(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0089719
(43) 공개일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 63/12* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 63/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7015938
(22) 출원일자(국제) 2022년10월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/038192
(87) 국제공개번호 WO 2023/074391
국제공개일자 2023년05월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-176518 2021년10월28일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
나카이 다카시
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
모리모토 요시미치
일본 지바켕 소데가우라시 기타소데 11방 1 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 소데가우라고죠 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **중합체 조성물, 액정 배향제, 수지막, 액정 배향막, 액정 표시 소자의 제조 방법 및 액정 표시 소자**

(57) 요 약

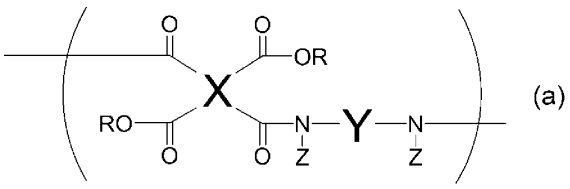
AC 잔상에 대한 내성이 우수하고, 또한, 낮은 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이 얻어지는 액정 배향제에 바람직한 중합체 조성물을 제공한다.

하기의 (A) 성분 및 (B) 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

(A) 성분 : 하기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (A).

(B) 성분 : 하기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위를 갖고, 상기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위 및 그 이미드화 구조를 갖지 않는, 폴리에스테르 (B).

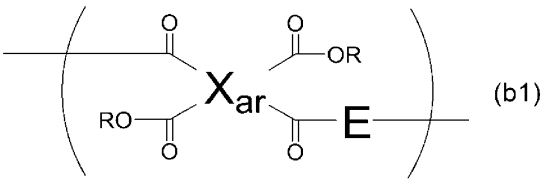
[화학식 1]



(a)

(각 기호의 정의는 명세서에 기재된 바와 같다.)

[화학식 2]



(b1)

(각 기호의 정의는 명세서에 기재된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
C08G 73/105 (2013.01)
C08G 73/1078 (2013.01)
C08L 67/00 (2013.01)
G02F 1/1337 (2013.01)

명 세 서

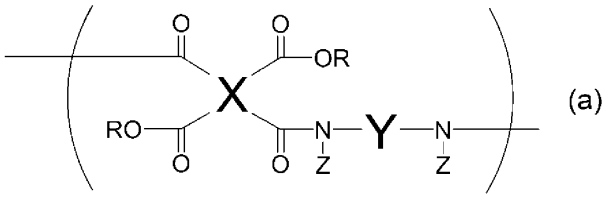
청구범위

청구항 1

하기의 (A) 성분 및 (B) 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

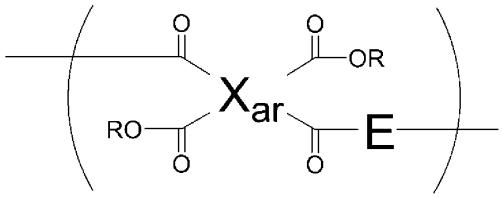
(A) 성분 : 하기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (A).

(B) 성분 : 하기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위를 갖고, 상기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위 및 그 이미드화 구조를 갖지 않는, 폴리에스테르 (B).



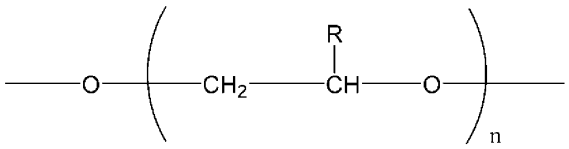
(a)

(X 는 4 가의 유기기를 나타낸다. Y 는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타낸다. 2 개의 R 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다. 2 개의 Z 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다.)



(b1)

(X_{ar} 은 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기를 나타낸다. 2 개의 R 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다. E 는, 유기 디올로부터 2 개의 하이드록시기 중에 포함되는 수소 원자를 제외한 2 가의 유기기로서, 상기 유기 디올은 하기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함한다.)



(EG)

(n 은 5 이상의 정수이다. R 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (EG) 에 있어서, n 이 5 ~ 40 의 정수인, 중합체 조성물.

청구항 3

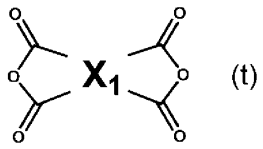
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (b1) 에 있어서의 유기 디올이, 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기의 양단에 수소 원자가 결합한 디올인, 중합체 조성물.

청구항 4

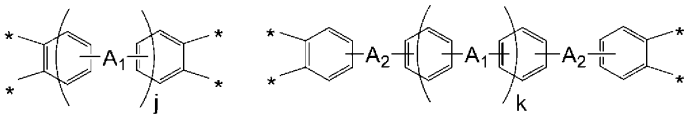
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (b1) 에 있어서의 X_{ar} 이, 하기 식 (t) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기인, 중합체 조성물.



(t)

(식 중 X_1 은, 하기 식 (X1-24) 및 (X1-25) 에서 선택되는 구조이다. * 는 결합손을 나타낸다.)



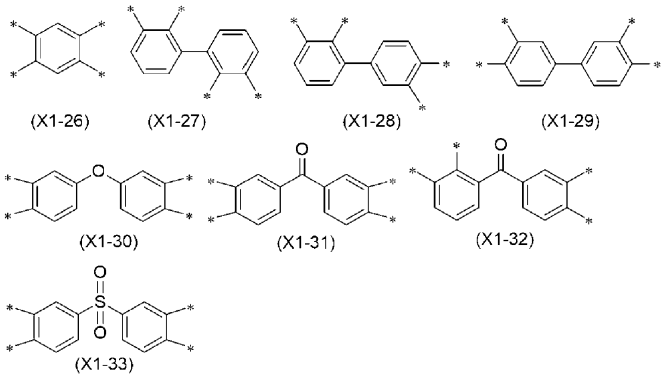
(X1-24) (X1-25)

식 (X1-24) ~ (X1-25) 에 있어서, j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이고, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-, -COO-, 페닐렌기, 술포닐기, 또는 아미드기를 나타낸다. 복수의 A_2 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.)

청구항 5

제 4 항에 있어서,

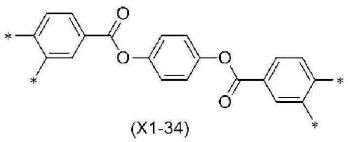
상기 식 (X1-24) 및 (X1-25) 가, 하기 식 (X1-26) ~ (X1-41) 중 어느 것인, 중합체 조성물.

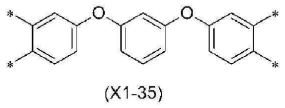


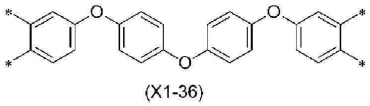
(X1-26) (X1-27) (X1-28) (X1-29)

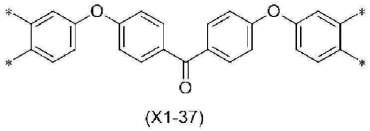
(X1-30) (X1-31) (X1-32)

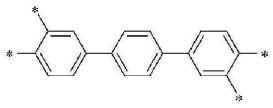
(X1-33)

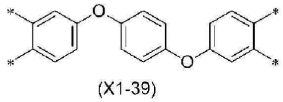

(X1-34)

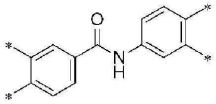

(X1-35)

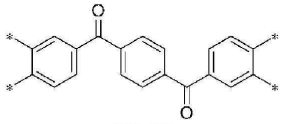

(X1-36)


(X1-37)


(X1-38)


(X1-39)

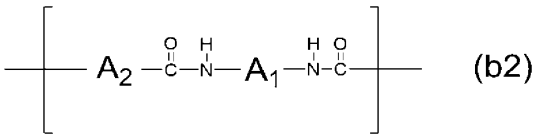

(X1-40)


(X1-41)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 (B) 가 추가로, 하기 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위를 갖는, 중합체 조성물.

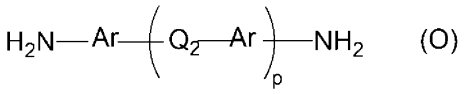

(b2)

(A_1 은 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기이다. A_2 는 유기 디올로부터 2 개의 하이드록시기 중에 포함되는 수소 원자를 제외한 2 가의 유기기이다.)

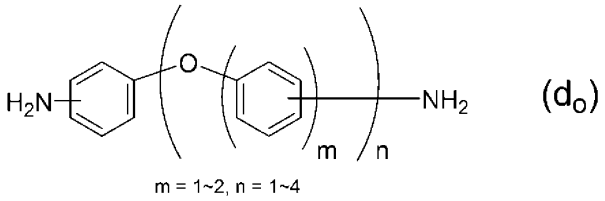
청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (a) 에 있어서의 Y 가, 하기 식 (O) 로 나타내는 디아민, 아미드 결합 또는 우레아 결합을 갖는 디아민, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠, 하기 식 (d_o) 로 나타내는 디아민, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 및 기 「-N(D)-」 (D 는 가열에 의해 탈리되고 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타낸다.) 를 갖는 디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기인, 중합체 조성물.


(O)

(Ar 은, 2 가의 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타낸다. 2 개의 Ar 은 동일해도 되고 상이해도 되고, 상기 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리의 임의의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 된다. p 는 0 또는 1 의 정수이다. Q_2 는 $-(CH_2)_n-$ (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 그 $-(CH_2)_n-$ 의 $-CH_2-$ 의 적어도 일부를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타낸다.)



(d0)

(m 이 2 개 이상 있는 경우, 2 개 이상의 m 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 벤젠 고리 상의 1 개 이상의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 된다.)

청구항 8

제 6 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (b2) 에 있어서의 A_1 이, 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 갖는 디이소시아네이트 (DI_{EG}), 디이소시아네이트 (DI_{EG}) 이외의 방향족 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트 (DI_{EG}) 이외의 지방족 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기인, 중합체 조성물.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (b2) 에 있어서의 유기 디올이, 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하는 디올인, 중합체 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하는 디올이, 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기의 양단에 수소 원자가 결합한 디올인, 중합체 조성물.

청구항 11

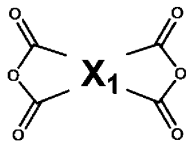
제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (a) 에 있어서의 X 가, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기, 지환식 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기 또는 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기인, 중합체 조성물.

청구항 12

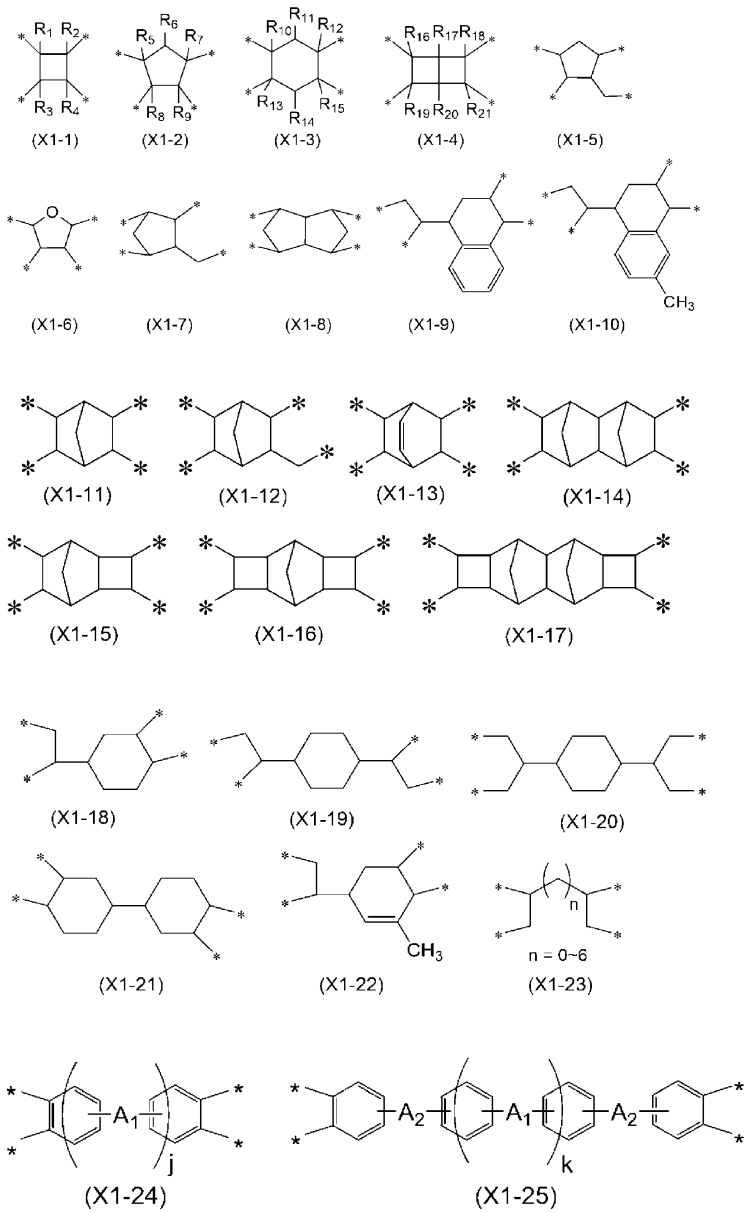
제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (a) 에 있어서의 X 가, 식 (t) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기인, 중합체 조성물.



(t)

(식 중 X_1 은, 하기 식 (X1-1) ~ (X1-25) 에서 선택되는 구조이다. * 는 결합손을 나타낸다.)



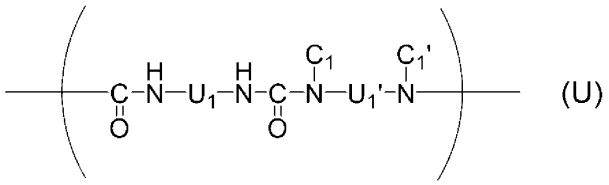
(식 (X1-1) ~ (X1-4) 에 있어서, R_1 ~ R_{21} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 또는 페닐기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

식 (X1-24) ~ (X1-25) 에 있어서, j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이고, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-, -COO-, 페닐렌기, 술포닐기, 또는 아미드기를 나타낸다. 복수의 A_2 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.)

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 (A) 가, 하기 식 (U) 로 나타내는 반복 단위를 추가로 갖는, 중합체 조성물.



(U)

(U_1 은 2 가의 유기기이고, $U_{1'}$ 는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기이고, C_1 및 $C_{1'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기이다.)

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합체 (A) 가, 말단이 봉지된 중합체인, 중합체 조성물.

청구항 15

제 5 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은, 폴리에스테르 (B) 를 구성하는 반복 단위 전체의 10 몰% 이상인, 중합체 조성물.

청구항 16

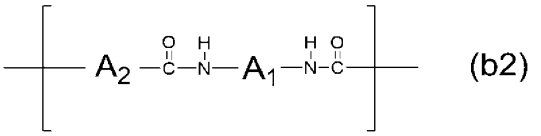
제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

가교성 화합물, 관능성 실란 화합물, 금속 킬레이트 화합물, 경화 촉진제, 계면 활성제, 산화 방지제, 증감제, 방부제, 및 수지막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 첨가제 성분을 추가로 함유하는, 중합체 조성물.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 (B) 가, 하기 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위를 갖지 않는, 중합체 조성물.



(b2)

(A_1 은 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기이다. A_2 는 유기 디올로부터 2 개의 하이드록시기 중에 포함되는 수소 원자를 제외한 2 가의 유기기이다.)

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물로 이루어지는 액정 배향제.

청구항 19

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물을 사용하여 얻어지는 수지막.

청구항 20

제 18 항에 기재된 액정 배향제를 사용하여 형성되는 액정 배향막.

청구항 21

제 20 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

청구항 22

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

공정 (1) : 제 18 항에 기재된 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정

공정 (2) : 도포한 상기 액정 배향제를 소성하여, 막을 얻는 공정

공정 (3) : 공정 (2) 에서 얻어진 상기 막에 배향 처리하는 공정

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 중합체 조성물, 액정 배향제, 수지막, 액정 배향막, 액정 표시 소자의 제조 방법 및 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정 텔레비전, 내비게이터, 스마트폰 등에 사용되는 액정 표시 소자는, 통상적으로, 액정의 배열 상태를 제어하기 위한 액정 배향막이 소자 내에 형성되어 있다. 액정 배향막은, 액정 표시 소자에 있어서, 액정 분자의 배향을 일정 방향으로 제어하는 기능을 갖는다. 예를 들어, 액정 표시 소자는, 액정층을 이루는 액정 분자가, 1 쌍의 기판의 각각의 표면에 형성된 액정 배향막으로 협지된 구조를 갖는다. 거기에서는, 액정 분자가, 액정 배향막에 의해 일정 방향으로 배향되고, 기판과 액정 배향막 사이에 형성된 전극에 대한 전압 인가에 의해 응답을 한다. 그 결과, 액정 표시 소자는, 액정 분자의 응답에 의한 배향 변화를 이용하여 원하는 화상의 표시를 실시한다. 액정 배향막으로는, 지금까지, 폴리아믹산 (폴리아미드산) 등의 폴리이미드 전구체나 가용성 폴리이미드의 용액을 주성분으로 하는 액정 배향제를 유리 기판 등에 도포하여 소성한 폴리이미드계의 액정 배향막이 주로 사용되고 있다.

