(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0002334
(43) 공개일자 2023년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C09K 19/56* (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
C09K 19/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7033082
(22) 출원일자(국제) 2021년04월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년09월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/014272
(87) 국제공개번호 WO 2021/206003
국제공개일자 2021년10월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-071204 2020년04월10일 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
나카하라 쇼이치로
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

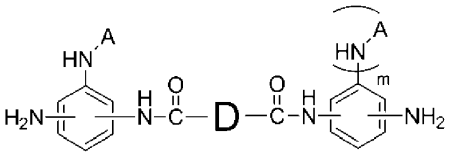
전체 청구항 수 : 총 16 항

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

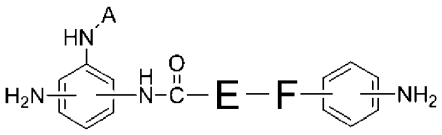
(57) 요 약

1 도 이하의 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이 얻어짐과 동시에, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용한 경우에도 표시 불량 (라인 번인) 의 발생률이 낮은 액정 표시 소자가 얻어지는 액정 배향제를 제공한다.

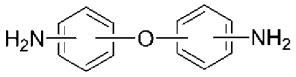
테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드 (A) 를 함유하는 액정 배향제이며, 테트라카르복실산 유도체 성분이, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유하고, 디아민 성분이, 하기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민과 하기 식 (2) 로 나타내는 디아민을 함유하는, 액정 배향제.



(1a)



(1b)



(2)

(각 치환기의 의미는 명세서에 기재된 바와 같다.)

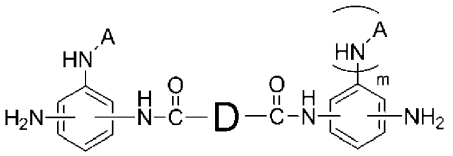
(52) CPC특허분류
G02F 1/133723 (2013.01)
(72) 발명자
니이츠 신페이
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
다마이 유키
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
벳푸 고이치로
중국 215123 장쑤 프라빈스 쑤저우 시티 쑤저우 인더스트리얼 파크 진지 레이크 애비뉴 99 나노폴리스 쑤저우 엔더블유-10 닛산 케미컬 매터리얼즈 리서치 쑤저우 컴퍼니 리미티드 씨/오

명 세 서

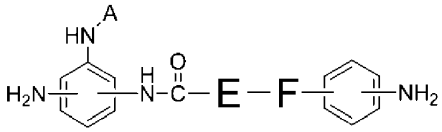
청구범위

청구항 1

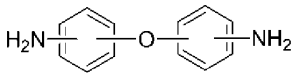
테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드 (A) 를 함유하는 액정 배향제이며, 테트라카르복실산 유도체 성분이, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유하고, 디아민 성분이, 하기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민과 하기 식 (2) 로 나타내는 디아민을 함유하는, 액정 배향제.



(1a)



(1b)



(2)

식 중, D 는 2 가의 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 복소 고리를 나타내고, D 는 1 개 이상의 치환기를 가지고 있어도 된다. E 는 단결합, 또는, 2 가의 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 혹은 복소 고리이며, E 는 1 개 이상의 치환기를 가지고 있어도 된다. F 는 단결합, -O-, -OCO-, 또는 -COO- 를 나타낸다. m 은 0 또는 1 의 정수이다. A 는 열에 의해 탈리할 수 있는 유기기를 나타낸다. 양단의 아미노기를 갖는 벤젠 고리의 수소 원자는, 1 개 이상의 치환기로 치환되어 있어도 된다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (2) 의 디아민의 함유량이, 상기 디아민 성분에 대해 50 ~ 95 몰% 인, 액정 배향제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민의 함유량이, 상기 디아민 성분에 대해 5 ~ 50 몰% 인, 액정 배향제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체의 함유량이, 상기 테트라카르복실산 유도체 성분에 대해 50 ~ 100 몰% 인, 액정 배향제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

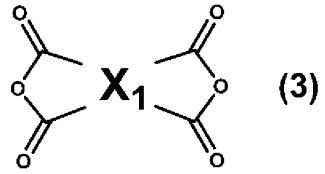
상기 폴리이미드 (A) 의 이미드화율이 20 ~ 100 % 인 액정 배향제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

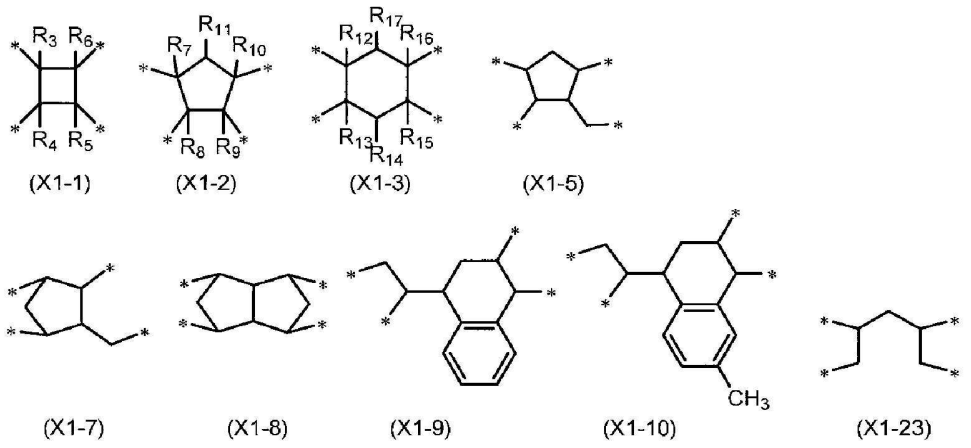
상기 테트라카르복실산 유도체 성분이, 추가로 하기 식 (3) 으로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그

유도체를 적어도 1 종 이상 포함하는, 액정 배향제.



(3)

식 중 X_1 은, 하기 구조에서 선택되는 구조이다.

