 디아민 및 테트라카르복실산 유도체를 사용하고, 각각, 합성예 3 과 동일한 유기 용매를 사용하여, 합성예 3 과 동일한 순서로 실시함으로써, 하기 표 2 에 나타내는 폴리아믹산 (PAA-B-2) ~ (PAA-B-5) 의 용액을 얻었다.
- [0205] <합성예 8>
- [0206] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 1 L 의 4 구 플라스크에, DA-8 을 39.65 g (200.0 mmol), 및 DA-5 를 42.66 g (200.0 mmol) 을 칭량하고, 고형분 농도가 12 % 질량이 되도록, NMP 를 603.6 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭 하에서 교반하면서, CA-2 를 74.52 g (380.0 mmol) 과 NMP 를

285.1 g 첨가하여, 질소 분위기 하 수랭 하에서 4 시간 교반하고, 고형분 농도가 15 질량% 가 되는 폴리아미산 (PAA-B-6) 의 용액을 얻었다.

[0207] 합성예 8 에서 얻어진 폴리아미산 (PAA-B-6) 의 용액을 제조할 때에 사용한 디아민 및 테트라카르복실산 유도체의 종류 및 사용량을 표 2 에 나타낸다.

표 1

	중합체	디아민			테트라카르복실산 유도체		E-1	이미드화율
		DA-2	DA-3	DA-4	CA-1	CA-2		
합성예 1	PI-A-1	8.60g	7.65g	5.34g	9.32g	2.82g	무	75%
합성예 2	PI-A-2	8.04g	4.36g	12.2g	9.40g	4.65g	유	89%

[0208]

표 2

	중합체	디아민		테트라카르복실산 유도체	
		DA-3	DA-8	CA-2	CA-4
합성예 3	PAA-B-1	38.26g	44.41g	48.32g	18.83g
합성예 4	PAA-B-2	55.11g	45.80g	49.83g	19.42g
합성예 5	PAA-B-3	55.11g	24.98g	49.83g	19.42g
합성예 6	PAA-B-4	75.34g	-	57.37g	22.36g
합성예 7	PAA-B-5	32.23g	49.96g	52.24g	21.18g
합성예 8	PAA-B-6	42.66g	39.65g	74.52g	-

[0209]

[액정 배향제의 조제]

<실시에 1 ~ 4, 비교예 1 ~ 5>

[0212] 200 mL 의 삼각 플라스크에, 합성예 1 ~ 8 에서 얻어진 폴리아미산 및 폴리이미드의 용액을, 각각 하기 표 3 에 나타내는 양을 칭량 채취하였다. 교반하면서, NMP, GBL, 10 질량% 가교성 화합물 함유 NMP 용액, 1 질량% 밀착 보조제 함유 GBL 용액, BCS 의 순으로 첨가하고, 실온에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향제 (1) ~ (9) 를 얻었다.

표 3

	액정 배향제	중합체 1	중합체 2	10 질량%	1 질량%	NMP	GBL	BCS
				가교성 화합물 함유 NMP 용액	밀착 보조제 함유 GBL 용액			
실시예 1	(1)	PI-A-1 5.50g	PAA-B-1 29.33g	C-2 2.75g	D-1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
실시예 2	(2)	PI-A-1 8.25g	PAA-B-2 25.67g	C-2 2.75g	D-1 5.50g	13.33g	24.50g	20.00g
실시예 3	(3)	PI-A-2 9.17g	PAA-B-1 29.33g	C-2 2.75g	D-1 5.50g	8.75g	24.50g	20.00g
실시예 4	(4)	PI-A-1 8.25g	PAA-B-3 25.67g	C-2 2.75g	D-1 5.50g	13.33g	24.50g	20.00g
비교예 1	(5)	PI-A-1 27.50g	-	C-2 2.75g	D-1 5.50g	19.75g	24.50g	20.00g
비교예 2	(6)	PI-A-1 5.50g	PAA-B-1 29.33g	C-1 2.75g	D-1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
비교예 3	(7)	PI-A-1 5.50g	PAA-B-4 29.33g	C-2 2.75g	D-1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
비교예 4	(8)	PI-A-1 5.50g	PAA-B-5 29.33g	C-2 2.75g	D-1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g
비교예 5	(9)	PI-A-1 5.50g	PAA-B-6 29.33g	C-2 2.75g	D-1 5.50g	12.42g	24.50g	20.00g