[0003] 최근, 액정 표시 소자의 고성능화에 수반하여, 대화면으로 고정세의 액정 텔레비전 등의 용도에 더하여, 차재용, 예를 들어, 카 내비게이션 시스템이나 미터 패널, 감시용 카메라나 의료용 카메라의 모니터 등에 액정 표시 소자가 사용되고 있고, 시야각 특성의 수요로부터, IPS (In Plane Switching) 방식, FFS (프린지 필드 스위칭) 방식 등의 횡전계 방식이 검토되고 있다 (특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개공보 2019/082975호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] IPS 구동 방식이나 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에 사용되는 액정 배향막에는, 장기 교류 구동에 의해 발생하는 잔상 (이하, AC 잔상이라고도 한다) 을 억제하기 위한 배향 규제력이 필요해진다. 상기 급속하게 고정세화되고 있는 액정 표시 소자에서는, 높은 표시 품위가 중요시되고 있고, 「잔상」이라고 칭해지는 표시 불량에 대한 스펙도 점점 더 엄격한 것이 되고 있다.

[0006] 또한, 차재용, 예를 들면, 카 내비게이션 시스템이나 미터 패널, 감시용 카메라나 의료용 카메라의 모니터 등에 액정 표시 소자가 적용됨에 따라, 시야각 특성을 보다 높이는 관점에서, 종래보다 낮은 프리틸트각이 요구되도록 되고 있다.

[0007] 본 발명은, 상기를 감안하여, AC 잔상에 대한 내성이 우수하고, 또한, 낮은 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이

얻어지는 액정 배향제에 바람직한 중합체 조성물, 그 액정 배향제, 그 액정 배향막 및 그 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는, 상기 과제를 달성하기 위해서 예의 연구를 실시한 결과, 특정한 성분을 함유하는 중합체 조성물을 사용하여 수지막을 형성함으로써, 상기의 목적을 달성하기 위해서 유효한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

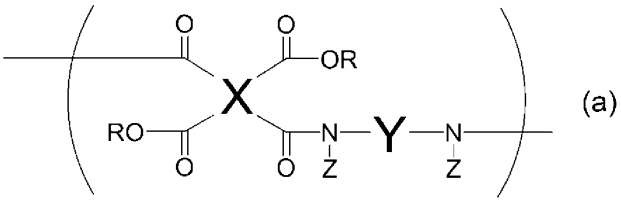
[0009] 본 발명은, 이러한 지견에 기초한 것으로서, 하기를 요지로 하는 것이다.

[0010] 하기의 (A) 성분 및 (B) 성분을 함유하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

[0011] (A) 성분 : 하기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (A).

[0012] (B) 성분 : 하기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위를 갖고, 하기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위 및 그 이미드화 구조를 갖지 않는, 폴리에스테르 (B).

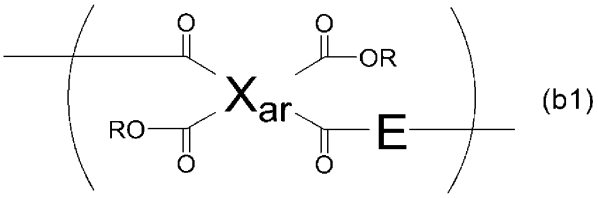
[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (X 는 4 가의 유기기를 나타낸다. Y 는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타낸다. 2 개의 R 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다. 2 개의 Z 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다.)

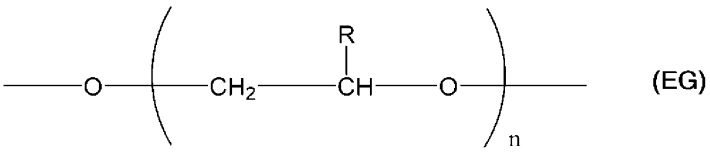
[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] (X_{ar} 은 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기를 나타낸다. 2 개의 R 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다. E 는, 유기 디올로부터 2 개의 하이드록시기 중에 포함되는 수소 원자를 제외한 2 가의 유기기로서, 상기 유기 디올은 하기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함한다.)

[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] (n 은 5 이상의 정수이다. R 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, AC 잔상에 대한 내성이 우수하고, 또한, 낮은 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이 얻어지는 액

정 배향제에 바람직한 중합체 조성물, 그 액정 배향제, 그 액정 배향막 및 그 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 또한, 그 액정 표시 소자는, 표시 불량이 적은 높은 표시 품위를 갖는다.

[0023] 본 발명의 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 반드시 분명한 것은 아니지만, 대략 다음과 같이 추정된다. 즉, 특정 폴리에스테르 중에 특정한 알킬렌글리콜 사슬이 도입됨으로써, 막의 연신성이 향상되고, 또한 막 표면의 평탄성이 향상되었기 때문에, 상기 효과가 얻어진 것으로 생각된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에, 본 개시의 중합체 조성물에 포함되는 각 성분, 및 필요에 따라 임의로 배합되는 그 밖의 성분에 대하여 설명한다.

[0025] 본 명세서에 있어서, 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다. Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.

[0026] <중합체 (A)>

[0027] 본 발명의 중합체 조성물은, 상기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 (이하, 폴리이미드 전구체 (A) 라고도 한다.) 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (A) 를 함유한다. 중합체 (A) 는 1 종 혹은 2 종 이상이어도 된다.

[0028] <식 (a) 로 나타내는 반복 단위>

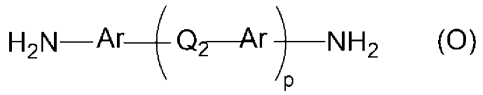
[0029] 상기 식 (a) 에 있어서, Y 는, 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기를 나타낸다. 또한, 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기란, 예를 들어, 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제외한 2 가의 유기기를 들 수 있다. 그 디아민으로는, 이하의 디아민을 들 수 있다. 그 디아민은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0030] 하기 식 (O) 로 나타내는 디아민 ; 4,4'-디아미노아조벤젠 또는 디아미노트란 등의 광 배향성기를 갖는 디아민 ; 하기 식 (h-1) ~ (h-6) 으로 나타내는 디아민 등의 아미드 결합 또는 우레아 결합을 갖는 디아민 ; 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠, 하기 식 (d_o) 로 나타내는 디아민 ;

2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, N-[3-(1H-이미다졸-1-일)프로필] 3,5-디아미노벤즈아미드, 4-[4-[(4-아미노페녹시)메틸]-4,5-디하이드로-4-메틸-2-옥사졸릴]-벤젠아민, 4-[4-[(4-아미노페녹시)메틸]-4,5-디하이드로-2-옥사졸릴]-벤젠아민, 1,4-비스(p-아미노벤질)피페라진, 4,4'-프로판-[1,3-디일비스(피페리딘-1,4-디일)]디아닐린, 4-(4-아미노페녹시카르보닐)-1-(4-아미노페닐)피페리딘, 2,5-비스(4-아미노페닐)피롤, 4,4'-(1-메틸-1H-피롤-2,5-디일)비스[벤젠아민], 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, 2-N-(4-아미노페닐)피리딘-2,5-디아민, 2-N-(5-아미노피리딘-2-일)피리딘-2,5-디아민, 2-(4-아미노페닐)-5-아미노벤즈이미다졸, 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤즈이미다졸, 5-(1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠-1,3-디아민, 혹은 하기 식 (z-1) ~ 식 (z-5) 로 나타내는 디아민 등의 복소 고리 함유 디아민, 또는, 4,4'-디아미노디페닐아민, 4,4'-디아미노디페닐-N-메틸아민, N,N'-비스(4-아미노페닐)-벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸벤지딘, 혹은, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸-1,4-벤젠디아민 등의 디페닐아민 구조를 갖는 디아민으로 대표되는, 질소 원자를 포함하는 복소 고리, 제 2 급 또는 제 3 급의 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조 (단, -N(D)- (D 는 가열에 의해 탈리되고 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-디아미노벤조산, 2,5-디아미노벤조산, 3,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노비페닐-3-카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3-카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3-카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-2,2'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-2,4'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3,3'-디카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐에테르-3,3'-디카르복실산 등의 카르복시기를 갖는 디아민 ; 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-1H-인단-5-아민, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-6-아민 ; 메타크릴산2-(2,4-디아미노페녹시)에틸 및 2,4-디아미노-N,N-디알릴아

닐린 등의 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민 ; 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스테닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노벤조산콜레스테닐, 3,5-디아미노벤조산라노스타닐 및 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 등의 스테로이드 골격을 갖는 디아민 ; 하기 식 (V-1) ~ (V-2) 로 나타내는 디아민 ; 기 「-N(D)-」(D 는 가열에 의해 탈리되고 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타내고, 바람직하게는 tert-부톡시카르보닐기이다.) 를 갖는 디아민, 바람직하게는, 하기 식 (d-1) ~ (d-7) 로 나타내는 디아민 ; 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라메틸디실록산, 하기 식 (Ds-1) 로 나타내는 디아민 등의 실록산 결합을 갖는 디아민 ; 메타자일릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 국제 공개 제2018/117239호에 기재된 식 (Y-1) ~ (Y-167) 중 어느 것으로 나타내는 기에 2 개의 아미노기가 결합한 디아민 등.

[0031] [화학식 4]

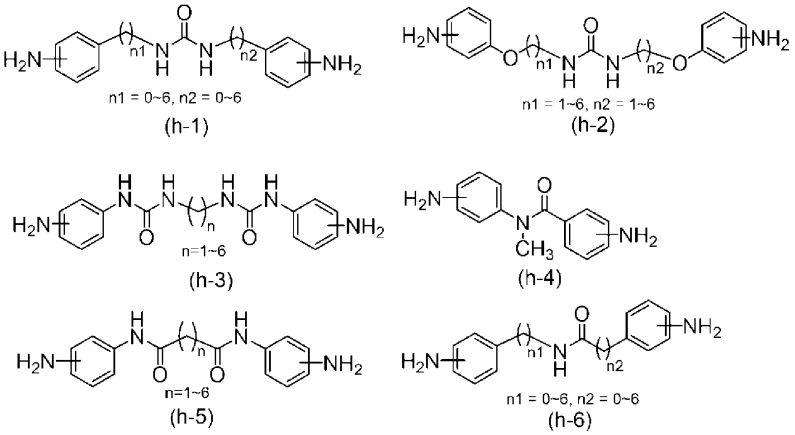


(O)

[0032]

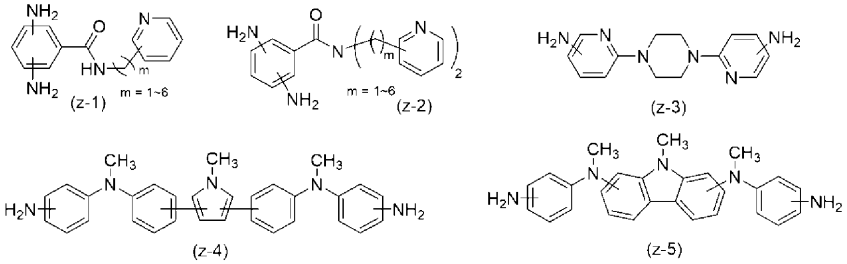
[0033] (Ar 은, 2 가의 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타낸다. 2 개의 Ar 은 동일해도 되고 상이해도 되고, 상기 벤젠 고리, 비페닐 구조 또는 나프탈렌 고리의 임의의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 된다. p 는 0 또는 1 의 정수이다. Q_2 는 $-(CH_2)_n-$ (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 그 $-(CH_2)_n-$ 의 $-CH_2-$ 의 적어도 일부를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 중 어느 것으로 치환한 기를 나타낸다.)

[0034] [화학식 5]



[0035]

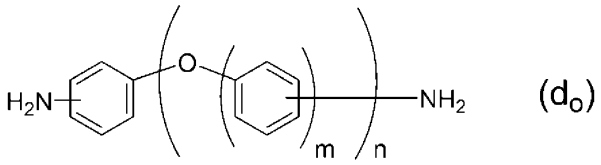
[0036] [화학식 6]



[0037]

[0038] (식 (z-2) 에 있어서, 2 개의 m 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.)

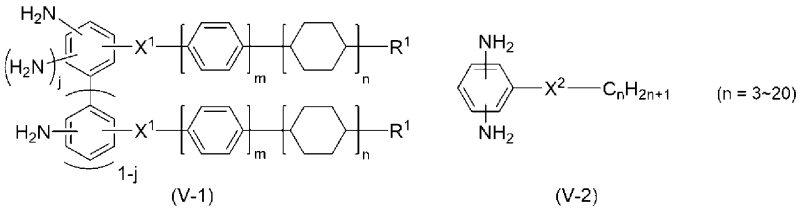
[0039] [화학식 7]



[0040] m = 1~2, n = 1~4

[0041] (m 이 2 개 이상 있는 경우, 2 개 이상의 m 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 벤젠 고리 상의 1 개 이상의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 된다.)

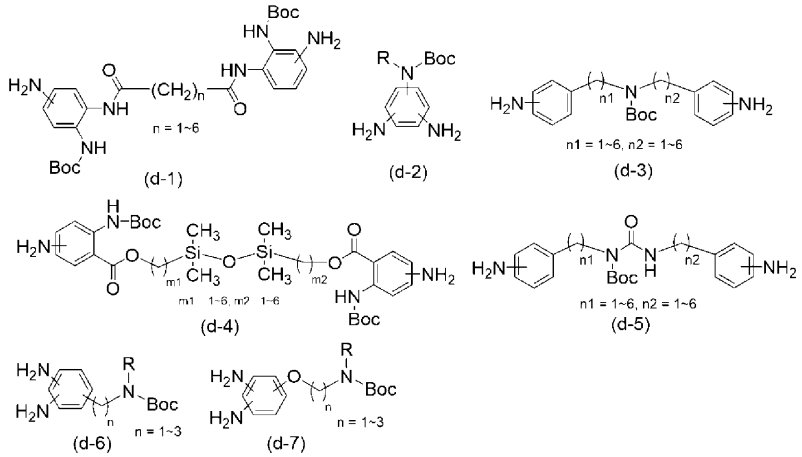
[0042] [화학식 8]



[0043] (V-1) (V-2)

[0044] (식 (V-1) 중, m, n 은, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수 (단, 1 ≤ m + n ≤ 4 를 만족한다.) 이고, j 는 0 또는 1 의 정수이고, X^1 은, $-(CH_2)_a-$ (a 는 1 ~ 15 의 정수이다.), -CONH-, -NHCO-, -CO-N(CH_3)-, -NH-, -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타낸다. R^1 은, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 알콕시기, 또는 탄소수 3 ~ 10 의 알콕시알킬기를 나타낸다. m, n, X^1, R^1 이 2 개 존재하는 경우, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖는다. 식 (V-2) 중, X^2 는 -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타낸다.)

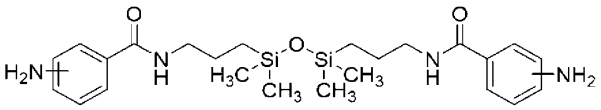
[0045] [화학식 9]



[0046]

[0047] (식 (d-2), (d-6) 및 (d-7) 에 있어서, R 은, 수소 원자, 또는 $-(CH_2)_k$-Boc (k 는 0 ~ 3 의 정수이다. 또한, k 가 0 인 경우, $(CH_2)_k$ 는 단결합을 나타낸다.)

[0048] [화학식 10]



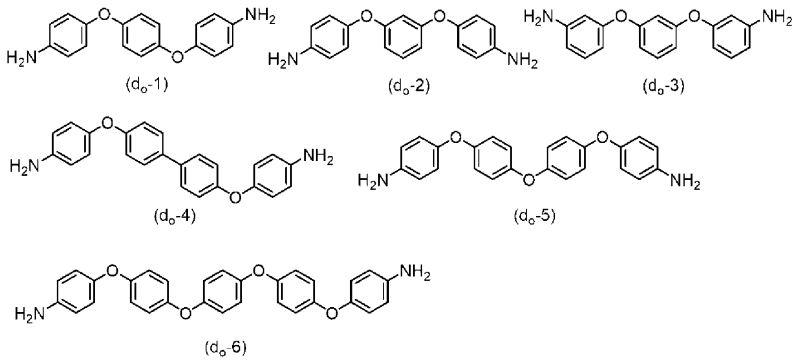
(Ds-1)

[0049]

[0050] 상기 식 (d_o) 에 있어서, 1 가의 기로는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 플루오로알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 플루오로알케닐기, 탄소수 1 ~ 10 의 플루오로알콕시기, 카르복시기, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬옥시카르보닐기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0051] 상기 식 (d_o) 로 나타내는 디아민으로서, 액정 배향성을 높이는 관점에서, 하기 식 (d_o-1) ~ (d_o-6) 으로 나타내는 디아민, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르 및 4,4'-디아미노디페닐에테르가 바람직하다.