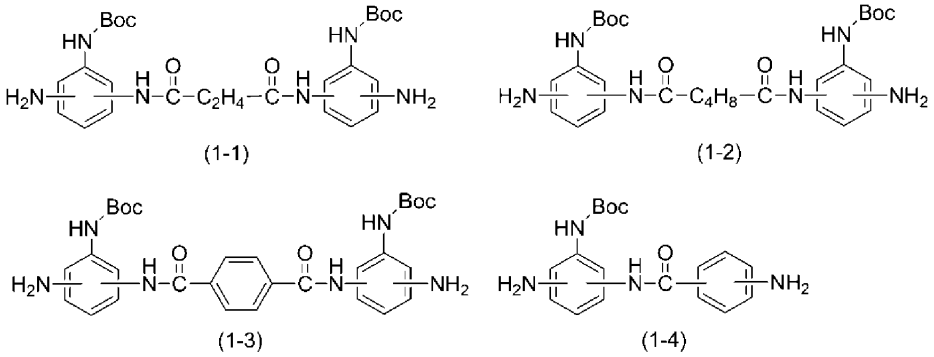


(R_3 ~ R_{17} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 불소 원자를 함유하는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 유기기, 또는 페닐기를 나타낸다. * 는 결합손을 나타낸다.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민이, 하기 식 (1-1) ~ (1-4) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민인, 액정 배향제.

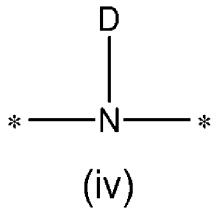


(Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.)

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 디아민 성분이 추가로, 분자 내에 하기 식 (iv) 의 구조를 갖는 디아민 (4) 를 적어도 1 종 이상 함유하는, 액정 배향제.



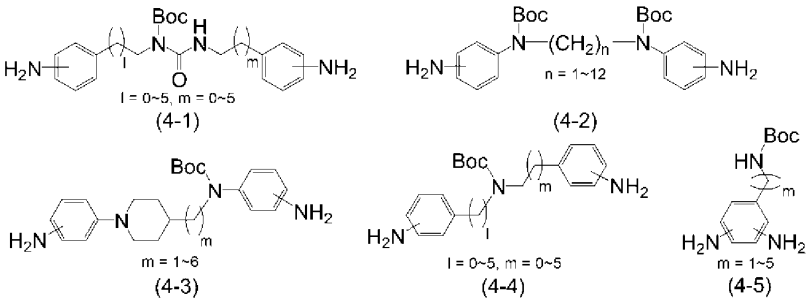
(iv)

상기 식 (iv) 에 있어서, D 는 열에 의해 탈리할 수 있는 유기기이다. * 는 결합손을 나타내고, 적어도 일방은 지방족 탄화수소에 결합한다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 디아민 (4) 가, 하기 식 (4-1) ~ (4-5) 로 나타내는 구조에서 선택되는 디아민인, 액정 배향제.



Boc 는 tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 배향제가, 추가로, 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체 (B) 를 함유하는, 액정 배향제.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 폴리이미드 전구체 (B) 가 폴리아믹산인, 액정 배향제.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 폴리이미드 전구체 (B) 를 얻기 위한 디아민 성분이, 분자 내에 우레아 결합, 아미드 결합, 카르복시기 및 하이드록시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 디아민 (b1), 그리고 질소 원자 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민 (b2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민을 함유하는, 액정 배향제.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이미드 (A) 및/또는 폴리이미드 전구체 (B) 가, 말단 수식된 폴리이미드 및/또는 폴리이미드 전구체인, 액정 배향제.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액정 배향제가, 가교성 화합물 및/또는 밀착 보조제를 추가로 함유하는, 액정 배향제.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막.

청구항 16

제 15 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 액정 표시 소자는, 전극을 구비한 투명한 1 쌍의 기판에 의해 액정층을 협지하여 구성된다. 그리고, 액정 표시 소자에서는, 액정이 기판간에서 원하는 배향 상태가 되도록 유기 재료로 이루어지는 유기막이 액정 배향막으로서 사용되고 있다. 즉, 액정 배향막은, 액정 표시 소자의 구성 부재로서, 액정을 협지하는 기판의 액정과 접하는 면에 형성되고, 그 기판간에서 액정을 일정한 방향으로 배향시킨다는 역할을 담당하고 있다. 나아가서는, 액정 배향막에 의해, 액정의 프리틸트각을 제어할 수 있다. 주로 폴리이미드의 구조를 선택함으로써 프리틸트각을 낮게 하는 방법 (특허문헌 1, 2 참조) 등이 알려져 있다.

[0003] 최근, 액정 표시 소자의 고성능화에 수반하여, 대화면이고 고정세한 액정 텔레비전 등의 용도에 더해, 차재용, 예를 들어, 카 내비게이션 시스템이나 미터 패널, 감시용 카메라나 의료용 카메라의 모니터 등에 액정 표시 소자가 사용되고 있고, 시야각 특성의 수요로부터 러빙 배향막에서도 종래보다 낮은 프리틸트각이 요구되게 되었다.

[0004] 특히, 프리틸트각에서 유래하는 색조의 시야각 의존성, 이른바 컬러 시프트가 문제로 지적되고 있고, 본 문제를 해결하기 위해 1 도 이하의 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-188761호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-123532호

(특허문헌 0003) 국제 공개공보 2019-082975호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 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.

[0007] 그러나, 본원 발명자가 검토한 결과, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용하면, 표시 불량 (라인 번인) 의 발생률이 높고, 표시 품위가 우수한 액정 표시 소자를 얻을 수 없게 되는 것을 알 수 있었다.