[0213]

[FFS 방식의 액정 표시 소자의 제조]

[0214]

- [0215] 프린지 필드 스위칭 (Fringe Field Switching : FFS) 모드 액정 표시 소자의 구성을 구비한 액정 셀을 제조하였다.
- [0216] 먼저, 전극이 부착된 기판을 준비하였다. 기판은, 30 mm × 35 mm 의 크기이고, 두께가 0.7 mm 인 유리 기판이었다. 기판 상에는, 제 1 층재로서 대향 전극을 구성하는, 베타상의 패턴을 구비한 ITO 전극이 형성되고, 제 1 층재의 대향 전극 상에는, 제 2 층재로서 CVD 법에 의해서 성막된 SiN (질화규소) 막이 형성되어 있었다. 제 2 층재의 SiN 막은, 층간 절연막으로서 기능하는 막두께가 500 nm 인 것을 사용하였다. 제 2 층재의 SiN 막 상에는, 제 3 층재로서 ITO 막을 패터닝하여 형성된 빗살상의 화소 전극이 배치되고, 제 1 화소 및 제 2 화소의 2 개의 화소가 형성되어 있었다. 각 화소의 사이즈는, 세로 10 mm 이고 가로 약 5 mm 였다. 이 때, 제 1 층재의 대향 전극과 제 3 층재의 화소 전극은, 제 2 층재의 SiN 막의 작용에 의해서 전기적으로 절연되어 있었다.
- [0217] 제 3 층재의 화소 전극은, 중앙 부분이 내각 160° 에서 굴곡된 폭 3 μm 의 전극 요소가 6 μm 의 간격을 두고 평행이 되도록 복수 배열된 빗살 형상을 갖고 있고, 1 개의 화소는, 복수의 전극 요소의 굴곡부를 잇는 선을 경계로 제 1 영역과 제 2 영역을 갖고 있었다.
- [0218] 각 화소의 제 1 영역과 제 2 영역을 비교하면, 그것들을 구성하는 화소 전극의 전극 요소의 형성 방향이 상이한 것으로 되어 있었다. 즉, 상기 복수의 전극 요소의 굴곡부를 잇는 방향을 기준으로 했을 경우, 화소의 제 1 영역에서는 화소 전극의 전극 요소가 시계 방향으로 80° 의 각도를 이루도록 형성되고, 화소의 제 2 영역에서는 화소 전극의 전극 요소가 반시계 방향으로 80° 의 각도를 이루도록 형성되어 있었다. 즉, 각 화소의 제 1 영역과 제 2 영역은, 화소 전극과 대향 전극 사이의 전압 인가에 의해서 유기 (誘起) 되는 액정의, 기판면 내에서의 회전 동작 (인플레인 · 스위칭) 의 방향이 서로 역방향이 되도록 구성되어 있었다.
- [0219] 다음으로, 액정 배향제 (1) ~ (9) 를 각각 공경 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 준비된 상기 전극 부착 기판에, 스핀 코트 도포로 도포하였다. 80 °C 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시킨 후, 150 °C 의 IR 식 오븐으로 20 분간 소성을 행하여, 막두께 60 nm 의 폴리이미드막을 얻었다. 이 폴리이미드막을 레이온천으로 러빙 배향 처리 (롤러 직경 : 120 mm, 롤러 회전수 : 1000 rpm, 이동 속도 : 30 mm/sec, 압입 길이 : 0.3 mm, 러빙 방향 : 제 3 층재의 화소 전극의 상기 복수의 전극 요소의 굴곡부를 잇는 방향에 대해서 180° 의 방향) 한 후, 순수 중에서 1 분간 초음파 조사하여 세정을 행하고, 에어 블로로 물방울을 제거하였다. 