[0052] [화학식 11]



(d_o-1) (d_o-2) (d_o-3)

(d_o-4) (d_o-5)

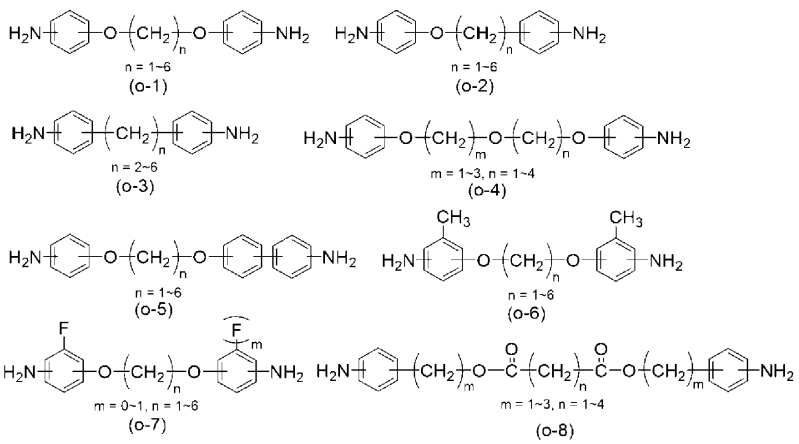
(d_o-6)

[0053]

[0054] 상기 식 (O) 로 나타내는 디아민에 있어서, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리의 임의의 수소 원자는 1 가의 기로 치환되어도 된다. 상기 1 가의 기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 플루오로알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 플루오로알케닐기, 탄소수 1 ~ 10 의 플루오로알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬옥시카르보닐기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다.

[0055] 상기 식 (O) 로 나타내는 디아민으로서, 액정 배향성을 높이는 관점에서, 하기 식 (o-1) ~ (o-8), p-페닐렌디아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 1,4-디아미노-2,5-디메톡시벤젠, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 4-아미노벤질아민, 2-(6-아미노-2-나프틸)에틸아민, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3-플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2-플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 2,2'-디아미노비페닐, 2,3'-디아미노비페닐, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,6-디아미노나프탈렌, 1,7-디아미노나프탈렌, 2,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌, 또는 2,7-디아미노나프탈렌으로 나타내는 디아민이 바람직하다.

[0056] [화학식 12]



[0057]

[0058] (식 (o-8) 에 있어서, 2 개의 m 은 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[0059] 상기 Y 는, 상기 식 (O) 로 나타내는 디아민, 아미드 결합 또는 우레아 결합을 갖는 디아민, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠, 상기 식 (d_o) 로 나타내는 디아민, 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린 및 기 「-N(D)-」 (D 는 가열에 의해 탈리되고 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타내고, 바람직하게는 tert-부톡시카르보닐기이다.) 를 갖는 디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 디아민으로부터 유래하는 2 가의 유기기가 바람직하다. 상기 Y 가 그 구성을 만족함으로써, 장기 교류 구동으로 발생하는 잔상이 저감된다는 효과가 얻어져 적합하다.

[0060] 상기 식 (a) 에 있어서, X 는 4 가의 유기기를 나타낸다. X 는, 바람직하게는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기를 나타낸다. 또한, 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기란, 예를 들어, 대응하는 테트라카르복실산으로부터 4 개의 카르복시기를 제외한 4 가의 유기기를 들 수 있다. 그 4 가의 유기기로는, 비고리형 지방족 테트카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기, 지환식 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기, 또는 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기를 들 수 있다.

[0061] 여기서, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물은, 사슬형 탄화수소 구조에 결합하는 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 사슬형 탄화수소 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없으며, 그 일부에 지환식 구조나 방향 고리 구조를 가지고 있어도 된다.

[0062] 지환식 테트라카르복실산 이무수물은, 지환식 구조에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 이들 4 개의 카르복시기는 모두 방향 고리에는 결합되어 있지 않다. 또, 지환식 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 방향 고리 구조를 갖고 있어도 된다.

[0063] 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 방향 고리에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 방향 고리 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 지환식 구조를 가지고 있어도 된다.

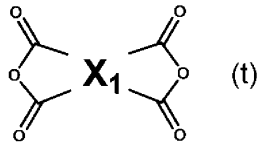
[0064] 상기 테트라카르복실산 이무수물의 유도체로는, 테트라카르복실산디할라이드, 테트라카르복실산디알킬에스테르, 또는 테트라카르복실산디알킬에스테르디할라이드를 들 수 있다.

[0065] 그 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0066] 상기 비고리형 지방족 혹은 지환식 테트라카르복실산 이무수물, 또는 이들의 유도체는, 그 중에서도 액정 배향성을 높이는 관점에서, 시클로부탄 고리 구조, 시클로펜탄 고리 구조 및 시클로헥산 고리 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 이들의 유도체인 것이 바람직하다.

[0067] 상기 X 는, 바람직하게는 하기 식 (t) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기이다.

[0068] [화학식 13]

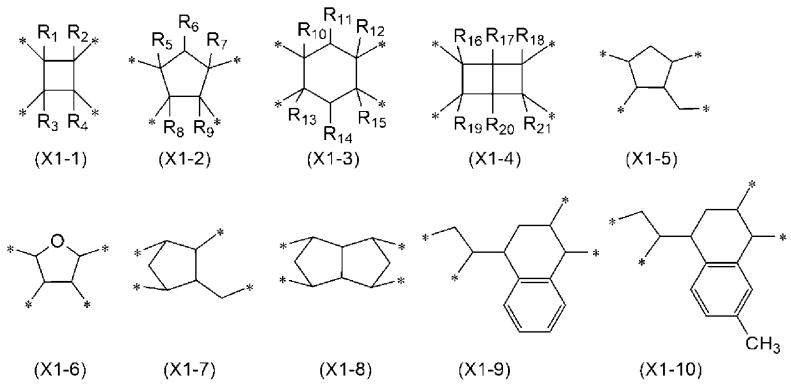


(t)

[0069]

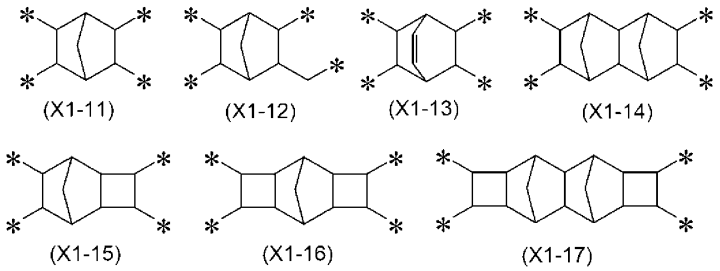
[0070] 식 중 X_1 은, 하기 식 (X1-1) ~ (X1-25) 에서 선택되는 구조이다. * 는 결합손을 나타낸다. 또한, X_1 이 식 (X1-1) ~ (X1-23) 인 식 (t) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물은, 비고리형 지방족 혹은 지환식 테트라카르복실산 이무수물의 예이다. 또한, X_1 이 식 (X1-24) ~ (X1-25) 인 식 (t) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물은, 방향족 테트라카르복실산 이무수물의 예이다.

[0071] [화학식 14]



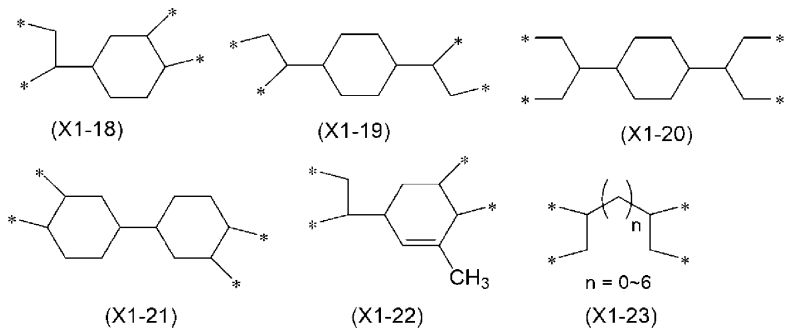
[0072]

[0073] [화학식 15]



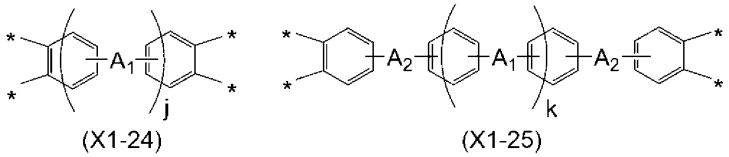
[0074]

[0075] [화학식 16]



[0076]

[0077] [화학식 17]



(X1-24) (X1-25)

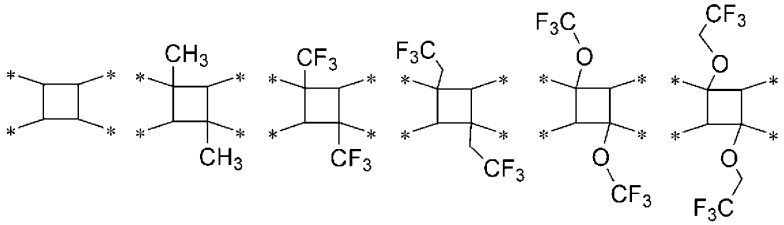
[0078]

[0079] 식 (X1-1) ~ (X1-4) 에 있어서, R_1 ~ R_{21} 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 또는 페닐기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다. 액정 배향성을 높이는 점에서, R_1 ~ R_{21} 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸기, 또는 에틸기가 바람직하고, 수소 원자, 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0080] 식 (X1-24) ~ (X1-25) 에 있어서, j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이고, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-, -COO-, 페닐렌기, 술포닐기, 또는 아미드기를 나타낸다. 복수의 A_2 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0081] 식 (X1-1) 의 구체예로는, 하기 식 (1-1) ~ (1-6) 을 들 수 있다. 액정 배향성을 높이는 관점에서, 식 (1-1), (1-2) 가 특히 바람직하다. * 는 상기와 동일한 의미이다.

[0082] [화학식 18]

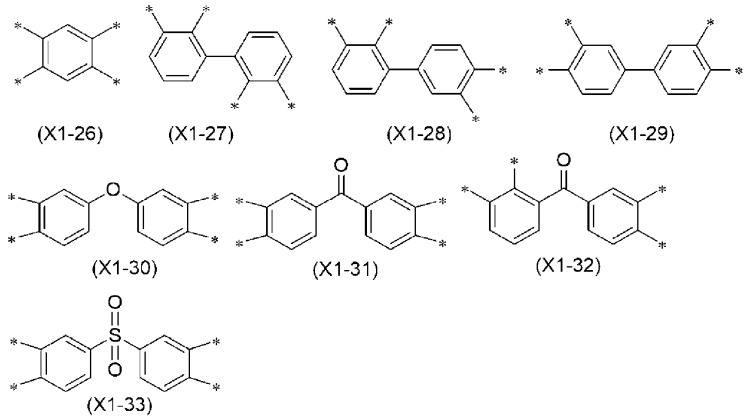


(1-1) (1-2) (1-3) (1-4) (1-5) (1-6)

[0083]

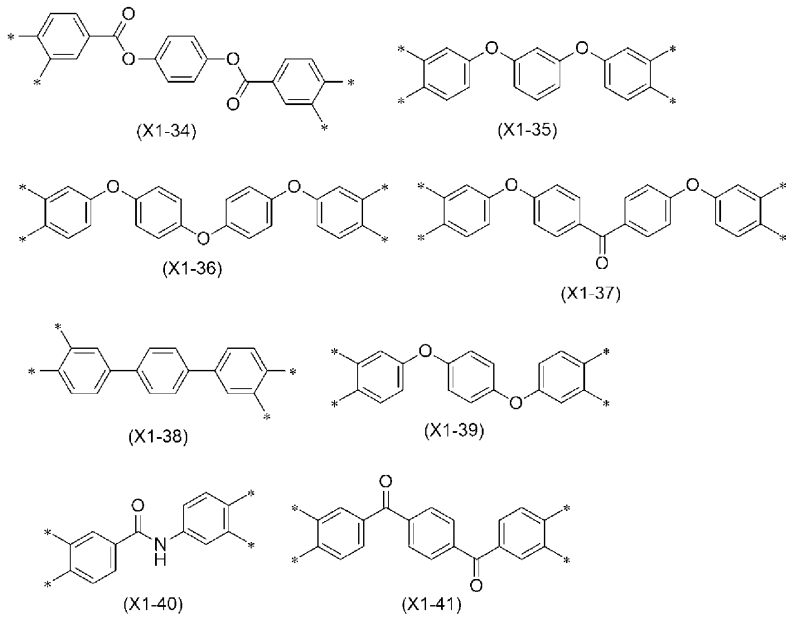
[0084] 상기 식 (X1-24), (X1-25) 의 바람직한 구체예로는, 하기 식 (X1-26) ~ (X1-41) 을 들 수 있다. * 는 상기와 동일한 의미이다.

[0085] [화학식 19]



[0086]

[0087] [화학식 20]



[0088]

[0089] 액정 배향성을 높이는 관점에서, 상기 X_1 은, 상기 식 (X1-1) ~ (X1-10), (X1-18) ~ (X1-23), (X1-24) ~ (X1-25), 또는 (X1-26) ~ (X1-30) 이 바람직하고, 상기 식 (X1-1), (X1-5), (X1-7) ~ (X1-10), (X1-21), (X1-23), (X1-24) ~ (X1-25), 또는 (X1-26) ~ (X1-30) 이 보다 바람직하고, 상기 식 (1-1), (1-2), (X1-5), (X1-7), (X1-9), 또는 (X1-26) ~ (X1-30) 이 더욱 바람직하다.

[0090] 상기 식 (a) 에 있어서의 R, Z 에 있어서의 1 가의 유기기로는, 탄소수 1 ~ 20 의 1 가의 탄화수소기, 당해 탄화수소기의 메틸렌기를 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -COS-, $-NR^3-$ (단, R^3 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 1 가의 탄화수소기이다.), $-CO-NR^3-$ (단, R^3 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 1 가의 탄화수소기이다.), $-Si(R^3)_2-$ (단, R^3 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 1 가의 탄화수소기이다.), $-SO_2-$ 등으로 치환되어 이루어지는 1 가의 기 A, 1 가의 탄화수소기 또는 1 가의 기 A 의 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 적어도 1 개를 할로겐 원자, 하이드록시기, 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 메르캅토기, 니트로소기, 알킬실릴기, 알콕시실릴기, 실란올기, 설피노기, 포스피노기, 카르복시기, 시아노기, 술포기, 아실기 등으로 치환하여 이루어지는 1 가의 기, 복소 고리를 갖는 1 가의 기를 들 수 있다. 상기 식 (1) 에 있어서의 R, Z 에 있어서의 1 가의 유기기로는, 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기, tert-부톡시카르보닐기, 또는 9-플루오레닐메톡시카르보닐기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 더 바람직하고, 메틸기가 한층 더 바람직하다.

[0091] R 및 Z 는, 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0092] 상기 식 (a) 에 있어서, X, Y, R, Z 는, 각각 1 종류여도 되고, 2 종류 이상이어도 된다.

[0093] 중합체 (A) 의 함유 비율은, 중합체 조성물 100 질량부 중, 70 ~ 99 질량부가 바람직하고, 80 ~ 98 질량부가 보다 바람직하다.

[0094] (중합체 (A) 를 구성하는 반복 단위)

[0095] 본 발명에 있어서의 중합체 (A) 는, 상기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체이다. 중합체 (A) 는, 상기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위와 말단기를 갖고 있어도 된다.

[0096] 여기서, 말단기란, 상기 중합체 (A) 를 구성하는 반복 단위의 말단에 결합하고 있는 기를 말한다. 말단기의 예로는, 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기, 이소시아네이트기 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기, 이소시아네이트기는 통상의 축합 반응에 의해 얻어지고, 상기 유도체는, 후술하

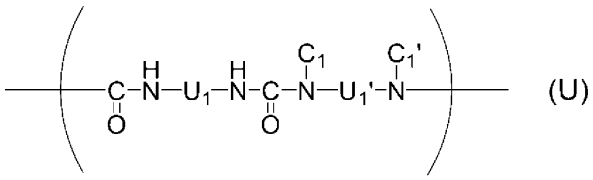
는 바와 같이, 예를 들어 말단 봉지제를 사용하여, 말단기를 봉지함으로써 얻을 수 있다.

[0097] 식 (a) 로 나타내는 반복 단위 및 그 이미드화 구조와의 합계는, 중합체 (A) 를 구성하는 반복 단위 전체의 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하다.

[0098] (식 (U) 로 나타내는 반복 단위)

[0099] 본 발명에 있어서의 중합체 (A) 는, 하기 식 (U) 로 나타내는 반복 단위를 추가로 갖고 있어도 된다.

[0100] [화학식 21]



(U)

[0101]

[0102] (U_1 은 2 가의 유기기이고, $U_{1'}$ 는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기이고, C_1 및 $C_{1'}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기이다.)