[0008] 또, 폴리이미드계 액정 배향제는, N-메틸-2-피롤리돈 등의 흡습성이 높은 유기 극성 용매가 일반적으로 사용되고 있다. 따라서, 상기 유기 용매를 포함하는 폴리이미드계 액정 배향제로부터 도막을 얻는 경우, 얻어지는 막이, 도포 등을 실시하는 환경의 영향을 받기 쉬운 경향이 있었다. 특히 습도가 높은 환경에서 도포 등을 실시하면, 흡습에 의해 폴리이미드의 용해성이 낮아지고, 폴리이미드가 석출되어, 막이 하얗게 되는 (흡습

백화) 문제가 있었다. 또, 흡습 백화가 일어난 막에 대해 건조나 가열을 실시해도, 본래의 액정 배향막의 특성이 얻어지지 않는다는 문제나, 얻어지는 막에 표면 거침이 발생하는 문제가 생기고 있었다.

[0009] 또, 폴리이미드계 액정 배향제를 사용하여 플렉소 인쇄에 의해 도막을 얻는 경우, 플렉소판 상에서 폴리이미드 성분이 석출되어, 인쇄 이물질이 발생하거나, 또는, 잉크젯 장치의 토출 헤드부에서 폴리이미드 성분이 석출되어 헤드의 막힘을 일으키는 등, 공정상 불량으로 이어지는 경우도 있었다.

[0010] 본 발명의 목적은, 상기 사정을 감안하여, 1 도 이하의 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이 얻어짐과 동시에, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용한 경우여도 표시 불량 (라인 번인) 의 발생률이 낮은 액정 표시 소자가 얻어지는 액정 배향제를 제공하는 데에 있다. 또, 흡습 백화 현상을 억제할 수 있고, 도막을 얻을 때에도 이물질이나 막힘 등을 일으키기 어렵고, 또한, 얻어지는 막은, 표면 거침의 발생이 적고, 나아가서는, 건조나 가열을 실시해도, 본래의 액정 배향막의 특성을 발휘할 수 있는, 액정 배향제를 제공하는 데에 있다.

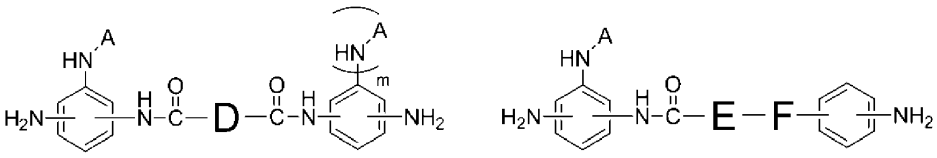
[0011] 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 다양한 검토를 거듭한 결과, 하기 구성에 의한 액정 배향제가 상기 목적 달성에 최적인 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

과제의 해결 수단

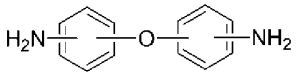
[0012] 이렇게 해서, 본 발명은, 상기 지견에 기초하는 것으로, 하기 요지를 갖는다.

[0013] 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체를 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드 (A) 를 함유하는 액정 배향제이며, 테트라카르복실산 유도체 성분이, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유하고, 디아민 성분이, 하기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민과 하기 식 (2) 로 나타내는 디아민을 함유하는, 액정 배향제.

[0014] [화학식 1]



(1a) (1b)



(2)

[0015]

[0016] 식 중, D 는 2 가의 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 복소 고리를 나타내고, D 는 1 개 이상의 치환기를 가지고 있어도 된다. E 는 단결합, 또는, 2 가의 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 혹은 복소 고리이며, E 는 1 개 이상의 치환기를 가지고 있어도 된다. F 는 단결합, -O-, -OCO-, 또는 -COO- 를 나타낸다. m 은 0 또는 1 의 정수이다. A 는 열에 의해 탈리할 수 있는 유기기를 나타낸다. 양단의 아미노기를 갖는 벤젠 고리의 수소 원자는, 1 개 이상의 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0017] 또한, 본 명세서에 있어서, Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다. 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 액정 배향제를 사용함으로써, 1 도 이하의 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이 얻어짐과 함께, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용한 경우여도 표시 불량 (라인 번인) 의 발생률이 낮은 액정 표시 소자가 얻어진다. 또, 흡습 백화 현상을 억제할 수 있고, 도막을 얻을 때에도 이물질이나 막힘 등을 일으키기 어렵고, 또한, 얻어지는 막은, 표면 거침의 발생이 적고, 나아가서는, 건조나 가열을 실시해도, 본래의 액정 배향막의 특성을 발휘할 수 있는, 액정 배향제를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] <특정 중합체>

[0020] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 폴리이미드 (A) (이하, 특정 중합체라고도 칭한다.) 는, 특정한 테트라카르복실산 2 무수물을 함유하는 테트라카르복실산 유도체 성분과 특정 디아민을 함유하는 디아민 성분으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체를 이미드화함으로써 얻어진다. 폴리이미드 (A) 는, 1 종으로 구성되어도 되고, 2 종 이상으로 구성되어도 된다. 또한, 폴리이미드 전구체로는, 폴리아믹산 또는 그 유도체 (예를 들어, 폴리아믹산에스테르) 를 들 수 있다.

[0021] 이하에, 사용되는 재료의 구체예 및 제조 방법을 상세히 서술한다.

[0022] <테트라카르복실산 유도체>

[0023] 본 발명의 특정 중합체의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분은, 테트라카르복실산 2 무수물뿐만이 아니라, 그 유도체인, 테트라카르복실산디할라이드 화합물, 테트라카르복실산디알킬에스테르, 테트라카르복실산디알킬에스테르디할라이드를 사용할 수 있다. 상기 테트라카르복실산 유도체 성분은, 1 종의 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0024] 상기 테트라카르복실산 유도체 성분은, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 함유한다.

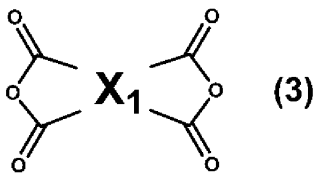
[0025] 상기 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체의 바람직한 함유량은, 전체 테트라카르복실산 유도체 성분의 50 ~ 100 몰% 인 것이 바람직하고, 50 ~ 95 몰% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 90 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0026] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 특정 중합체의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 유도체 성분은, 상기 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체에 더해, 요구되는 액정 배향제 또는 액정 배향막의 특성에 따라 여러 가지의 테트라카르복실산 유도체 성분을 사용할 수 있다.