그 후, 80 °C 에서 15 분간 건조시키고, 액정 배향막 부착 기판을 얻었다. 또, 대향 기판으로서, 이면에 ITO 전극이 형성되어 있는, 높이 4 μm 의 주상 스페이서를 갖는 유리 기판에도, 상기와 동일하게 처리하여, 배향 처리가 실시된 액정 배향막 부착 기판을 얻었다. 이들 2 장의 액정 배향막 부착 기판을 1 쌍으로 하여, 편방의 기판 상에 액정 주입구를 남긴 형태에서 시일제 (미즈이 화학사 제조 XN-1500T) 를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을, 액정 배향막 면이 마주 보고, 러빙 방향이 역평행이 되도록 하여 붙였다. 그 후, 150 °C 에서 60 분간의 가열 처리를 행하고, 시일제를 경화시켜, 셀 갭이 4 μm 인 공셀을 제조하였다. 이 공셀에 감압 주입법에 의해서, 네거티브형 액정 MLC-7026-100 (머크사 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여, FFS 방식의 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 °C 에서 1 시간 가열하고, 23 °C 에서 하룻밤 방치하고 나서 액정 배향성의 평가에 사용하였다.
- [0220] [전압 유지율 측정용 액정 셀의 제조]
- [0221] 액정 배향제 (1) ~ (9) 를 각각 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 전극 부착 기판 (가로 30 mm × 세로 40 mm 의 크기이고, 두께가 1.1 mm 인 유리 기판으로서, 유리 기판 상에는 폭 10 mm × 길이 40 mm 의 직사각형이고, 두께 35 nm 의 ITO 전극이 형성되어 있었다.) 에, 스핀 코트 도포로 도포하였다. 50 °C 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시킨 후, 150 °C 의 IR 식 오븐으로 20 분간 소성을 행하고, 막두께 60 nm 의 도막을 형성시켜 액정 배향막 부착 기판을 얻었다. 이 액정 배향막을 레이온천 (요시카와 화공 제조 YA-20R) 으로 러빙 배향 처리 (롤러 직경 : 120 mm, 롤러 회전수 : 1000 rpm, 이동 속도 : 30 mm/sec, 압입 길이 : 0.3 mm) 한 후, 순수 중에서 1 분간 초음파 조사하여 세정을 행하고, 에어 블로로 물방울을 제거한 후, 80 °C 에서 15 분간 건조시켜 액정 배향막 부착 기판을 얻었다.
- [0222] 상기한 액정 배향막 부착 기판을 2 장 준비하고, 그 1 장의 액정 배향막면 상에 4 μm 의 스페이서를 산포한 후, 그 위로부터 시일제 (미즈이 화학사 제조 XN-1500T) 를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을 러빙 방향이 역방향, 또한 막면이 마주 보도록 하여 붙인 후, 150 °C 에서 60 분간의 가열 처리를 행하고, 시일제를 경화시켜 공셀을 제조하였다. 이 공셀에 감압 주입법에 의해서, 네거티브형 액정 MLC-7026-100 (머크사 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 °C 에서 1 시간 가열하고, 23 °C 에서