[0103] 상기 식 (U) 에 있어서, U_1 은 2 가의 유기기이다. U_1 의 예로는, 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기를 들 수 있다. 그 디이소시아네이트는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0104] 여기서, 디이소시아네이트로는, 예를 들어 방향족 디이소시아네이트, 지방족 디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0105] 여기서, 「방향족 디이소시아네이트」란, 적어도 하나의 방향족기를 갖는 디이소시아네이트를 의미한다. 또한, 「지방족 디이소시아네이트」란, 지방족기를 갖고, 또한 방향족기를 갖지 않는 디이소시아네이트를 의미한다.

[0106] U_1 로는, 예를 들어, (i) 디이소시아네이트 구조 (O=C=N-R-N=C=O) 에 있어서, R 이 벤젠 고리를 적어도 하나 갖는 탄소수 6 ~ 30 의 유기기인 방향족 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기, 또는 (ii) 디이소시아네이트 구조 (O=C=N-R-N=C=O) 에 있어서, R 이 지방족기를 갖고, 또한 방향족기를 갖지 않는 탄소수 4 ~ 30 의 유기기인 지방족 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기를 들 수 있다.

[0107] 또한, 지방족기는, 비고리형 지방족기 및 지환식기 모두 포함한다.

[0108] U_1 의 구체적인 예로는, o-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트류 (예를 들면, 2,4-디이소시안산톨릴렌, 2,6-디이소시안산톨릴렌), 1,4-디이소시안산-2-메톡시벤젠, 2,5-디이소시안산크실렌류, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트비페닐, 4,4'-디이소시아네이트디페닐에테르, 2,2'-비스(4-디이소시안산페닐)프로판, 4,4'-디이소시안산디페닐메탄(4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트), 4,4'-디이소시안산디페닐에테르, 4,4'-디이소시안산디페닐술폰, 3,3'-디이소시안산디페닐술폰 및 2,2'-디이소시안산벤조페논 등의 방향족 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기, 이소포론디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 및 테트라메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기를 들 수 있다.

[0109] 상기 식 (U) 에 있어서, $U_{1'}$ 는 디아민에서 유래하는 2 가의 유기기이다. 디아민으로는, 상기 반복 단위 (a) 에서 예시한 디아민을 들 수 있고, 바람직한 양태는 상기와 동일하다.

[0110] 상기 식 (U) 에 있어서의 C_1, $C_{1'}$ 의 1 가의 유기기로는, 상기 반복 단위 (a) 의 R, Z 에서 예시한 구조를 들 수 있다. C_1 및 $C_{1'}$ 는, 본 발명의 효과를 얻는 관점에서, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0111] 상기 식 (U) 에 있어서, U_1, $U_{1'}$, C_1, $C_{1'}$ 는, 각각 1 종류여도 되고, 2 종류 이상이어도 된다.

[0112] 본 발명에 있어서의 중합체 (A) 는, 상기 식 (U) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 경우, 식 (U) 로 나타내는 반복

단위의 함유 비율은, 본원 발명의 효과를 얻는 관점에서, 상기 반복 단위 (a), 반복 단위 (a) 의 이미드화 구조 및 상기 식 (U) 로 나타내는 반복 단위의 합계 100 몰% 에 대하여, 1 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 2 ~ 25 몰% 가 보다 바람직하다.

[0113] <폴리에스테르 (B)>

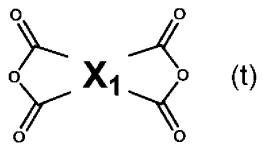
[0114] 본 발명의 중합체 조성물은, 상기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위를 갖고, 상기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위 및 그 이미드화 구조를 갖지 않는, 폴리에스테르 (B) 를 함유한다. 폴리에스테르 (B) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또한 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0115] 상기 식 (b1) 에 있어서의 X_{ar} 은, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에 유래하는 4 가의 유기기를 나타낸다.

[0116] 또한, 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 방향 고리에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 단, 방향 고리 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 지환식 구조를 가지고 있어도 된다.

[0117] 상기 식 (b1) 에 있어서의 X_{ar} 은, 바람직하게는 하기 식 (t) 로 나타내는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기이다.

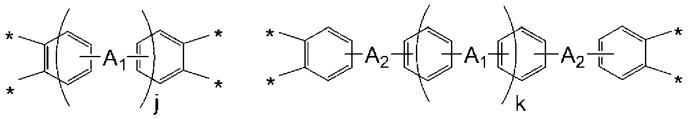
[0118] [화학식 22]

[0119] 

(t)

[0120] (식 중 X_1 은, 하기 식 (X1-24) 및 (X1-25) 에서 선택되는 구조이다. * 는 결합손을 나타낸다.)

[0121] [화학식 23]

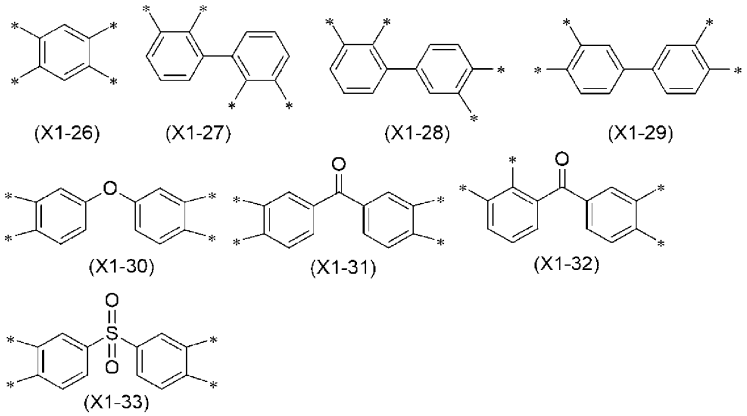
[0122] 

(X1-24) (X1-25)

[0123] 식 (X1-24) ~ (X1-25) 에 있어서, j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이고, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-, -COO-, 페닐렌기, 술포닐기, 또는 아미드기를 나타낸다. 복수의 A_2 는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.)

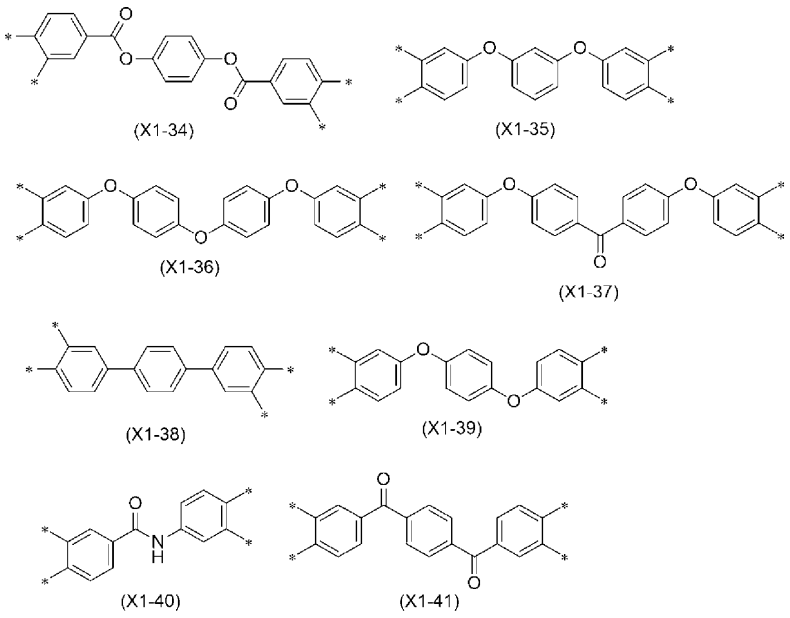
[0124] 상기 식 (X1-24), (X1-25) 의 바람직한 구체예로는, 하기 식 (X1-26) ~ (X1-41) 을 들 수 있다. * 는 상기와 동일한 의미이다.

[0125] [화학식 24]



[0126]

[0127] [화학식 25]



[0128]

[0129] 상기 식 (b1) 에 있어서, E 는, 유기 디올로부터 2 개의 하이드록시기 중에 포함되는 수소 원자를 제외한 2 가의 유기기로서, 상기 유기 디올은 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함한다. 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하는 유기 디올은, 상기 식 (EG) 를 분자 내에 포함하는 한 특별히 한정되지 않지만, 상기 식 (EG) 의 양단에 수소 원자가 결합한 디올이 보다 바람직하다. 상기 식 (EG) 의 양단에 수소 원자가 결합한 디올에 있어서, n 의 상한값은, 그 디올의 중량 평균 분자량의 상한이 5,000 이하가 되도록 설정되는 것이 바람직하고, 디올의 중량 평균 분자량의 상한이 4,000 이하가 되도록 설정되는 것이 보다 바람직하고, 디올의 중량 평균 분자량의 상한이 3,000 이하가 되도록 설정되는 것이 더욱 바람직하다. 액정 배향성을 높이는 관점에서, n 의 상한값은, 40 이 바람직하고, 30 이 보다 바람직하고, 20 이 특히 바람직하다.

n 의 하한값은, 액정 배향성을 높이는 관점에서, 5 가 바람직하고, 6 이 보다 바람직하다. 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하는 디올은 보다 구체적으로는, 펜타에틸렌글리콜, 헥사에틸렌글리콜, 산요 화성 공업사 제조의 상품명 PEG-300, PEG-400, PEG-600, PEG-1000, PEG-1500, PEG-2000, PEG-4000N, PEG-4000S, PEG-6000E, PEG-6000P, PEG-10000, PEG-13000, PEG-20000 ; Merck 사 제조의 제품명 PEG300, PEG1000, PEG2000, PEG4000, PEG6000, PEG8000, PEG10000, PEG12000, PEG20000, PEG35000 ; SIGMA-ALDRICH 사 제조의 제품 번호 P2139, P3265, P3515, 81210, 81240, 81260, 81285, 81310, 181986, 181994, 182001, 182028, 189456, 202304, 202312, 202320, 202339, 202398, 202421, 202436, 202444, 202452, 295906, 309028, 372773, 372781, 373001, 412325, 435406, 435422, 435457, 637726 ; Sino-Japan Chemical 사 제조의 상품명 SINOPOL PEG600, SINOPOL PEG1500, SINOPOL PEG4000 ; 라이온 · 스페셜티 · 케미컬즈사 제조의 상품명 PEG#300, PEG#400, PEG#600, PEG#1000, PEG#1500, PEG#1540, PEG#4000, PEG#6000M, 도쿄 화성 공업사의 제품명

Polyethylene Glycol 400, Polyethylene Glycol 600 으로서 시판되고 있는 것을 들 수 있다. 상기 식 (EG) 의 양단에 수소 원자가 결합한 디올의 바람직한 구체예로서, 펜타에틸렌글리콜, 헥사에틸렌글리콜, 산요 화성 공업사 제조의 상품명 PEG-300, PEG-400, PEG-600, PEG-1000, Merck 사 제조의 제품명 PEG300, PEG1000, Merck 사 제조의 제품명 PEG300, Sino-Japan Chemical 사 제조의 상품명 SINOPOL PEG600, SINOPOL PEG1000, 라이온·스페셜티·케미컬즈사 제조의 상품명 PEG#300, PEG#400, PEG#600, PEG#1000, 도쿄 화성 공업사의 제품명 Polyethylene Glycol 400, Polyethylene Glycol 600 으로 대표되는 폴리에틸렌글리콜, 또는, 펜타프로필렌글리콜, 헥사프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 (보다 바람직한 평균 분자량은, 평균 분자량이 400 ~ 5,000 인 폴리프로필렌글리콜이다.), 평균 분자량 500 ~ 5,000 의 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드로 이루어지는 코폴리머 등을 들 수 있다. 상기 폴리에틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜은, 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드를 아니온 개환 중합 반응하여 얻어진 것을 이용해도 된다. 그 중합 반응은, 물, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등과 촉매량의 염기 (예 : 수산화칼륨) 를 사용하여 실시할 수 있다.

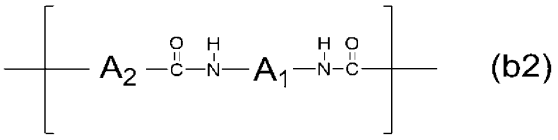
[0130] 또한, 상기 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하는 디올에 있어서 예시되는 글리콜의 평균 분자량이란, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 에 의한 폴리스티렌을 기준으로 하여 얻어지는 중량 평균 분자량이다.

[0131] 상기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은, 폴리에스테르 (B) 를 구성하는 반복 단위 전체의 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하다. 그 밖의 반복 단위를 포함하는 경우에는, 그 상한은, 90 몰% 이하가 보다 바람직하고, 80 몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0132] (식 (b2) 로 나타내는 반복 단위)

[0133] 폴리에스테르 (B) 는, 하기 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위를 추가로 가져도 된다. 폴리에스테르 (B) 는, 하기 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위를 갖지 않아도 된다.

[0134] [화학식 26]



(b2)

[0135]

[0136] (A_1 은 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기이다. A_2 는 유기 디올로부터 2 개의 하이드록시기 중에 포함되는 수소 원자를 제외한 2 가의 유기기이다.)

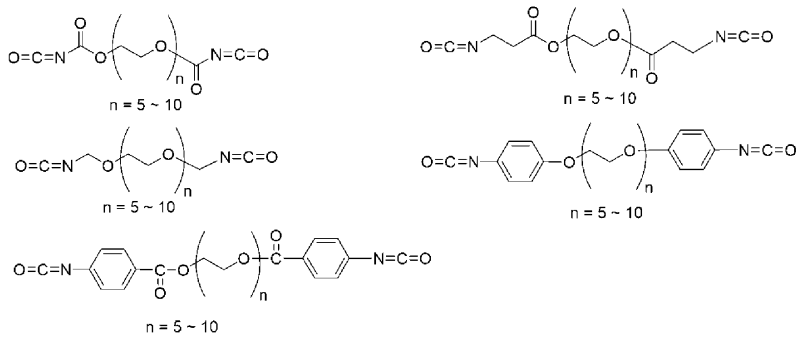
[0137] 상기 식 (b2) 에 있어서, A_1 은 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기이다. 또한, 디이소시아네이트에서 유래하는 2 가의 유기기란, 예를 들어, 디이소시아네이트로부터 2 개의 이소시아네이트기 (-N=C=O) 를 제외한 2 가의 유기기를 들 수 있다. 그 디이소시아네이트는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0138] 여기서, 디이소시아네이트로는, 예를 들어 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 갖는 디이소시아네이트 (DI_{EG}), 디이소시아네이트 (DI_{EG}) 이외의 방향족 디이소시아네이트 및 지방족 디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0139] 여기서, 「방향족 디이소시아네이트」란, 적어도 하나의 방향족기를 갖는 디이소시아네이트를 의미한다. 또한, 「지방족 디이소시아네이트」란, 지방족기를 갖고, 또한 방향족기를 갖지 않는 디이소시아네이트를 의미한다.

[0140] 상기 디이소시아네이트 (DI_{EG}) 로는, 예를 들어 하기에서 나타내는, 디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0141] [화학식 27]



[0142]

[0143] 디이소시아네이트 (DI_{EG}) 이외의 방향족 디이소시아네이트 및 지방족 디이소시아네이트로는, 예를 들면, (i) 디이소시아네이트 구조 (O=C=N-R-N=C=O) 에 있어서, R 이, 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 갖지 않으며, 또한, 벤젠 고리를 적어도 하나 갖는 탄소수 6 ~ 30 의 유기기인 방향족 디이소시아네이트, 또는 (ii) 디이소시아네이트 구조 (O=C=N-R-N=C=O) 에 있어서, R 이 지방족기를 가지며, 또한 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기 및 방향족기를 갖지 않는 탄소수 4 ~ 30 의 지방족 유기기인 지방족 디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0144] 또한, 지방족기는, 비고리형 지방족기 및 지환식기 모두 포함한다.

[0145] 디이소시아네이트 (DI_{EG}) 이외의 방향족 디이소시아네이트 및 지방족 디이소시아네이트의 구체예로는, o-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트류 (예를 들어, 2,4-디이소시안산톨릴렌, 2,6-디이소시안산톨릴렌), 1,4-디이소시안산-2-메톡시벤젠, 2,5-디이소시안산크실렌류, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트비페닐, 4,4'-디이소시아네이트디페닐에테르, 2,2'-비스(4-디이소시안산페닐)프로판, 4,4'-디시안산디페닐메탄(4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트), 4,4'-디시안산디페닐술폰, 3,3'-디이소시안산디페닐술폰 및 2,2'-디시안산벤조페논 등의 방향족 디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 및 테트라메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0146] 상기 식 (b2) 에 있어서, A_2 는 유기 디올로부터 2 개의 하이드록시기 중에 포함되는 수소 원자를 제외한 2 가의 유기기이다. 그 유기 디올은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
그 유기 디올로서, 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하는 디올 ; 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하지 않는 디올을 들 수 있다.