[0027] 그 바람직한 구체예를 들면, 상기 이외의 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체, 지환식 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 들 수 있다.
여기서, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물은, 방향 고리에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 2 무수물이다. 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물은, 사슬형 탄화수소 구조에 결합하는 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 2 무수물이다. 단, 사슬형 탄화수소 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그 일부에 지환식 구조나 방향 고리 구조를 가지고 있어도 된다. 지환식 테트라카르복실산 2 무수물은, 지환식 구조에 결합하는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함하여 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 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 가지고 있어도 된다.

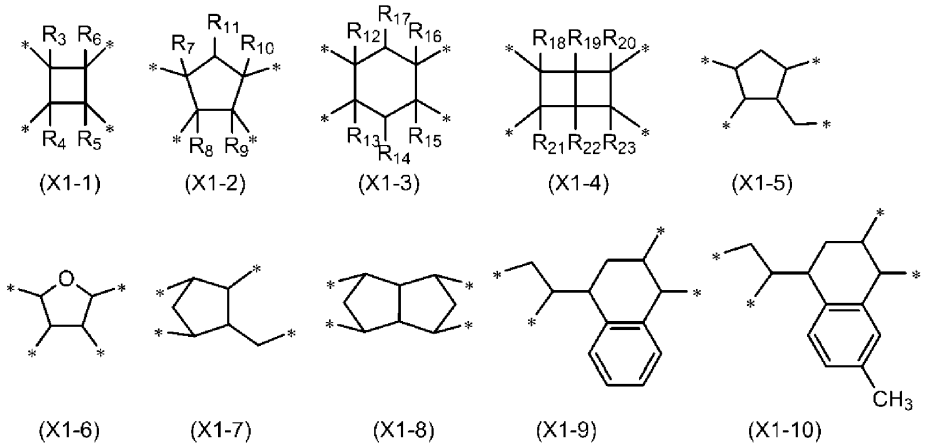
[0028] 테트라카르복실산 유도체 성분으로는, 그 중에서도, 하기 식 (3) 으로 나타내는 것이 바람직하다. 하기 식 (3) 으로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0029] [화학식 2]

[0030] 

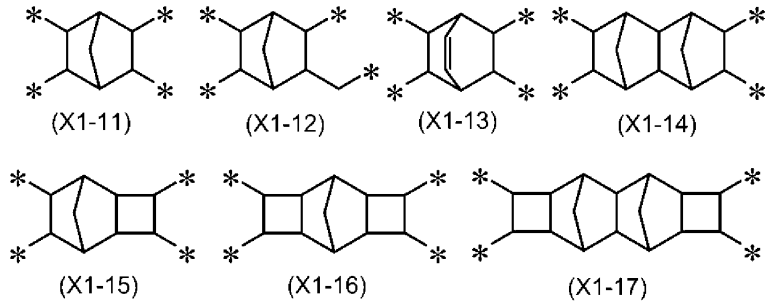
[0031] 식 중 X_1 은, 하기 식 (X1-1) ~ (X1-25) 에서 선택되는 구조이다.

[0032] [화학식 3]



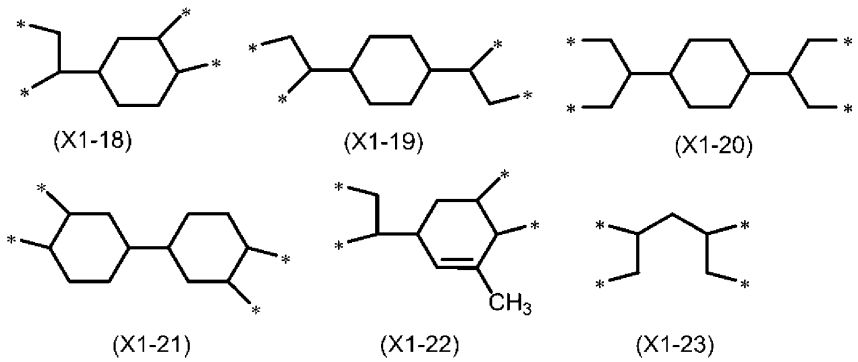
[0033]

[0034] [화학식 4]



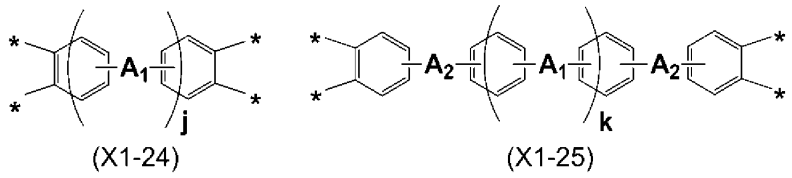
[0035]

[0036] [화학식 5]



[0037]

[0038] [화학식 6]



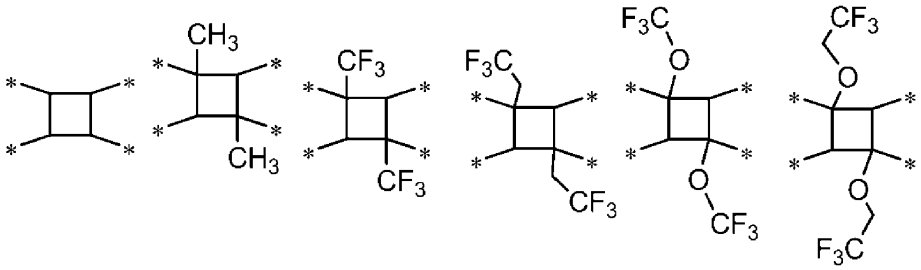
[0039]

[0040] 식 (X1-1) ~ (X1-4) 에 있어서, R_3 ~ R_{23} 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 배향성의 점에서, R_3 ~ R_{23} 은, 수소 원자, 할로겐 원자, 메틸기, 또는 에틸기가 바람직하고, 수소 원자, 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0041] 식 (X1-24) ~ (X1-25) 에 있어서, j 및 k 는, 0 또는 1 의 정수이며, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CO-, -COO-, 페닐렌, 술포닐, 또는 아미드기를 나타낸다. 복수의 A_2 는, 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0042] 식 (X1-1) 의 구체예로는, 하기 식 (X1-1-1) ~ (X1-1-6) 을 들 수 있다. 액정 배향성을 높이는 관점에서, (X1-1-1) 이 특히 바람직하다. * 는 상기와 동일한 의미이다.