하룻밤 방치하여, 전압 유지율 측정용 액정 셀을 얻었다.

[0223] [평가]

[0224] 1. 장기 교류 구동에 의한 배향 안정성 평가

[0225] 상기 FFS 방식의 액정 표시 소자의 제조에서 제조된 액정 셀을 사용하였다.

[0226] 이 액정 셀을 사용하여, 표면 온도가 50 °C 인 고휘도 백라이트 (광원 : LED, 휘도 : 20000 cd/m²) 상에서, ± 10 V 의 교류 전압을 주파수 60 Hz 에서 168 시간 인가하였다. 그 후, 액정 셀의 화소 전극과 대향 전극 사이를 쇼트시킨 상태로 하고, 그대로 실온에 하루 방치하였다.

[0227] 방치 후, 액정 셀을 편광축이 직교하도록 배치된 2 장의 편광판 사이에 설치하고, 전압 무인가의 상태에서 백라이트를 점등시켜 두고, 투과광의 휘도가 가장 작아지도록 액정 셀의 배치 각도를 조정하였다. 그리고, 제 1 화소의 제 2 영역이 가장 어두워지는 각도부터 제 1 영역이 가장 어두워지는 각도까지 액정 셀을 회전시켰을 때의 회전 각도를 각도 Δ 로 하여 산출하였다. 제 2 화소에서도 동일하게, 제 2 영역과 제 1 영역을 비교하여 동일한 각도 Δ 를 산출하였다.

[0228] 액정 배향의 안정성은, 이 각도 Δ 가 0.4° 미만인 경우에는 「양호」로 하고, 각도 Δ 가 0.4° 이상인 경우에는 「불량」으로 정의하여 평가하였다. 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0229] 2. 축적 전하의 완화 시간 측정

[0230] 상기 (FFS 방식의 액정 표시 소자의 제조) 와 동일하게 하여 제조된 액정 셀을, 편광축이 직교하도록 배치된 2 장의 편광판 사이에 설치하고, 화소 전극과 대향 전극을 단락하여 동 전위로 한 상태에서, 2 장의 편광판 아래로부터 LED 백라이트를 조사시켜 두고, 2 장의 편광판 위에서 측정하는 LED 백라이트 투과광의 휘도가 최소가 되도록, 액정 셀의 각도를 조절하였다. 다음으로, 이 액정 셀에 주파수 60 Hz 의 교류 전압을 인가하면서 V-T 커브 (전압-투과율 곡선) 를 측정하여, 상대 투과율이 23 % 가 되는 교류 전압을 구동 전압으로서 산출하였다.

[0231] 잔상 평가에서는, 상대 투과율이 23 % 가 되는 주파수 60 Hz 의 교류 전압을 인가하여 액정 셀을 구동시키면서, 동시에 1 V 의 직류 전압을 인가하여, 120 분간 구동시켰다. 그 후, 직류 전압의 인가만을 정지시키고, 교류 전압만으로 추가로 15 분간 구동하였다.

[0232] 직류 전압의 인가를 정지시킨 시점으로부터 10 분간이 경과하기까지, 상대 투과율이 25 % 이하로 완화된 경우에 「양호」로 하고, 상대 투과율이 25 % 이하로 저하되기까지 10 분간 이상을 필요로 한 경우에는 「불량」으로 정의하여 평가하였다.

[0233] 또한, 상기 서술한 방법에 따른 잔상 평가는, 액정 셀의 온도가 40 °C 인 상태의 온도 조건 하에서 행하였다. 평가 결과를, 표 4 에 나타낸다.

[0234] 3. 교류 구동에 의한 전하의 축적량 평가

[0235] 상기 (FFS 방식의 액정 표시 소자의 제조) 와 동일하게 하여 제조된 액정 셀을, 편광축이 직교하도록 배치된 2 장의 편광판 사이에 설치하고, 화소 전극과 대향 전극을 단락하여 동 전위로 한 상태에서, 2 장의 편광판 아래로부터 LED 백라이트를 조사시켜 두고, 2 장의 편광판 위에서 측정하는 LED 백라이트 투과광의 휘도가 최소가 되도록, 액정 셀의 각도를 조절하였다. 다음으로, 이 액정 셀에 주파수 60 Hz 의 교류 전압을 인가하면서 V-T 커브 (전압-투과율 곡선) 를 측정하여, 상대 투과율이 23 % 가 되는 교류 전압을 구동 전압으로서 산출하였다.