[0147] 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하지 않는 디올의 구체예로는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 알킬렌디올 ; 디메틸올프로피온산(2,2-비스(하이드록시메틸)프로피온산), 디메틸올부탄산(2,2-비스(하이드록시메틸)부탄산), 2,3-디하이드록시벤조산, 2,4-디하이드록시벤조산, 2,5-디하이드록시벤조산, 2,6-디하이드록시벤조산, 3,4-디하이드록시벤조산, 3,5-디하이드록시벤조산 등의 카르복시기 함유 디올 ; 폴리프로필렌 글리콜 ; 폴리프로필렌글리콜과 네오펜틸글리콜의 랜덤 공중합체 ; 다가 알코올과 다염기산을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르디올 ; 카보네이트 골격을 갖는 폴리카보네이트디올 ; γ-부틸락톤, ε-카프로락톤, δ-발레로락톤 등의 락톤류를 개환 부가 반응시켜 얻어지는 폴리카프로락톤디올 ; 비스페놀 A ; 비스페놀 A 의 프로필렌옥사이드 부가물 ; 수소 첨가 비스페놀 A ; 수소 첨가 비스페놀 A 의 프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0148] 상기 식 (EG) 로 나타내는 2 가의 유기기를 포함하는 디올의 구체예로는, 상기 반복 단위 (b1) 에 있어서 예시한 디올을 바람직한 양태를 포함하여 들 수 있다.

[0149] (폴리에스테르 (B) 를 구성하는 반복 단위)

[0150] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 (B) 는, 상기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위를 갖고, 상기 식 (a) 로 나타내는 반복 단위 및 그 이미드화 구조를 갖지 않는 폴리에스테르이다. 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 (B)

는, 상기한 반복 단위와 말단기를 갖고 있어도 된다. 말단기에 대해서는 상기에서 서술한 바와 같다.

[0151] 폴리에스테르 (B) 가 상기 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 경우, 상기 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은, 폴리에스테르 (B) 를 구성하는 반복 단위 전체의 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 90 몰% 이하가 보다 바람직하고, 80 몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0152] 또한, A_2 가 상기 식 (EG) 의 양단에 수소 원자가 결합한 디올에서 유래하는 2 가의 유기기인 경우, 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위의 함유 비율은, 폴리에스테르 (B) 를 구성하는 반복 단위 전체의 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하며, 50 몰% 이상이 더 바람직하다. 또한, 그 상한은, 90 몰% 이하가 보다 바람직하고, 80 몰% 이하가 더욱 바람직하다.

[0153] 상기 식 (b2) 에 있어서, A_1, A_2 는, 각각 1 종류여도 되고, 2 종류 이상이어도 된다.

[0154] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 (B) 의 함유 비율은, 중합체 조성물 100 질량부 중, 1 ~ 30 질량부가 바람직하고, 2 ~ 20 질량부가 보다 바람직하다.

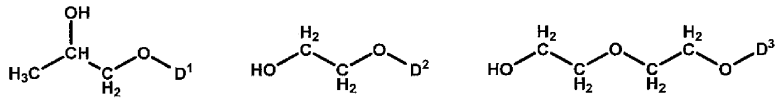
[0155] <중합체 (A) 의 제조>

[0156] 상기 중합체 (A) 인 폴리이미드 전구체로는, 예를 들어 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 등을 들 수 있다.

[0157] 폴리아믹산 (상기 식 (a) 에 있어서의 R 이 수소 원자인, 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 전구체) 은, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는, 상기 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체를 포함하는 테트라카르복실산 성분과 상기 디아민을 포함하는 디아민 성분을 유기 용매의 존재하에서 바람직하게는 -20 ~ 150 ℃, 보다 바람직하게는 0 ~ 50 ℃ 에 있어서, 바람직하게는 30 분 ~ 24 시간, 보다 바람직하게는 1 ~ 12 시간 (중축합) 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 상기 폴리아믹산이, 상기 반복 단위 (U) 를 갖는 경우는, O=C=N-U_1-N=C=O (U_1 은, 식 (U) 에 있어서의 U_1 과 동일하다.) 로 나타내는 디이소시아네이트 화합물을 상기 테트라카르복실산 성분 및 상기 디아민 성분과 함께 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

[0158] 상기 반응에 사용하는 유기 용매의 구체예로는, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭사이드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 들 수 있다. 또, 중합체의 용매 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 또는 하기의 식 [D-1] ~ 식 [D-3] 으로 나타내는 용매를 사용할 수 있다. 이들은 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0159] [화학식 28]

[0160] 

[D-1] [D-2] [D-3]

[0161] (식 [D-1] 중, D^1 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 식 [D-2] 중, D^2 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 식 [D-3] 중, D^3 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다).

[0162] 반응은 임의의 농도로 실시할 수 있지만, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기에는 고농도로 실시하고, 그 후, 용매를 추가할 수도 있다. 반응에 있어서는, 디아민 성분의 합계 몰수와 테트라카르복실산 성분의 합계 몰수의 비는 0.8 ~ 1.2 인 것이 바람직하다. 통상적인 중축합 반응과 동일하게, 이 몰비가 1.0 에 가까울수록 생성되는 폴리아믹산의 분자량은 커진다.

[0163] 상기 반응으로 얻어진 폴리아믹산은, 반응 용액을 잘 교반시키면서 빈용매에 주입함으로써, 폴리아믹산을 석출시켜 회수할 수 있다. 또, 석출을 수 회 실시하고, 빈용매로 세정 후, 상온 혹은 가열 건조시킴으로써 정제된 폴리아믹산의 분말을 얻을 수 있다. 빈용매는, 특별히 한정되지 않지만, 물, 메탄올, 에탄올, 헥산, 부틸셀로솔브, 아세톤, 톨루엔 등을 들 수 있다.

[0164] 폴리이미드 전구체가 폴리아믹산에스테르 (상기 식 (a) 에 있어서의 R 의 적어도 1 개가, 1 가의 유기기인, 식 (a) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 폴리이미드 전구체) 인 경우에는, (1) 테트라카르복실산 이무수물과 디아민

으로부터 얻어지는 폴리아믹산을 에스테르화하는 방법, (2) 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드와 디아민의 반응에 의한 방법, (3) 테트라카르복실산디에스테르와 디아민을 중축합시키는 방법 등의 이미 알려진 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0165] [말단 봉지제]

[0166] 본 발명에 있어서의 중합체 (A) 를 합성할 때에, 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체를 포함하는 테트라카르복실산 성분, 디아민 성분, 경우에 따라서는 디이소시아네이트 화합물과 함께, 적당한 말단 봉지제를 이용하여 말단 봉지형의 중합체를 합성하는 것으로 해도 된다.

[0167] 말단 봉지제로는, 예를 들면, 무수 아세트산, 무수 말레산, 무수 나드산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, 사이클로헥산디카르복실산 무수물, 3-하이드록시프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 3-(3-트리메톡시실릴)프로필)-3,4-디하이드로푸란-2,5-디온, 4,5,6,7-테트라플루오로이소벤조푸란-1,3-디온, 4-에티닐프탈산 무수물 등의 산 1 무수물 ; 2 탄산디-tert-부틸, 2 탄산디알릴 등의 2 탄산디에스테르 화합물 ; 아크릴로일클로라이드, 메타크릴로일클로라이드, 니코틴산클로라이드 등의 클로로카르보닐 화합물 ; 아닐린, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 사이클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민 등의 모노아민 화합물 ; 에틸이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 등의 불포화 결합을 갖는 이소시아네이트 등의 모노이소시아네이트 화합물 ; 에틸이소티오시아네이트, 알릴이소티오시아네이트 등의 이소티오시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0168] 말단 봉지제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분, 및 필요에 따라 이용하는 유기 디올 성분과의 합계 100 몰부에 대하여, 20 몰부 이하로 하는 것이 바람직하고, 10 몰부 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 말단 봉지제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대하여, 0.01 몰부 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.1 몰부 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0169] 또한, 중합체 (A) 의 폴리이미드 전구체 (A) 를 폐환 (이미드화) 시킴으로써 폴리이미드를 얻을 수 있다. 또한, 본 명세서에서 말하는 이미드화율이란, 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체 유래의 이미드기와 카르복시기 (또는 그 유도체) 의 합계량에서 차지하는 이미드기의 비율이다. 이미드화율은 반드시 100 % 일 필요는 없고, 용도나 목적에 따라 임의로 조정할 수 있다.

[0170] 폴리이미드 전구체를 이미드화시키는 방법으로는, 폴리이미드 전구체의 용액을 그대로 가열하는 열 이미드화 또는 폴리이미드 전구체의 용액에 촉매를 첨가하는 촉매 이미드화를 들 수 있다.

[0171] 폴리이미드 전구체를 용액 중에서 열 이미드화시키는 경우의 온도는, 100 ~ 400 ℃, 보다 바람직하게는 120 ~ 250 ℃ 이며, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 계외로 제거하면서 실시하는 것이 바람직하다.

[0172] 폴리이미드 전구체의 촉매 이미드화는, 폴리이미드 전구체의 용액에, 염기성 촉매와 산 무수물을 첨가하고, 바람직하게는 -20 ~ 250 ℃, 보다 바람직하게는 0 ~ 180 ℃ 에서 교반함으로써 실시할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아믹산기의 바람직하게는 0.5 ~ 30 몰배, 보다 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이고, 산 무수물의 양은 아믹산기의 바람직하게는 1 ~ 50 몰배, 보다 바람직하게는 3 ~ 30 몰배이다. 염기성 촉매로는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등을 들 수 있고, 그 중에서도 피리딘은 반응을 진행시키기에 적당한 염기성을 가지므로 바람직하다. 산 무수물로는, 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 무수 아세트산을 사용하면 반응 종료 후의 정제가 용이해지므로 바람직하다. 촉매 이미드화에 의한 이미드화율은, 촉매량과 반응 온도, 반응 시간을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0173] 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, 물 등을 들 수 있다. 용매에 투입하여 침전시킨 중합체는 여과하여 회수한 후, 상압 혹은 감압하에서, 상온 혹은 가열하여 건조시킬 수 있다. 또, 침전 회수한 중합체를, 유기 용매에 재용해시키고, 재침전 회수하는 조작을 예를 들어 2 ~ 10 회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 적게 할 수 있다. 이 때의 용매로서, 예를 들어, 알코올류, 케톤류 또는 탄화수소 등을 들 수 있고, 이것들 중에서 선택되는 3 종류 이상의 용매를 사용하면, 보다 한층 정제의 효율이 높아지므로 바람직하다.

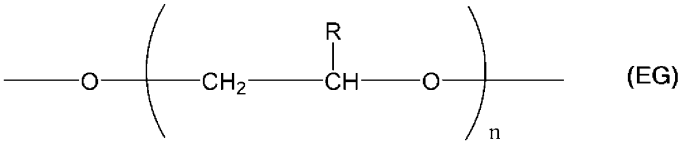
[0174] 본 발명에서 사용하는 중합체 (A) 의 분자량은, 거기로부터 얻어지는 액정 배향막의 강도, 막 형성시의 작업성

및 도막성을 고려한 경우, GPC (Gel Permeation Chromatography) 법으로 측정한 중량 평균 분자량으로 5,000 ~ 1,000,000 으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10,000 ~ 150,000 이다.

[0175] <폴리에스테르 (B) 의 제조>

[0176] 상기 폴리에스테르 (B) 는, 예를 들면, 분자 내에 하이드록시기를 2 개 갖는 유기 디올을 포함하는 (o) 성분과, 분자 내에 X_{ar} 로 나타내는 4 가의 유기기를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체를 포함하는 (c) 성분을 반응시킴으로써 얻어진다. 여기서, 상기 (o) 성분은, 하기 식 (EG) 로 나타내는 부분 구조를 분자 내에 갖는 유기 디올 (o) 를 포함한다.

[0177] [화학식 29]

[0178] 

(EG)

[0179] (n 은 5 이상의 정수이다. R 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0180] 또, 상기 폴리에스테르 (B) 가, 상기 식 (b2) 로 나타내는 반복 단위를 포함하는 경우, 추가로 상기 모노머 성분에 더하여, 분자 내에 이소시아네이트기를 2 개 함유하는 화합물을 포함하는 (i) 성분을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0181] (o) 성분, (c) 성분 및 필요에 따라 사용하는 (i) 성분은, 각각 1 종류여도 되고, 2 종류 이상이어도 된다.

[0182] 유기 디올 (o) 로는, 예를 들어, 상기 식 (b1) 로 나타내는 반복 단위에서 예시한 유기 디올을 들 수 있고, 「H-E-H」 (E 는, 식 (b1) 에 있어서의 E 와 동일한 의미이다.) 로 나타내는 디올 화합물을 들 수 있다.

[0183] 또한, 상기 식 (EG) 로 나타내는 부분 구조를 포함하지 않는 디올 (o') 를 사용하는 경우에는, 상기 폴리에스테르 (B) 를 얻기 위한 모노머 성분은, 상기 디올 (o') 를 포함한다.

[0184] (i) 성분으로는, 예를 들어, O=C=N-A_1-N=C=O (A_1 은, 식 (b2) 에 있어서의 A_1 과 동일하다.) 로 나타내는 디이소시아네이트 화합물을 들 수 있다.

[0185] (o) 성분, (c) 성분 및 필요에 따라 사용하는 (i) 성분의 반응은, 통상 유기 용매 중에서 실시한다. 그 때에 사용하는 유기 용매로는, 생성된 폴리에스테르 (B) 가 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸-ε-카프로락탐, 디메틸술폭시드, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸인산트리아미드, γ-부티로락톤, 이소프로필알코올, 메톡시메틸펜탄올, 디펜텐, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸셀솔브, 에틸셀솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜-tert-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노프로필에테르, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 디이소프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 디이소부틸렌, 아밀아세테이트, 부틸부티레이트, 부틸에테르, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥센, 프로필에테르, 디헥실에테르, 1,4-디옥산, n-헥산, n-펜탄, n-옥탄, 디에틸에테르, 시클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 디글라임 또는 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 폴리에스테르 (B) 를 용해시키지 않는 용매여도, 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 유기 용매 중의 수분은 중합 반응을 저해시키는 원인이 되므로, 유기 용매는 탈수 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0186] 본 발명에서 사용되는 (o) 성분과 (c) 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 (B) 의 합성 방법은, (o) 성분과 (c) 성분의 배합량을, 하이드록시기수와 테트라카르복실산 이무수물이 갖는 아믹산기 또는 그 유도체의 기의 합계 (이하, 기 (am) 라고도 한다.) 의 비율 (기 (am)/하이드록시기) 이, 바람직하게는 0.8 이상 1.2 이하, 보다 바람직하게는 0.9 이상 1.2 이하, 더욱 바람직하게는 0.9 이상 1.1 이하가 되도록 유기 용매 중에서 반응시킴으로써 얻어진다.

[0187] 또한, 상기 폴리에스테르 (B) 의 모노머 성분으로서, 상기 (i) 성분을 포함하는 경우는, (o) 성분과 (c) 성분과 (i) 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 (B) 의 합성 방법은, (o) 성분, (i) 성분 및 (c) 성분의 배합량을, 하이드록시기수와, 이소시아네이트기수 및 기 (am) 의 합계의 비율 ((이소시아네이트기+기 (am))/하이드록시기) 이, 바람직하게는 0.8 이상 1.2 이하, 보다 바람직하게는 0.9 이상 1.2 이하, 더욱 바람직하게는 0.9 이상 1.1 이하가 되도록 유기 용매 중에서 반응시킴으로써 얻어진다.

[0188] 또한, 2 종류 이상의 유기 디올을 사용하는 경우, 디이소시아네이트 화합물 또는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체와의 반응은, 2 종류 이상의 유기 디올을 혼합한 후에 실시해도 되고, 각각의 유기 디올과 디이소시아네이트 화합물 또는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체를 별개로 반응시켜도 된다. 또한, 유기 디올과 디이소시아네이트 화합물, 또는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체를 반응시킨 후에, 얻어진 말단 이소시아네이트 화합물 또는 아믹산 말단 혹은 그 유도체를 또 다른 유기 디올 화합물과 반응시키고, 또한 이것을 디이소시아네이트 화합물 또는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체와 반응시켜도 된다. 또한, 2 종류 이상의 디이소시아네이트 화합물 또는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체를 사용하는 경우도 동일하다. 이와 같이 하여, 원하는 폴리에스테르 (B) 를 제조할 수 있다.

[0189] (o) 성분과 (c) 성분 및 필요에 따라 사용하는 (i) 성분의 반응 온도는, 0 ~ 160 ℃ 로 하는 것이 바람직하고, 10 ~ 150 ℃ 로 하는 것이 보다 바람직하다. 반응 시간은, 반응 스케일, 채용되는 반응 조건에 따라 적절히 선택할 수 있다. 또, 필요에 따라, 제 3 급 아민류, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 주석, 아연, 티타늄, 코발트 등의 금속 또는 반금속 화합물 등의 촉매 존재하에 반응을 실시해도 된다. (o) 성분 및 (i) 성분의 총량의 농도는, 반응액 중에서 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기에는 고농도로 실시하고, 그 후, 유기 용매를 추가할 수도 있다.