[0043] [화학식 7]

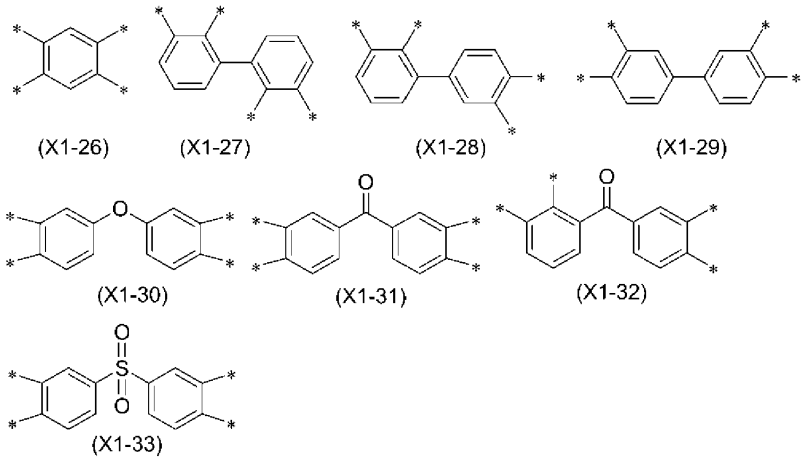


(X1-1-1) (X1-1-2) (X1-1-3) (X1-1-4) (X1-1-5) (X1-1-6)

[0044]

[0045] 상기 식 (X1-24), (X1-25) 의 바람직한 구체예로는, 하기 식 (X1-26) ~ (X1-41) 을 들 수 있다. * 는 상기와 동일한 의미이다.

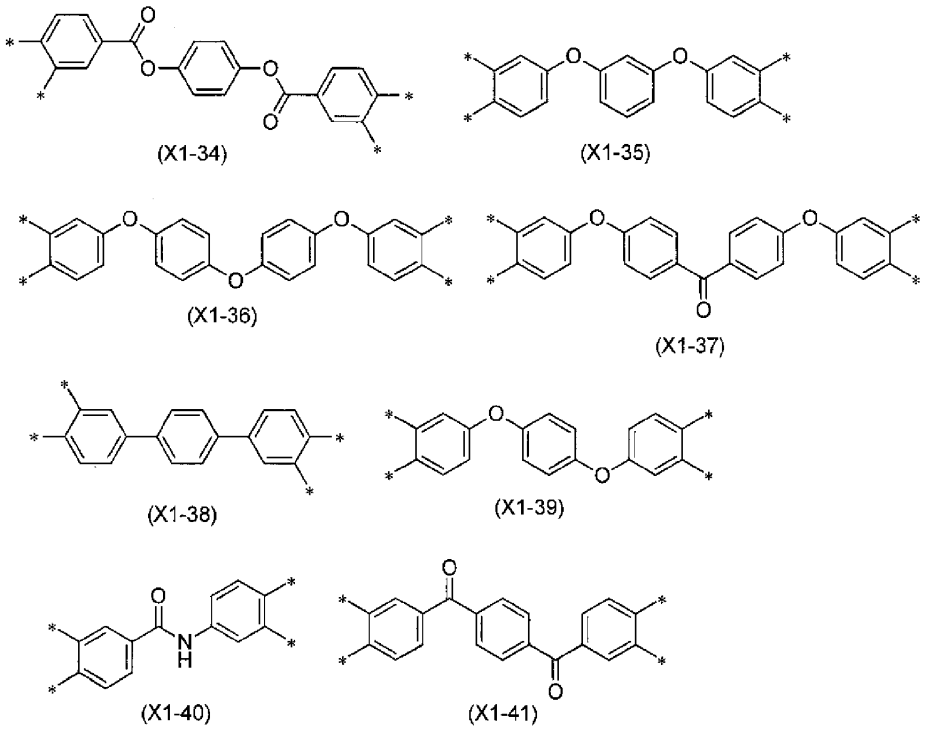
[0046] [화학식 8]



(X1-26) (X1-27) (X1-28) (X1-29) (X1-30) (X1-31) (X1-32) (X1-33)

[0047]

[0048] [화학식 9]



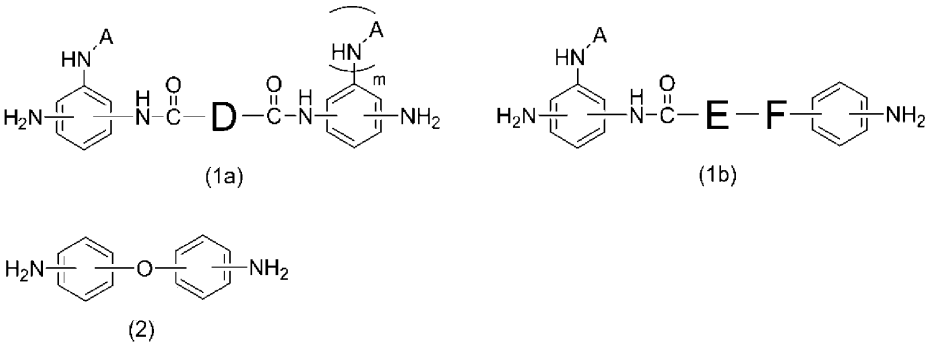
[0049]

[0050] 액정 배향성을 높이는 관점에서, 상기 X_1 은, 상기 식 (X1-1) ~ (X1-3), (X1-5), (X1-7) ~ (X1-9), (X1-10) 또는 (X1-23) 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 상기 식 (X1-1-1), (X1-1-2), (X1-2) ~ (X1-3), (X1-5), (X1-7) ~ (X1-9), (X1-10) 또는 (X1-23) 이다.