[0236] 잔상 평가에서는, 상대 투과율이 100 % 가 되는 주파수 60 Hz 의 교류 전압을 인가하여 액정 셀을 구동 60 분간 구동시켰다. 그 후, 상대 투과율이 23 % 였던 교류 전압을 인가하여, DC 전압을 소인시키면서, 표시의 깜박거림을 최소화할 수 있는 인가 전압을 측정하였다. 이 표시의 깜박거림을 최소화할 수 있는 인가 전압의 절대치를 전하 축적량으로 하고, 이 값이 100 mV 를 초과하는 경우에는 「불량」으로 하고, 100 mV 이하인 경우에는 「양호」로 정의하여 평가하였다.

[0237] 또한, 상기 서술한 방법에 따르는 잔상 평가는, 액정 셀의 온도가 40 °C 인 상태의 온도 조건 하에서 행하였다. 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0238] 4. 백라이트 하에서의 전압 유지율의 안정성 평가

- [0239] 상기 서술한 전압 유지율 측정용 액정 셀에 60 °C 의 온도 하에서 1 V 의 전압을 60 μsec 인가하고, 167 msec 후의 전압을 측정하여, 전압을 어느 정도 유지할 수 있는지를 전압 유지율로서 산출하였다. 이것을 초기의 전압 유지율로 한다.
- [0240] 이어서 백라이트 내성 시험으로서, 이 액정 셀을, 표면 온도가 50 °C 인 고휘도 백라이트 (광원 : LED, 휘도 : 20000 cd/m²) 의 조사 하에서 168 시간 방치하였다. 이 액정 셀의 전압 유지율을 상기와 동일하게 측정하였다. 이것을 내성 시험 후의 전압 유지율로 한다.
- [0241] 전압 유지율의 백라이트 내성은, 초기치로부터 내성 시험 후의 값을 뺀 값이, 5 % 미만이면 「양호」로 하고, 5 % 이상이면 「불량」으로 하여 평가를 행하였다. 평가 결과를, 표 4 에 나타낸다.
- [0242] 5. 러빙 내성의 평가
- [0243] 액정 배향제 (1) ~ (9) 를 각각 ITO 기관에 스핀 코트 도포로 도포하였다. 60 °C 의 핫 플레이트 상에서 1 분 30 초간 건조시킨 후, 150 °C 의 IR 식 오븐으로 20 분간 소성을 행하여, 막두께 100 nm 의 도막을 형성시켰다. 그 후, 이 액정 배향막을 레이온친 (요시카와 화공 제조 YA-20R) 으로 2 번 러빙 (롤러 직경 : 120 mm, 롤러 회전수 : 1000 rpm, 이동 속도 : 20 mm/sec, 압입 길이 : 0.5 mm) 을 2 회 연속하여 행하고, 막의 표면을 공초점 레이저 현미경으로 관찰했을 때에 흠집이 있는 것은 「불량」으로 하고, 흠집이 없는 것은 「양호」로 정의하여 평가를 행하였다. 평가 결과를, 표 4 에 나타낸다.
- [0244] 상기 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 5 의 각 액정 배향제를 사용하는 액정 표시 소자에 대해서, 상기와 같이 실시한 평가 결과를 하기 표 4 에 나타낸다.

표 4

	액정 배향제	장기 구동 하의 배향 안정성	축적 전하의 완화 시간	교류 구동에서의 전하 축적량	전압 유지율의 안정성	러빙 내성
실시예 1	(1)	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 2	(2)	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 3	(3)	양호	양호	양호	양호	양호
실시예 4	(4)	양호	양호	양호	양호	양호
비교예 1	(5)	양호	불량	양호	양호	불량
비교예 2	(6)	양호	양호	불량	양호	불량
비교예 3	(7)	불량	양호	양호	양호	불량
비교예 4	(8)	양호	양호	양호	양호	불량
비교예 5	(9)	불량	양호	불량	불량	양호

[0245]

산업상 이용가능성

- [0247] 본 발명의 액정 배향제는, IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식 등의 광범위한 액정 표시 소자에 있어서의 액정 배향막의 형성에 유용하다.
- [0248] 또한, 2021년 5월 6일에 출원된 일본 특허출원 2021-078636호의 명세서, 특허청구범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.