[0190] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르 (B) 의 분자량은, 거기에서 얻어지는 액정 배향막의 강도, 막 형성시의 작업성 및 도막성을 고려한 경우, GPC (Gel Permeation Chromatography) 법으로 측정한 중량 평균 분자량으로 4,000 ~ 80,000 으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6,000 ~ 60,000 이다.

[0191] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르는, 25 ℃ 에 있어서의 점도가 10 ~ 5,000 mPa·s 가 보다 바람직하고, 100 ~ 3,000 mPa·s 가 보다 바람직하다. 또한, 상기 점도는, 폴리에스테르의 용액 중에서의 고형분 농도가 10 ~ 50 질량% 의 범위에 있어서의 바람직한 값이다.

[0192] 점도가 상기 범위 내이면, 본 발명의 효과를 바람직하게 얻는 관점에서 바람직하다. 상기 점도는, E 형 점도계 TVE-22H (토키 산업사 제조) 를 이용하고, 샘플량을 1.1 mL 로 하여, 콘 로터 TE-1 (1° 34', R24), 온도 25 ℃ 에서 측정한 값이다.

[0193] 본 발명의 중합체 조성물은, 중합체 (A) 이외 및 폴리에스테르 (B) 이외의 그 밖의 중합체를 함유해도 된다. 그 밖의 중합체의 구체예를 들면, 폴리에스테르 (B) 이외의 폴리에스테르, 폴리실록산, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리오르가노실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 중합체 등을 들 수 있다. 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, SMA1000, 2000, 3000 (Cray Valley 사 제조), GSM301 (기후 셀락사 제조) 등을 들 수 있고, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, 이소밤-600 (쿠라레 제조) 을 들 수 있고, 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로는, GANTREZ AN-139 (메틸비닐에테르 무수 말레산 수지, ISP 재팬사 제조) 를 들 수 있다.

[0194] 그 밖의 중합체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 밖의 중합체의 함유 비율은, 중합체 조성물 중에 포함되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여, 90 질량부 이하가 바람직하고, 10 ~ 90 질량부가 보다 바람직하고, 20 ~ 80 질량부가 더욱 바람직하다.

[0195] 본 발명에 관련된 중합체 조성물은, 상기 중합체 (A) 및 폴리에스테르 (B) 가 유기 용매 중에 용해 또는 분산된 액상의 조성물인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 중합체 조성물에 함유되는 유기 용매는, 중합체 성

분이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸락트아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, 테트라메틸우레아, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸술폭시드, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, N-(n-프로필)-2-피롤리돈, N-이소프로필-2-피롤리돈, N-(n-부틸)-2-피롤리돈, N-(tert-부틸)-2-피롤리돈, N-(n-펜틸)-2-피롤리돈, N-3-메톡시프로필-2-피롤리돈, N-(2-에톡시에틸)-2-피롤리돈, N-(4-메톡시부틸)-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 (이것들을 총칭하여 「양용매」라고도 한다) 을 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, 중합체 조성물에 포함되는 용매 전체의 20 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하며, 특히 바람직한 것은, 30 ~ 80 질량% 이다.

[0196] 본 발명에 사용되는 중합체 (A) 및 폴리에스테르 (B) 의 함유량의 합계는, 액정 배향제 중에 포함되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여, 1 ~ 100 질량부가 바람직하고, 10 ~ 100 질량부가 보다 바람직하고, 20 ~ 100 질량부가 특히 바람직하다.

[0197] 또한, 상기 중합체 (A) 및 폴리에스테르 (B) 의 함유량의 합계는, 액정 배향제 중에 포함되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여, 90 질량부 이하여도 되고, 80 질량부 이하여도 된다.

[0198] 또한, 중합체 조성물에 함유되는 유기 용매는, 상기 용매에 더하여 중합체 조성물을 도포할 때의 도포성이나 도막의 표면 평활성을 향상시키는 용매 (빈용매라고도 한다.) 를 병용한 혼합 용매의 사용이 바람직하다. 병용하는 빈용매의 구체예를 하기 (下記) 하지만, 이것들에 한정되지 않는다. 빈용매의 함유량은, 중합체 조성물에 포함되는 용매 전체의 1 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하며, 20 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하다. 빈용매의 종류 및 함유량은, 중합체 조성물의 도포 장치, 도포 조건, 도포 환경 등에 따라 적절히 선택된다.

[0199] 빈용매로는, 예를 들어, 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디이소부틸카르비놀 (2,6-디메틸-4-헵탄올), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 3-에톡시부틸아세테이트, 1-메틸펜틸아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 1-(2-부톡시에톡시)-2-프로판올, 2-(2-부톡시에톡시)-1-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 아세트산 n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산시클로헥실, 아세트산 4-메틸-2-펜틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 락트산 n-부틸, 락트산이소아밀, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디이소부틸케톤(2,6-디메틸-4-헵타논) 등을 들 수 있다.

[0200] 그 중에서도, 디이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 또는 디이소부틸케톤이 바람직하다.

[0201] 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-디메틸락트아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시 프로피온산에틸과 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시 프로피온산에틸과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시 프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N,N-디메틸락트아미드와 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N,N-디메틸락트아미드와 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤

리돈과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노에틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노메틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸락트아미드와 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 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 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-디메틸락트아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르와 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, γ-부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 아세트산4-메틸-2-펜틸과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 아세트산시클로헥실과 디아세톤알코올, N,N-디메틸프로피온아미드와 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N,N-디메틸프로피온아미드와 프로필렌글리콜디아세테이트, 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, 테트라메틸 우레아와 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N,N-디메틸프로피온아미드와 시클로헥사논과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N,N-디에틸포름아미드와 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N,N-디에틸포름아미드와 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N,N-디에틸포름아미드와 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로펜타논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0202] 본 발명의 중합체 조성물은, 중합체 성분 및 유기 용매 이외의 성분 (이하, 첨가제 성분이라고도 한다.) 을 추가로 함유해도 된다. 이러한 첨가제 성분으로는, 예를 들어, 가교성 화합물, 관능성 실란 화합물, 금속 킬레이트 화합물, 경화 촉진제, 계면 활성제, 산화 방지제, 증감제, 방부제, 수지막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 화합물 등을 들 수 있다.

[0203] 상기 가교성 화합물로는 예를 들면, 에폭시기, 이소시아네이트기, 옥세타닐기, 시클로카보네이트기, 블록이소시아네이트기, 하이드록시기 및 알콕시기에서 선택되는 적어도 1 종의 치환기를 갖는 가교성 화합물 (c-1), 그리고 중합성 불포화기를 갖는 가교성 화합물 (c-2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교성 화합물을 들 수 있다.

[0204] 상기 가교성 화합물을 함유함으로써, 액정의 구동 직후에 백라이트광이 액정 표시 소자에 조사됨으로써 발생하는, 소위 플리커 (깜박거림) 등의 발생이 저감된 액정 표시 소자를 얻을 수 있다는 효과도 얻어진다.

[0205] 상기 가교성 화합물 (c-1), (c-2) 의 바람직한 구체예로는, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0206] 에폭시기를 갖는 화합물 (c-1) 로서, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, 에피코트 828 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 에피코트 807 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 F 형 에폭시 수지, YX-8000 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, YX6954BH30 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의

비페닐 골격 함유 에폭시 수지, EPPN-201 (일본 화약사 제조) 등의 페놀 노볼락형 에폭시 수지, EOCN-102S (일본 화약사 제조) 등의 (o, m, p-)크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 테트라키스(글리시딜옥시메틸)메탄, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-페닐렌디아민, N,N,N',N'-테트라글리시딜-2,2'-디메틸-4.4'-디아미노비페닐, 2,2-비스[4-(N,N-디글리시딜-4-아미노페녹시)페닐]프로판, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 제 3 급 질소 원자가 방향족 탄소 원자와 결합하는 화합물 ; N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,2-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,3-디아미노시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-1,4-디아미노시클로헥산, 비스(N,N-디글리시딜-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-2-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(N,N-디글리시딜-3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,4-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 1,3,5-트리스(N,N-디글리시딜아미노메틸)벤젠 등의 제 3 급 질소 원자가 지방족 탄소 원자와 결합하는 화합물, TEPIC (닛산 화학사 제조) 등의 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트 화합물, 일본 공개특허공보 평10-338880호의 단락 [0037] 에 기재된 화합물이나, WO2017/170483호에 기재된 화합물 등 ;

[0207] 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서, 상기한 디이소시아네이트 화합물 등 ;

[0208] 옥세타닐기를 갖는 화합물 (c-1) 로서, 1,4-비스{[(3-에틸-3-옥세타닐)메톡시]메틸}벤젠 (아론 옥세탄 OXT-121 (XDO)), 디[2-(3-옥세타닐)부틸]에테르 (아론 옥세탄 OXT-221 (DOX)), 1,4-비스[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]벤젠 (HQOX), 1,3-비스[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]벤젠 (RSOX), 1,2-비스[(3-에틸옥세탄-3-일)메톡시]벤젠 (CTOX), WO2011/132751호 공보의 단락 [0170] ~ [0175] 에 기재된 2 개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물 등 ;

[0209] 시클로카보네이트기를 갖는 화합물 (c-1) 로서, N,N,N',N'-테트라키스[(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸]-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-비스[(2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸]-1,3-페닐렌디아민이나, WO2011/155577호에 기재된 화합물 등 ;

[0210] 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서, 코로네이트 AP 스테이블 M, 코로네이트 2503, 2515, 2507, 2513, 2555, 밀리오네이트 MS-50 (이상, 토소사 제조), 타케네이트 B-830, B-815N, B-820NSU, B-842N, B-846N, B-870N, B-874N, B-882N (이상, 미츠이 화학사 제조), 일본 공개특허공보 2014-224978호의 단락 [0046] ~ [0047] 에 기재된 2 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물, WO2015/141598호의 단락 [0119] ~ [0120] 에 기재된 3 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물 등 ;

[0211] 하이드록시기 및/또는 알콕시기를 갖는 화합물 (c-1) 로서, N,N,N',N'-테트라키스(2-하이드록시에틸)아디포아미드, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 국제 공개 2015/072554호나, 일본 공개특허공보 2016-118753호의 단락 [0058] 에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2016-200798호에 기재된 화합물 등 ;

[0212] 중합성 불포화기를 갖는 가교성 화합물 (c-2) 로서, 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트 (1,2-, 1,3- 체 혼합물), 글리세린트리스(메트)아크릴레이트, 글리세롤 1,3-디글리세롤레이트디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트톨트리(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트 등.

[0213] 상기 가교성 화합물 (c-1), (c-2) 는, 그 중에서도, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실릴렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, 타케네이트 B-830, B-815N, B-820NSU, B-842N, B-846N, B-870N, B-874N, B-882N, 1,3,5-트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트, 이소시아누르산트리글리시딜, 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-헥사플루오로프로판이 바람직하다.

[0214] 상기는 가교성 화합물의 일례이며, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 본 발명의 중합체 조성물에 사용하는 가교성 화합물은, 1 종류여도 되고, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0215] 본 발명의 중합체 조성물에 있어서의, 가교성 화합물의 함유량은, 모든 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 150 질량부, 또는 0.1 ~ 100 질량부, 또는 1 ~ 50 질량부이다.

[0216] 상기 수지막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 화합물로는, 3-피콜릴아민 등의 질소 원자 함유 방향족 복소 고리를 갖는 모노아민을 들 수 있다. 질소 함유 방향족 복소 고리를 갖는 모노아민을 사용하는 경우에는, 중합체 조성물에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0217] 관능성 실란 화합물의 바람직한 구체예로는, 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 등을 들 수 있다. 관능성 실란 화합물을 사용하는 경우, 그 사용량은, 중합체 조성물에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0218] 중합체 조성물에 있어서의 고형분 농도 (중합체 조성물의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 중합체 조성물의 전체 질량에서 차지하는 비율) 는, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절히 선택되지만, 바람직하게는 1 ~ 10 질량% 의 범위이다. 즉, 중합체 조성물은, 후술하는 바와 같이 기판 표면에 도포되고, 바람직하게는 가열됨으로써 수지막이 형성된다.

[0219] 특히 바람직한 고형분 농도의 범위는, 기판에 중합체 조성물을 도포할 때에 사용하는 방법에 따라 상이하다. 예를 들어 스핀 코트법을 사용하는 경우에는, 고형분 농도가 1.5 ~ 4.5 질량% 의 범위인 것이 특히 바람직하다. 인쇄법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 3 ~ 9 질량% 의 범위로 하고, 그것에 의해 용액 점도를 12 ~ 50 mPa·s 의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다. 잉크젯법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 1 ~ 5 질량% 의 범위로 하고, 그것에 의해 용액 점도를 3 ~ 15 mPa·s 의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다. 중합체 조성물을 조제할 때의 온도는, 바람직하게는 10 ~ 50 ℃ 이고, 보다 바람직하게는 20 ~ 30 ℃ 이다.

[0220] <용도 및 수지막>

[0221] 상기에 설명한 중합체 조성물은, 예를 들어 기판 상에 도포하고, 바람직하게는 가열 처리에 의해 용매 성분을 휘발시킴으로써 수지막을 형성할 수 있다. 본 발명에 관련된 중합체 조성물 및 수지막은, 다양한 기술 용도에 유효하게 적용할 수 있고, 예를 들면 액정 배향제, 전자 회로 재료, 반도체 재료, 전기 절연 재료, 전선 피복 재료, 조명 용도, 성형 재료 등의 각종 용도에 적용할 수 있다. 구체적으로는, 표시 소자, 반도체 소자, 모터 등의 액추에이터, 압전 센서나 초전 센서 등의 각종 센서류 등이 구비하는 여러 가지 수지막에 적용할 수 있으며, 액정 배향막 (위상차 필름용의 액정 배향막, 주사 안테나나 액정 어레이 안테나용의 액정 배향막 또는 투과 산란형의 액정 조광 소자용의 액정 배향막), 보호막 (예 : 컬러 필터용의 보호막), 스페이서막, 층간 절연막, 반사 방지막, 배선 피복막, 대전 방지 필름, 전동기 절연막 (플렉시블 디스플레이의 게이트 절연막) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명에 관련된 중합체 조성물은, 액정 배향제로서 바람직하게 적용할 수 있다.

[0222] <액정 배향제>

[0223] 본 발명에 관련된 액정 배향제는, 본 발명에 관련된 중합체 조성물로 이루어진다. 즉, 본 발명에 관련된 액정 배향제는, 중합체 조성물과 동일하게, 상기 중합체 (A) 및 폴리에스테르 (B) 를 함유한다. 또한, 그 밖의 중합체, 유기 용매 및 첨가제 성분 중 적어도 어느 것을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중합체 (A), 폴리에스테르 (B), 그 밖의 중합체, 유기 용매 및 첨가제 성분의 구체예, 배합 비율, 고형분 농도 등의 상세에 대해서는, 상기 중합체 조성물의 설명을 적용할 수 있다.

[0224] [액정 배향막 및 액정 표시 소자]

[0225] 상기 중합체 조성물 또는 상기 액정 배향제를 이용함으로써, 수지막으로서 액정 배향막을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 관련된 액정 표시 소자는, 상기 중합체 조성물 또는 상기 액정 배향제를 이용하여 형성한 액정 배향막을 구비한다. 본 발명에 관련된 액정 표시 소자의 동작 모드는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 TN 형, STN (Super Twisted Nematic) 형, 수직 배향형 (VA-MVA 형, VA-PVA 형 등을 포함한다.), 면내 스위칭형

(IPS 형), FFS 형, 광학 보상 벤드형 (OCB 형) 등 다양한 동작 모드에 적용할 수 있다.

[0226] 본 발명의 액정 표시 소자는, 예를 들어 이하의 공정 (1) ~ (4) 를 포함하는 방법, 공정 (1) ~ (2) 및 (4) 를 포함하는 방법, 공정 (1) ~ (3), (4-2) 및 (4-4) 를 포함하는 방법, 또는 공정 (1) ~ (3), (4-3) 및 (4-4) 를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0227] <공정 (1) : 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정>

[0228] 공정 (1) 은, 본 발명의 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정이다. 공정 (1) 의 구체예는 이하와 같다.

[0229] 패터닝된 투명 도전막이 형성되어 있는 기판의 일면에, 본 발명의 액정 배향제를, 예를 들어 롤 코터법, 스핀 코트법, 인쇄법, 잉크젯법 등의 적절한 도포 방법에 의해 도포한다. 여기서 기판으로는, 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기판, 질화규소 기판과 함께, 아크릴 기판이나 폴리카보네이트 기판 등의 플라스틱 기판 등을 사용할 수도 있다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편측의 기판에만이라면, 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것이어도 사용할 수 있으며, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다. 또, IPS 형 또는 FFS 형의 액정 표시 소자를 제조하는 경우에는, 빗살형으로 패터닝된 투명 도전막 또는 금속막으로 이루어지는 전극이 형성되어 있는 기판과, 전극이 형성되어 있지 않은 대향 기판을 사용한다.