[0051] <특정 디아민>

[0052] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 폴리이미드 (A) 의 제조에 사용되는 디아민 성분은, 하기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민과 하기 식 (2) 로 나타내는 디아민을 함유한다. 하기 식 (1a) ~ (1b) 및 하기 식 (2) 로 나타내는 디아민은, 각각, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0053] [화학식 10]



[0054]

[0055] (식 중, D 는 2 가의 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 복소 고리를 나타내고, D 는 1 개 이상의 치환기를 가지고 있어도 된다. E 는 단결합, 또는, 2 가의 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기, 불포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 혹은 복소 고리이며, E 는 1 개 이상의 치환기를 가지고 있어도 된다. F 는 단결합, -O-, -OCO-, 또는 -COO- 를 나타낸다. m 은 0 또는 1 의 정수이다. A 는 열에 의해 탈리할 수 있는 유기기를 나타낸다. 양단의 아미노기를 갖는 벤젠 고리의 수소 원자는, 1 개 이상의 치환기로 치환되어 있어도 된다.)

[0056] D 또는 E 의 치환기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 탄

소수 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.

[0057] 상기 열에 의해 탈리할 수 있는 유기기는, 열로 분해하여 탈리함으로써, -NHA 가 아미노기로 변환되는 유기기이면 특별히 한정은 되지 않는다. 열로 탈리할 수 있는 유기기의 구조로는, 예를 들어, 벤질옥시카르보닐기나 9-플루오레닐 메틸옥시카르보닐기, 알릴옥시카르보닐기, 제 3 급 부톡시카르보닐기 (tert-부톡시카르보닐기) 등으로 대표되는 카르바메이트계의 유기기를 들 수 있지만, 열에 의한 탈리의 효율이 좋고, 비교적 낮은 온도에서 탈리하고, 탈리했을 때에 무해한 기체로서 배출된다는 관점에서는, 제 3 급 부톡시카르보닐기가 특히 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서, 유기기란, 예를 들어, 질소 원자나 산소 원자를 가지고 있어도 되는 탄화수소기이다.

[0058] 상기 식 (1a) 또는 (1b) 중의, 양단의 아미노기를 갖는 벤젠 고리의 수소 원자는, 치환기, 구체적으로는 할로겐 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 등으로 치환되어 있어도 되고, 시약의 입수성 등에 따라 여러 가지 선택되지만, 무치환인 것이 바람직하다. 또, 아미노기의 치환 위치는 특별히 한정되지 않지만, 합성 난이도나 시약의 입수성의 관점에서는, 아미드 결합을 기준으로 하면, 메타 또는 파라의 위치가 바람직하고, 액정 배향성의 관점에서는 파라의 위치가 특히 바람직하다. 또 보호된 아미노기 (즉 -NHA) 를 갖지 않는 아미노 벤젠에 있어서도, 동일하게 아미드 결합을 기준으로 했을 때에, 메타 또는 파라의 위치가 바람직하고, 용해성의 관점에서는 메타의 위치가 바람직하고, 액정 배향성의 관점에서는 파라의 위치가 바람직하다.

[0059] 상기 식 (1a) 또는 (1b) 의 D, E 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 포화 탄화수소기로는, 예를 들어, $-CH_2-$ 또는 $-(CH_2)_m-$ (m 은 2 ~ 20 의 정수이다.) 등의 직사슬형 알킬렌기 ; 시클로부틸렌기, 시클로펜틸렌기 또는 시클로헥실렌기 등의 시클로알킬렌기 ; 또는 상기 $-(CH_2)_m-$ 가 갖는 탄소-탄소 결합의 일부가, 상기 시클로알킬렌기로 치환된 기를 들 수 있다.

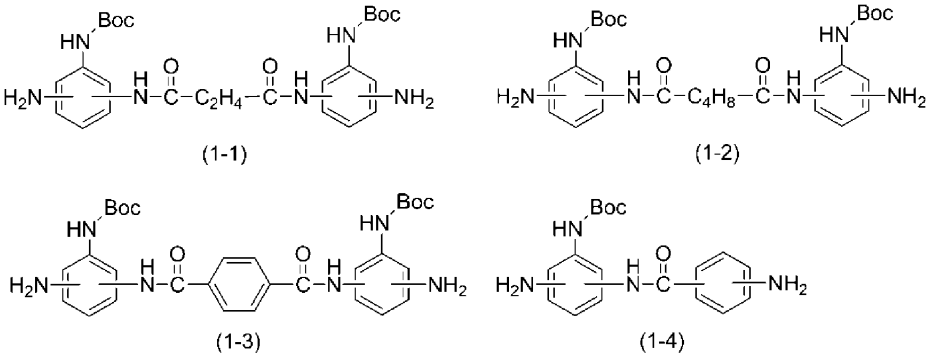
[0060] 상기 불포화 탄화수소기로는, 예를 들어, 탄소수 2 ~ 20 의 포화 탄화수소기가 갖는 탄소-탄소 결합의 일부가, 이중 결합 또는 삼중 결합으로 치환된 기를 들 수 있다.

[0061] 상기 방향족 탄화수소기로는, 예를 들어, 벤젠 고리, 비페닐 구조 또는 나프탈렌 고리를 들 수 있다.

[0062] 상기 복소 고리로는, 예를 들어, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 인돌, 벤조이미다졸, 퓨린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 나프티리딘, 퀴녹살린, 프탈라진, 트리아진, 카르바졸, 아크리딘, 피페리딘, 피페라진, 피롤리딘, 헥사메틸렌이민 등의 질소 원자 함유 복소 고리를 들 수 있다. 그 중에서도, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 퀴놀린, 카르바졸 또는 아크리딘이 바람직하다.

[0063] 상기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 디아민은, 하기 식 (1-1) ~ (1-4) 에서 선택되는 디아민이 바람직하다.

[0064] [화학식 11]



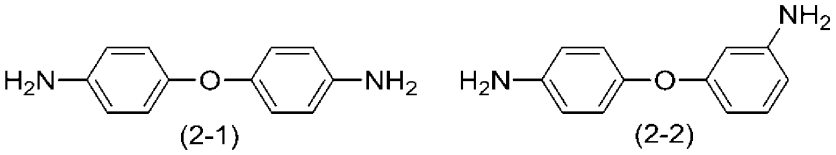
[0065]

[0066] 상기 식 (1a) ~ (1b) 에서 선택되는 적어도 1 종 이상의 디아민의 함유량은, 전체 디아민 성분의 5 ~ 50 몰% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 40 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0067] 상기 식 (2) 중의, 양단의 아미노기를 갖는 벤젠 고리의 수소 원자는, 치환기, 구체적으로는 예를 들어 할로겐 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기로 치환되어 있어도 되고, 시약의 입수성 등에 따라 여러 가지 선택되지만, 무치환인 것이 바람직하다.

[0068] 상기 식 (2) 로 나타내는 디아민은, 하기 식 (2-1) ~ (2-2) 로 나타내는 디아민이 바람직하다.

[0069] [화학식 12]



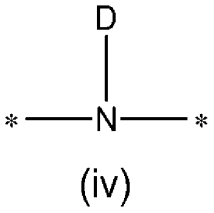
[0070]

[0071] 상기 식 (2) 의 디아민의 함유량은, 전체 디아민 성분의 50 ~ 95 몰% 인 것이 바람직하고, 50 ~ 90 몰% 가 보다 바람직하다.

[0072] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 폴리이미드 (A) 의 제조에 사용되는 디아민 성분은, 상기 디아민에 더해, 요구되는 액정 배향제의 특성에 따라 여러 가지의 디아민 (이하, 그 밖의 디아민이라고도 한다.) 을 사용할 수 있다.

[0073] 그 밖의 디아민으로는, 분자 내에 하기 식 (iv) 의 구조를 갖는 디아민 (4) ; 하기 식 (O) 로 나타내는 디아민 ; 4,4'-디아미노아조벤젠 또는 디아미노톨란 등의 광배향성기를 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'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠, 하기 식 (A-1) ~ (A-6) 으로 나타내는 디아민 ; 질소 원자 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조 (이하, 특정 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 및 하기 식 (3b-1) ~ 식 (3b-4) 로 나타내는 디아민 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-인단-6-아민 ; 메타크릴산2-(2,4-디아미노페녹시)에틸 및 2,4-디아미노-N,N-디알릴아닐린 등의 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민 ; 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스테닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노벤조산콜레스테닐, 3,5-디아미노벤조산라노스타닐 및 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 등의 스테로이드 골격을 갖는 디아민 ; 하기 식 (V-1) ~ (V-6) 으로 나타내는 디아민 ; 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라메틸디실록산 등의 실록산 결합을 갖는 디아민 ; 하기 식 (Ox-1) ~ (Ox-2) 등의 옥사졸린 구조를 갖는 디아민 등의 디아민 ; 국제 공개 제2018/117239호에 기재된 식 (Y-1) ~ (Y-167) 의 어느 것으로 나타내는 기에 2 개의 아미노기가 결합한 디아민 등의 디아민을 들 수 있다. 상기 그 밖의 디아민은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

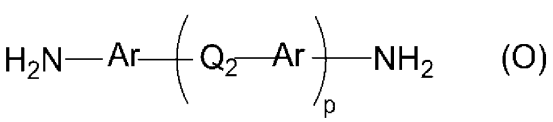
[0074] [화학식 13]



[0075]

[0076] (상기 식 (iv) 에 있어서, D 는 열에 의해 탈리할 수 있는 유기기이다. * 는 결합손을 나타내고, 적어도 일방은 지방족 탄화수소기에 결합한다.)

[0077] [화학식 14]

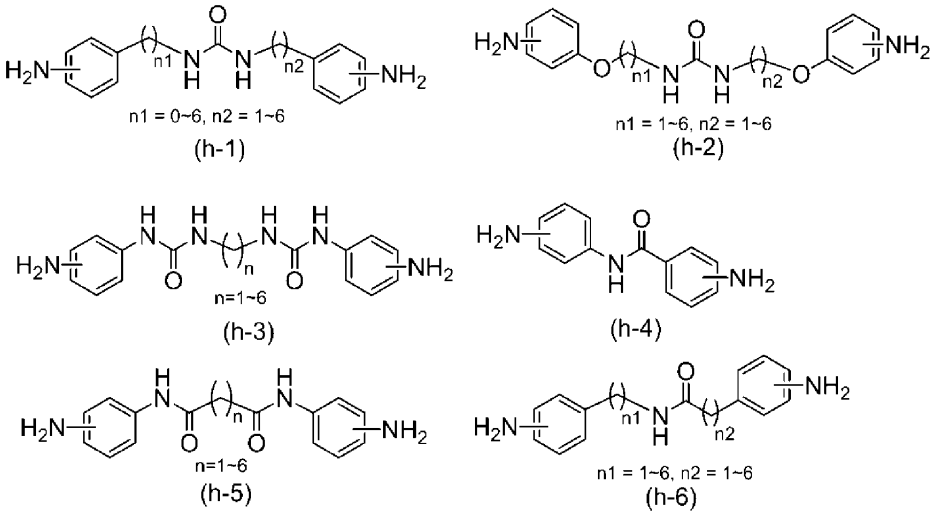


[0078]

[0079] (Ar 은, 2 가의 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리를 나타낸다. 2 개의 Ar 은 동일해도 상이해도