[0230] 액정 배향제를 기판에 도포하고, 성막하는 방법으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯법, 또는 스프레이법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 잉크젯법에 의한 도포, 성막법을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0231] <공정 (2) : 도포한 액정 배향제를 소성하는 공정>

[0232] 공정 (2) 는, 기판 상에 도포한 액정 배향제를 소성하여, 막을 형성하는 공정이다. 공정 (2) 의 구체예는 이하와 같다.

[0233] 공정 (1) 에 있어서 액정 배향제를 기판 상에 도포한 후에는, 핫 플레이트, 열 순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해, 용매를 증발시키거나, 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르의 열 이미드화를 실시하거나 할 수 있다. 본 발명의 액정 배향제를 도포한 후의 건조, 소성 공정은, 임의의 온도와 시간을 선택할 수 있으며, 복수 회 실시해도 된다. 액정 배향제의 용매를 저감하는 온도로는, 예를 들면 40 ~ 180 ℃ 에서 실시할 수 있다. 프로세스를 단축시키는 관점에서, 40 ~ 150 ℃ 에서 실시해도 된다. 소성 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 1 ~ 10 분 또는, 1 ~ 5 분을 들 수 있다. 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르의 열 이미드화를 실시하는 경우에는, 상기 공정 후, 예를 들어 150 ~ 300 ℃, 또는 150 ~ 250 ℃ 의 온도 범위에서 소성하는 공정을 추가해도 된다. 소성 시간으로는 특별히 한정되지 않지만, 5 ~ 40 분, 또는, 5 ~ 30 분의 소성 시간을 들 수 있다.

[0234] 소성 후의 막상물의 막두께는, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 5 ~ 300 ㎚ 가 바람직하고, 10 ~ 200 ㎚ 가 보다 바람직하다.

[0235] <공정 (3) : 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정>

[0236] 공정 (3) 은, 경우에 따라 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정이다. 즉, IPS 방식 또는 FFS 방식 등의 수평 배향형의 액정 표시 소자에서는 그 도막에 대하여 배향능 부여 처리를 실시한다. 한편, VA 방식 또는 PSA 모드 등의 수직 배향형의 액정 표시 소자에서는, 형성한 도막을 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수 있지만, 그 도막에 대하여 배향능 부여 처리를 실시해도 된다. 액정 배향막의 배향 처리 방법으로는, 러빙 처리법, 광 배향 처리법을 들 수 있다. 광 배향 처리법으로는, 상기 막상물의 표면에, 일정 방향으로 편향된 방사선을 조사하고, 경우에 따라, 가열 처리를 실시하여, 액정 배향성 (액정 배향능이라고도 한다) 을 부여하는 방법을 들 수 있다. 방사선으로는, 100 ~ 800 ㎚ 의 파장을 갖는 자외선 또는 가시광선을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 100 ~ 400 ㎚, 보다 바람직하게는 200 ~ 400 ㎚ 의 파장을 갖는 자외선이다.

[0237] 상기 방사선의 조사량은 1 ~ 10,000 mJ/cm^2 가 바람직하고, 100 ~ 5,000 mJ/cm^2 가 보다 바람직하다. 또, 방사선을 조사하는 경우, 액정 배향성을 개선하기 위해, 상기 막상물을 갖는 기판을, 50 ~ 250 ℃ 에서 가열하면서 조사해도 된다. 이와 같이 하여 제작한 상기 액정 배향막은, 액정 분자를 일정한 방향으로 안정적으로 배향시킬 수 있다.

[0238] 또한, 상기의 방법으로, 편광된 방사선을 조사한 액정 배향막에, 물이나 용매를 사용하여, 접촉 처리하거나, 방사선을 조사한 액정 배향막을 가열 처리할 수도 있다.

[0239] 상기 접촉 처리에 사용하는 용매로는, 방사선의 조사에 의해 막상물로부터 생성된 분해물을 용해시키는 용매이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체예로는, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올아세테이트, 부틸셀로솔브, 락트산에틸, 락트산메틸, 디아세톤알코올, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산시클로헥실 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 범용성이나 용매의 안전성의 점에서, 물, 2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올 또는 락트산에틸이 바람직하고, 물, 1-메톡시-2-프로판올 또는 락트산에틸이 보다 바람직하다. 용매는, 1 종류여도 되고, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0240] 상기 방사선을 조사한 도막에 대한 가열 처리의 온도는, 50 ~ 300 ℃ 가 보다 바람직하고, 120 ~ 250 ℃ 가 더욱 바람직하다. 가열 처리의 시간으로는, 각각 1 ~ 30 분으로 하는 것이 바람직하다.

[0241] <공정 (4) : 액정 셀을 제조하는 공정>

[0242] 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2 장 준비하고, 대향 배치한 2 장의 기판 사이에 액정을 배치한다. 구체적으로는 이하의 2 가지 방법을 들 수 있다.

[0243] 제 1 방법은, 먼저, 각각의 액정 배향막이 대향하도록 간극 (셀 갭) 을 개재하여 2 장의 기판을 대향 배치한다. 이어서, 2 장의 기판의 주변부를 시일제를 사용하여 첩합하고, 기판 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정 조성물을 주입 충전하여 막면에 접촉시킨 후, 주입 구멍을 봉지한다.

[0244] 상기 액정 조성물로는, 특별히 제한은 없고, 적어도 1 종의 액정 화합물 (액정 분자) 을 포함하는 조성물로서, 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.

[0245] 상기 액정 조성물은, 불소 원자, 하이드록시기, 아미노기, 불소 원자 함유기 (예 : 트리플루오로메틸기), 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 이소티오시아네이트기, 복소 고리, 시클로알칸, 시클로알켄, 스테로이드 골격, 벤젠 고리, 또는 나프탈렌 고리를 갖는 액정 화합물을 포함해도 되고, 분자 내에 액정성을 발현하는 강직한 부위 (메소겐 골격) 를 2 개 이상 갖는 화합물 (예를 들어, 강직한 2 개의 비페닐 구조, 또는 터페닐 구조가 알킬기로 연결된 바이메소겐 화합물 등) 을 포함해도 된다. 액정 조성물은, 네마틱상을 나타내는 액정 조성물, 스멕틱상을 나타내는 액정 조성물, 또는 콜레스테릭상을 나타내는 액정 조성물이어도 된다.

[0246] 또, 상기 액정 조성물은, 액정 배향성을 향상시키는 관점에서, 첨가물을 추가로 첨가해도 된다. 이러한 첨가물은, 중합성기 (메트(아)크릴로일기 등) 를 갖는 화합물 등의 광 중합성 모노머 ; 광학 활성인 화합물 (예 : 머크 (주) 사 제조의 S-811 등) ; 산화 방지제 ; 자외선 흡수제 ; 색소 ; 소포제 ; 중합 개시제 ; 또는 중합 금지제 등을 들 수 있다.

[0247] 포지티브형 액정으로는, 머크사 제조의 ZLI-2293, ZLI-4792, MLC-2003, MLC-2041, MLC-3019 또는 MLC-7081 등을 들 수 있다.

[0248] 네거티브형 액정으로는, 예를 들어 머크사 제조의 MLC-6608, MLC-6609, MLC-6610, MLC-6882, MLC-6886, MLC-7026, MLC-7026-000, MLC-7026-100, 또는 MLC-7029 등을 들 수 있다.

[0249] 또, PSA 모드에서는, 중합성기를 갖는 화합물을 함유하는 액정으로서, 머크사 제조의 MLC-3023 을 들 수 있다.

[0250] 또, 제 2 방법은, ODF (One Drop Fill) 방식이라고 불리는 수법이다. 액정 배향막을 형성한 2 장의 기판 중 일방의 기판 상의 소정 장소에, 예를 들어 자외광 경화성의 시일제를 도포하고, 추가로 액정 배향막면 상의 소정의 여러 지점에 액정 조성물을 적하한다. 그 후, 액정 배향막이 대향하도록 타방의 기판을 첩합하여 액정 조성물을 기판의 전체면에 눌러 퍼지게 하여 막면에 접촉시킨다. 이어서, 기판의 전체면에 자외광을 조사하여 시일제를 경화시킨다. 어느 방법에 의한 경우에도, 추가로, 사용한 액정 조성물이 등방상을 취하는 온도까지 가열한 후, 실온까지 서랭시킴으로써, 액정 충전시의 유동 배향을 제거하는 것이 바람직하다.

[0251] 또, 도막에 대하여 러빙 배향 처리를 실시한 경우에는, 2 장의 기판은, 각 도막에 있어서의 러빙 방향이 서로 소정의 각도, 예를 들어 직교 또는 역평행이 되도록 대향 배치된다.

[0252] 시일제로는, 예를 들어 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수

있다. 액정으로는, 네마틱 액정 및 스멕틱 액정을 들 수 있고, 그 중에서도 네마틱 액정이 바람직하다.

[0253] 본 발명의 액정 배향제는, 전극을 구비한 1 쌍의 기판의 사이에 액정층을 갖고 이루어지고, 1 쌍의 기판의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성 화합물을 포함하는 액정 조성물을 배치하고, 전극 간에 전압을 인가하면서, 활성 에너지선의 조사 및 가열 중 적어도 일방에 의해, 중합성 화합물을 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자 (PSA 형 액정 표시 소자) 에도 바람직하게 사용된다.

[0254] 또, 본 발명의 액정 배향제는, 전극을 구비한 1 쌍의 기판의 사이에 액정층을 갖고 이루어지고, 상기 1 쌍의 기판의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성기를 포함하는 액정 배향막을 배치하고, 전극 간에 전압을 인가하는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자 (SC-PVA 모드형의 액정 표시 소자) 에도 바람직하게 사용된다.

[0255] <공정 (4-2) : PSA 형 액정 표시 소자의 경우>

[0256] 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 주입 또는 적하하는 점 이외에는 상기 (4) 와 동일하게 한다. 중합성 화합물로는, 예를 들어 아크릴레이트기나 메타크릴레이트기 등의 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 이상 갖는 중합성 화합물을 들 수 있다.

[0257] <공정 (4-3) : SC-PVA 모드형의 액정 표시 소자의 경우>

[0258] 상기 (4) 와 동일하게 한 후, 후술하는 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 액정 표시 소자를 제조하는 방법을 채용해도 된다. 이 방법에 의하면, 상기 PSA 형 액정 표시 소자를 제조하는 경우와 동일하게, 적은 광 조사량으로 응답 속도가 우수한 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 중합성기를 갖는 화합물은, 상기 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 이상 갖는 화합물이어도 되고, 그 함유량은, 모든 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다. 또, 상기 중합성기는 액정 배향제에 사용하는 중합체가 가지고 있어도 되며, 이와 같은 중합체로는, 예를 들어 상기 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민을 함유하는 디아민 성분을 반응에 사용하여 얻어지는 중합체를 들 수 있다.

[0259] <공정 (4-4) : 자외선을 조사하는 공정>

[0260] 상기 (4-2) 또는 (4-3) 에서 얻어진 1 쌍의 기판이 갖는 도전막 사이에 전압을 인가한 상태에서 액정 셀에 광조사한다. 여기서 인가하는 전압은, 예를 들어 5 ~ 50 V 의 직류 또는 교류로 할 수 있다. 또, 조사하는 광으로는, 예를 들어, 150 ~ 800 nm 의 파장의 광을 포함하는 자외선 및 가시광선을 사용할 수 있지만, 300 ~ 400 nm 의 파장의 광을 포함하는 자외선이 바람직하다. 조사광의 광원으로는, 예를 들어, 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 중수소 램프, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 크세논 램프, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다. 광의 조사량으로는, 바람직하게는 1,000 ~ 200,000 J/㎡ 이고, 보다 바람직하게는 1,000 ~ 100,000 J/㎡ 이다.

[0261] 그리고, 필요에 따라 액정 셀의 외측 표면에 편광판을 첩합함으로써 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 액정 셀의 외표면에 첩합되는 편광판으로는, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 「H 막」이라고 칭해지는 편광 필름을 아세트산셀룰로오스 보호막 사이에 둔 편광판 또는 H 막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

[0262] 본 발명의 액정 표시 소자는, 다양한 장치에 유효하게 적용할 수 있으며, 예를 들어, 시계, 휴대형 게임, 워드프로세서, 노트북 컴퓨터, 카 내비게이션 시스템, 캠코더, PDA, 디지털 카메라, 휴대 전화, 스마트폰, 각종 모니터, 액정 텔레비전, 인포메이션 디스플레이 등의 각종 표시 장치에 사용할 수 있다.

[0263] 실시예

[0264] 이하에, 본 발명에 대하여 실시예 등을 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화합물, 용매의 약호는, 이하와 같다.

[0265] (유기 용매)

[0266] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0267] GBL : γ-부티로락톤

[0268] BCS : 에틸렌글리콜모노부틸에테르

[0269] (디아민)

[0270] DA-1 ~ DA-3 : 각각, 하기 식 (DA-1) ~ (DA-3) 으로 나타내는 화합물

[0271] (테트라카르복실산 이무수물)

[0272] CA-1 ~ CA-2 : 각각, 하기 식 (CA-1) ~ (CA-2) 로 나타내는 화합물

[0273] (디이소시아네이트)

[0274] DI-1 : 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트

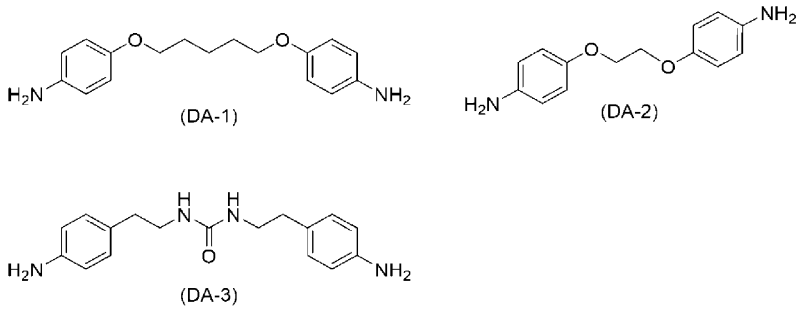
[0275] (디올)

[0276] EG-1 : Polyethylene Glycol 600 (도쿄 화성 공업사 제조)

[0277] (첨가제)

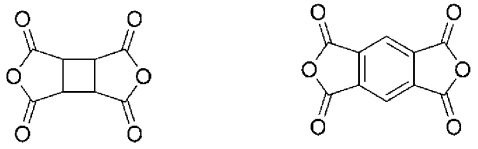
[0278] AD-1 : 하기 식 (AD-1) 로 나타내는 화합물

[0279] [화학식 30]



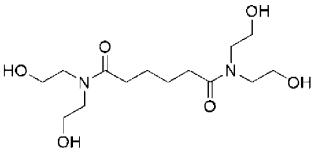
[0280]

[0281] [화학식 31]



[0282]

[0283] [화학식 32]



[0284]

[0285] <점도>

[0286] 합성예에 있어서, 중합체 용액의 점도는, E 형 점도계 TVE-22H (토키 산업사 제조) 를 사용하여, 샘플량 1.1 mL, 콘 로터 TE-1 (1° 34', R24), 온도 25 ℃ 에서 측정하였다.

[0287] [중합체의 합성]

[0288] (합성예 1)

[0289] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, DA-1 (4.81 g, 16.8 mmol), DA-3 (1.25 g, 4.20 mmol), NMP (27.3 g) 및 GBL (27.3 g) 을 칭량하여 넣고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이

디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, CA-1 (3.83 g, 19.5 mmol), NMP (17.2 g) 및 GBL (17.2 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하에서 2 시간 교반함으로써, 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 얻었다 (점도 : 108 mPa·s).

[0290] (합성예 2)

[0291] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, DA-1 (3.15 g, 11.0 mmol), DA-2 (2.69 g, 11.0 mmol), NMP (26.3 g) 및 GBL (26.3 g) 을 칭량하여 넣고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, CA-1 (4.01 g, 20.5 mmol), NMP (18.1 g) 및 GBL (18.1 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하에서 2 시간 교반함으로써, 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 을 얻었다 (점도 : 119 mPa·s).

[0292] (합성예 3)

[0293] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, EG-1 (15.0 g, 25.0 mmol), NMP (11.3 g) 및 GBL (11.3 g) 을 칭량하여 넣고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서 CA-2 (4.09 g, 18.8 mmol), NMP (3.07 g) 및 GBL (3.07 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 20 시간 교반하였다. 그 후, DI-1 (1.38 g, 5.50 mmol), NMP (1.03 g) 및 GBL (1.03 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 23 ℃ 에서 6 시간 교반함으로써, 폴리머의 용액을 얻었다 (점도 : 423 mPa·s).

[0294] 교반자가 들어간 30 mL 삼각 플라스크에, 상기에서 얻어진 폴리머의 용액 (5.0 g) 을 분리 채취하고, NMP (7.5 g) 및 GBL (7.5 g) 을 첨가하여, 실온에서 2 시간 교반함으로써, 폴리머의 희석 용액 (중합체-1) 을 얻었다.

[0295] (합성예 4)

[0296] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, EG-1 (15.0 g, 25.0 mmol), NMP (11.3 g) 및 GBL (11.3 g) 을 칭량하여 넣고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, CA-2 (2.73 g, 12.5 mmol), NMP (2.04 g) 및 GBL (2.04 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 20 시간 교반하였다. 그 후, DI-1 (2.94 g, 11.8 mmol), NMP (1.03 g) 및 GBL (1.03 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 23 ℃ 에서 6 시간 교반함으로써, 폴리머의 용액을 얻었다 (점도 : 520 mPa·s).

[0297] 교반자가 들어간 30 mL 삼각 플라스크에, 상기에서 얻어진 폴리머의 용액 (5.0 g) 을 분리 채취하고, NMP (7.5 g) 및 GBL (7.5 g) 을 첨가하여, 실온에서 2 시간 교반함으로써, 폴리머의 희석 용액 (중합체-2) 을 얻었다.

[0298] (합성예 5)

[0299] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, EG-1 (15.0 g, 25.0 mmol), NMP (11.3 g) 및 GBL (11.3 g) 을 칭량하여 넣고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, CA-2 (1.64 g, 7.50 mmol), NMP (1.23 g) 및 GBL (1.23 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 20 시간 교반하였다. 그 후, DI-1 (4.19 g, 16.8 mmol), NMP (3.14 g) 및 GBL (3.14 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 23 ℃ 에서 6 시간 교반함으로써, 폴리머의 용액을 얻었다 (점도 : 367 mPa·s).

[0300] 교반자가 들어간 30 mL 삼각 플라스크에, 상기에서 얻어진 폴리머의 용액 (5.0 g) 을 분리 채취하고, NMP (7.5 g) 및 GBL (7.5 g) 을 첨가하여, 실온에서 2 시간 교반함으로써, 폴리머의 희석 용액 (중합체-3) 을 얻었다.

[0301] (합성예 6)

[0302] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, EG-1 (15.0 g, 25.0 mmol), NMP (11.3 g) 및 GBL (11.3 g) 을 칭량하여 넣고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, CA-2 (0.82 g, 3.75 mmol), NMP (0.61 g) 및 GBL (0.61 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 20 시간 교반하였다. 그 후, DI-1 (5.13 g, 20.5 mmol), NMP (3.85 g) 및 GBL (3.85 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 23 ℃ 에서 6 시간 교반함으로써, 폴리머의 용액을 얻었다 (점도 : 1120 mPa·s).

[0303] 교반자가 들어간 30 mL 삼각 플라스크에, 상기에서 얻어진 폴리머의 용액 (5.0 g) 을 분리 채취하고, NMP (7.5 g) 및 GBL (7.5 g) 을 첨가하여, 실온에서 2 시간 교반함으로써, 폴리머의 희석 용액 (중합체-4) 을 얻었다.

[0304] (합성예 7)

[0305] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 100 mL 의 가지형 플라스크에, EG-1 (15.0 g, 25.0 mmol), NMP (11.3 g) 및 GBL (11.3 g) 을 칭량하여 넣고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭하에서 교반하면서, CA-2 (5.34 g, 24.5 mmol), NMP (4.00 g) 및 GBL (4.00 g) 을 첨가하여, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 20 시간 교반함으로써, 폴리머의 용액을 얻었다 (점도 : 375 mPa·s).

[0306] 교반자가 들어간 30 mL 삼각 플라스크에, 상기에서 얻어진 폴리머의 용액 (5.0 g) 을 분리 채취하고, NMP (7.5 g) 및 GBL (7.5 g) 을 첨가하여, 실온에서 2 시간 교반함으로써, 폴리머의 희석 용액 (중합체-5) 을 얻었다.

[0307] 상기 합성예에서 얻어진 중합체 용액의 사양을 표 1 에 나타낸다. 표 1 에 있어서, 용매 조성의 괄호 내의 수치는, 각 용액 중의 용매의 합계 100 질량부에 대한, 각 용매의 양 (질량부) 을 나타낸다.

표 1

[0308]

	중합체 용액	테트라카르복실산 성분	디이소시아네이트 성분	디올 성분	디아민 성분		용매 조성
합성예 1	PAA-1	CA-1 19.5mmol	-	-	DA-1 16.8mmol	DA-3 4.20mmol	NMP(50),GBL(50)
합성예 2	PAA-2	CA-1 20.5mmol	-	-	DA-1 11.0mmol	DA-2 11.0mmol	NMP(50),GBL(50)
합성예 3	중합체-1	CA-2 18.8mmol	DI-1 5.50mmol	EG-1 25.0mmol	-		NMP(50),GBL(50)
합성예 4	중합체-2	CA-2 12.5mmol	DI-1 11.8mmol	EG-1 25.0mmol	-		NMP(50),GBL(50)
합성예 5	중합체-3	CA-2 7.50mmol	DI-1 16.8mmol	EG-1 25.0mmol	-		NMP(50),GBL(50)
합성예 6	중합체-4	CA-2 3.75mmol	DI-1 20.5mmol	EG-1 25.0mmol	-		NMP(50),GBL(50)
합성예 7	중합체-5	CA-2 24.5mmol	-	EG-1 25.0mmol	-		NMP(50),GBL(50)

[0309] [액정 배향제의 조제]

[0310] (실시예 1)

[0311] 교반자가 들어간 50 mL 삼각 플라스크에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) (6.00 g) 및 합성예 3 에서 얻어진 폴리머의 희석 용액 (중합체-1) (0.48 g) 을 칭량하여 넣고, NMP (1.31 g), GBL (3.91 g), BCS (4.00 g), 및 AD-1 을 10 질량% 포함하는 NMP 용액 (첨가제 용액) (0.30 g) 을 첨가하여, 실온에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향제 (1) 을 얻었다.

[0312] (실시예 2 ~ 10, 비교예 1 ~ 2)

[0313] 사용하는 폴리머 용액 및 용매의 종류 및 양을 하기 표 2 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 실시함으로써, 액정 배향제 (2) ~ (12) 를 얻었다.

표 2

[0314]

	액정 배향제	폴리머 용액		NMP	GBL	BCS	첨가제 용액
실시예 1	(1)	PAA-1 6.00 g	중합체-1 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 2	(2)	PAA-1 6.00 g	중합체-2 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 3	(3)	PAA-1 6.00 g	중합체-3 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 4	(4)	PAA-1 6.00 g	중합체-4 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 5	(5)	PAA-1 6.00 g	중합체-5 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 6	(6)	PAA-2 6.00 g	중합체-1 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 7	(7)	PAA-2 6.00 g	중합체-2 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 8	(8)	PAA-2 6.00 g	중합체-3 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 9	(9)	PAA-2 6.00 g	중합체-4 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
실시예 10	(10)	PAA-2 6.00 g	중합체-5 0.48 g	1.31 g	3.91 g	4.00 g	0.30 g
비교예 1	(11)	PAA-1 6.00 g	-	1.53 g	4.17 g	4.00 g	0.30 g
비교예 2	(12)	PAA-2 6.00 g	-	1.53 g	4.17 g	4.00 g	0.30 g

[0315] [FFS 구동 액정 셀의 제조]

[0316] 프린지 필드 스위칭 (Fringe Field Switching : FFS) 모드 액정 표시 소자의 구성을 구비한 액정 셀을 제조하였다.

[0317] 먼저, 전극이 형성된 기판을 준비하였다. 기판은, 30 ㎜ × 35 ㎜ 의 크기이고, 두께가 0.7 ㎜ 인 유리 기판을 사용하였다. 기판 상에는 제 1 층째로서 대향 전극을 구성하는, 솔리드상의 패턴을 구비한 ITO 전극이 형성되고, 제 1 층째의 대향 전극 위에는 제 2 층째로서 CVD (화학 증착) 법에 의해 성막된 SiN (질화규소) 막이 형성되어 있었다. 제 2 층째의 SiN 막은, 층간 절연막으로서 기능하는 막두께는 300 ㎚ 인 것을 사용하였다. 제 2 층째의 SiN 막 위에는, 제 3 층째로서 ITO 막을 패터닝하여 형성된 빗살상의 화소 전극이 배치되고, 제 1 화소 및 제 2 화소의 2 개의 화소가 형성되어 있고, 각 화소의 사이즈는, 세로 10 ㎜ 이고 가로 약 5 ㎜ 였다. 이 때, 제 1 층째의 대향 전극과 제 3 층째의 화소 전극은, 제 2 층째의 SiN 막의 작용에 의해 전기적으로 절연되어 있었다.

[0318] 제 3 층째의 화소 전극은, 중앙 부분이 내각 160° 로 굴곡된 폭 3 ㎛ 의 전극 요소가 6 ㎛ 의 간격을 두고 평행이 되도록 복수 배열된 빗살 형상을 갖고 있고, 1 개의 화소는, 복수의 전극 요소의 굴곡부를 연결하는 선을 경계로 각각 제 1 영역과 제 2 영역을 갖고 있었다.

[0319] 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 연결하는 방향을 기준으로 한 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 의해 유기되는 액정의, 기판면 내에서의 회전 동작 (인플레인 · 스위칭) 의 방향이 서로 역방향이 되도록 구성되어 있었다.

[0320] 다음으로, 상기에서 얻어진 액정 배향제를 각각 구멍직경 1.0 ㎛ 의 필터로 여과한 후, 상기에서 준비한 전극이 형성된 기판 (제 1 유리 기판) 의 표면, 및 이면에 ITO 막이 성막되어 있는 높이 4 ㎛ 의 기둥상 스페이서를 갖는 유리 기판 (제 2 유리 기판) 의 표면에 스핀 코팅법으로 도포하였다. 이어서, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시킨 후, 230 ℃ 의 열풍 순환식 오븐에서 20 분간 소성을 실시하여, 두께 100 ㎚ 의 폴리이미드막을 얻었다. 이 폴리이미드막을 레이온천 (요시카와 화공 제조, YA-20R) 으로 러빙 처리 (롤러 직경 : 120 ㎜, 롤러 회전수 : 500 rpm, 이동 속도 : 30 ㎜/sec, 압입 길이 : 0.3 ㎜, 러빙 방향 : 제 3 층째의 화소 전극의 상기 복수의 전극 요소의 굴곡부를 연결하는 방향에 대하여 180° 의 방향) 한 후, 순수 중에서 1 분간 초음파 조사를 하여 세정을 실시하고, 에어 블로로 물방울을 제거하였다. 그 후, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 15 분간 건조하여, 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 이들 2 장의 액정 배향막이 형성된 기판을 1 세트로 하여, 기판 상에 액정 주입구를 남긴 형태로 시일제 (미츠이 화학사 제조 XN-1500T) 를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을, 액정 배향막면이 마주보고, 러빙 방향이 역평행이 되도록 하여 붙였다. 그 후, 150 ℃ 에서 60 분간의 가열 처리를 실시하여, 시일제를 경화시켜, 셀 갭이 4 ㎛ 인 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 네거티브형 액정 MLC-7026-100 (머크사 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여, FFS 방식의 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 ℃ 에서 1 시간 가열하고, 23 ℃ 에서 하룻밤 방치하고 나서 평가에 사용하였다.

[0321] [장기 교류 구동에 따른 배향 안정성 평가]

[0322] 본 평가는, 장기 교류 구동에 있어서 액정 배향막의 배향 성능이 저하됨으로써 발생하는 잔상 (AC 잔상이라고도 한다) 을 평가하는 것이다.

[0323] 상기에서 제작한 액정 셀을 사용하여, 표면 온도가 50 ℃ 인 고휘도 백라이트 (광도 : 20000 cd/m^2) 상에서, ± 12 V 의 교류 전압을 주파수 60 Hz 로 120 시간 인가하였다. 그 후, 액정 셀의 화소 전극과 대향 전극 사이를 쇼트시킨 상태로 하여, 그대로 실온에 하루 방치하였다. 방치 후, 액정 셀을 편광축이 직교하도록 배치된 2 장의 편광판 사이에 설치하고, 전압 무인가 상태에서 백라이트를 점등시켜 두고, 제 1 화소의 제 1 영역의 투과광 강도가 가장 작아지도록 액정 셀의 배치 각도를 조정하고, 다음으로 제 1 화소의 제 2 영역의 투과광 강도가 가장 작아지도록 액정 셀을 회전시켰을 때에 필요로 하는 회전 각도를 각도 Δθ 로서 산출하였다. 제 2 화소에서도 동일하게, 제 1 영역과 제 2 영역을 비교하여, 동일한 각도 Δθ 를 산출하였다. 그리고, 제 1 화소와 제 2 화소의 각도 Δθ 의 평균값을 액정 셀의 회전 각도 Δθ 로서 산출하였다. 액정 배향의 안

정성은, 이 회전 각도 ΔΘ 의 값이 작을수록 양호하다고 할 수 있다. 평가 기준으로서, 상기에서 얻어진 액정 셀의 회전 각도 ΔΘ 의 값이, 0.10 도 이하인 경우에는 「○」, 0.10 도를 초과하고 0.20 도 이하이면 「△」, 0.20 도를 초과하는 경우에는 「×」로서 평가하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0324] [프리틸트각 평가용의 액정 셀의 제작]

[0325] 우선 전극이 형성된 기판을 준비하였다. 기판은, 30 mm × 40 mm 의 크기이고, 두께가 1.1 mm 인 유리 기판이다. 기판 상에는 막두께 35 nm 의 ITO 전극이 형성되어 있고, 전극은 간격이 세로 40 mm, 가로 10 mm 의 스트라이프 패턴상인 것을 사용하였다.

[0326] 다음으로, 상기에서 얻어진 액정 배향제를 각각 구멍직경 1.0 ㎛ 의 필터로 여과한 후, 상기에서 준비한 전극이 형성된 기판에, 스핀 코트법으로 도포하였다. 이어서, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 2 분간 건조시킨 후, 230 ℃ 의 적외선 가열로에서 20 분간 소성을 실시하여, 두께 100 nm 의 도막을 형성시켜 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 이 액정 배향막을 레이온천 (요시카와 화공 제조, YA-20R) 으로 러빙 처리 (롤러 직경 : 120 mm, 롤러 회전수 : 1000 rpm, 이동 속도 : 20 mm/sec, 압입 길이 : 0.4 mm) 한 후, 순수 중에서 1 분간 초음파 조사를 하여 세정을 실시하고, 에어 블로로 물방울을 제거한 후, 80 ℃ 에서 10 분간 건조시켜 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 이 액정 배향막이 형성된 기판을 2 장 준비하고, 그 1 장의 액정 배향막면 상에 입경 4 ㎛ 의 구상 스페이서를 산포한 후, 액정 주입구를 남기고 주위에 시일제 (미츠이 화학사 제조 XN-1500T) 를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을 러빙 방향이 역방향, 또한 막면이 마주보도록 하여 맞붙였다. 그 후, 150 ℃ 에서 60 분간의 가열 처리를 실시하여, 시일제를 경화시켜 빈 셀을 제작하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 네거티브형 액정 MLC-7026 (머크사 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여 액정 셀을 얻었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 ℃ 에서 1 시간 가열하고, 23 ℃ 에서 하룻밤 방치하고 나서 각 평가에 사용하였다.

[0327] [프리틸트각의 측정]

[0328] 옵토메트릭스사 제조 AxoScan 뮬러 매트릭스 폴라리미터를 사용하여, 상기 액정 셀 내의 프리틸트각을 측정하였다. 프리틸트각의 값이 낮을수록 양호하다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	액정 배향제	잔상 특성 Δθ	프리틸트각 [도]
실시예1	(1)	○ 0.04	1.33
실시예2	(2)	○ 0.04	1.06
실시예3	(3)	○ 0.08	1.04
실시예4	(4)	○ 0.05	0.85
실시예5	(5)	○ 0.04	1.31
실시예6	(6)	○ 0.04	1.37
실시예7	(7)	○ 0.03	1.32
실시예8	(8)	○ 0.05	1.25
실시예9	(9)	○ 0.04	0.94
실시예10	(10)	○ 0.03	1.18
비교예1	(11)	× 0.23	2.51
비교예2	(12)	× 0.29	2.75

[0329]

[0330] 본 발명의 실시예의 액정 배향제를 사용함으로써, 1.5 도 이하의 프리틸트각이 얻어졌다. 또한, 통상, 액정 재료로서 네거티브 액정을 이용한 경우에는 양호한 액정 배향성이 얻어지기 어려운 바, 본 발명의 실시예의 액정 배향제를 사용함으로써, 액정 재료로서 네거티브 액정을 이용한 경우에도 액정 배향성이 양호한 (즉, AC 잔상 특성이 우수한) 액정 표시 소자가 얻어졌다.

[0331] 또한, 2021년 10월 28일에 출원된 일본 특허출원 2021-176518호의 명세서, 특허청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.