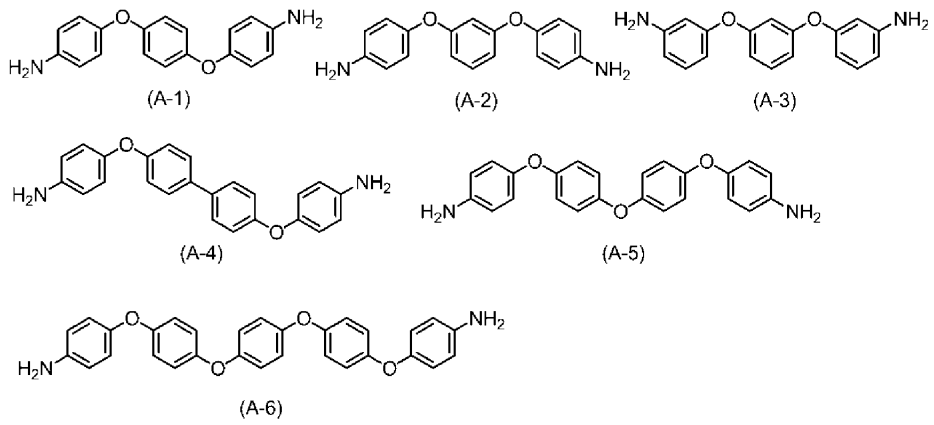
되고, 상기 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 가의 유기기로 치환되어도 된다. p 는 0 또는 1 의 정수이다. Q_2 는 $-(CH_2)_n-$ (n 은 2 ~ 18 의 정수이다.), 또는 그 $-(CH_2)_n-$ 의 $-CH_2-$ 의 적어도 일부를 -O-, -C(=O)- 또는 -O-C(=O)- 의 어느 것으로 치환한 기를 나타낸다.)

[0080] [화학식 15]



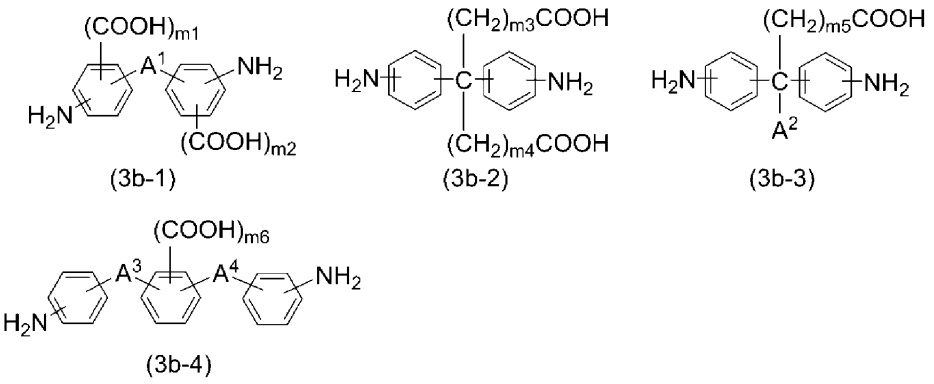
[0081]

[0082] [화학식 16]



[0083]

[0084] [화학식 17]

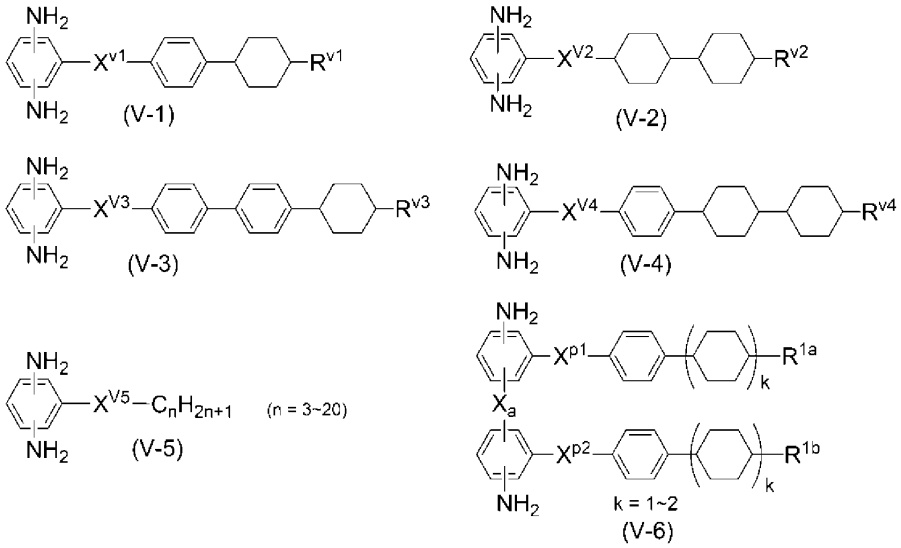


[0085]

[0086] (식 (3b-1) 중, A^1 은 단결합, $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CF_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -O-, -CO-, -NH-, $-N(CH_3)-$, -CONH-, -NHCO-, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, -COO-, -OCO-, $-CON(CH_3)-$ 또는 $-N(CH_3)CO-$ 를 나타내고, m1 및 m2 는 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수이며, 또한 m1 + m2 는 1 ~ 4 의 정수이다. 식 (3b-2) 중, m3 및 m4 는 각각 독립

적으로, 1 ~ 5 의 정수이다. 식 (3b-3) 중, A^2 는 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬 또는 분기 알킬기를 나타내고, m5 는 1 ~ 5 의 정수이다. 식 (3b-4) 중, A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로, 단결합, $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CF_2-$, $-C(CF_3)_2-$, -O-, -CO-, -NH-, $-N(CH_3)-$, -CONH-, -NHCO-, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, -COO-, -OCO-, $-CON(CH_3)-$ 또는 $-N(CH_3)-CO-$ 를 나타내고, m6 은 1 ~ 4 의 정수이다.)

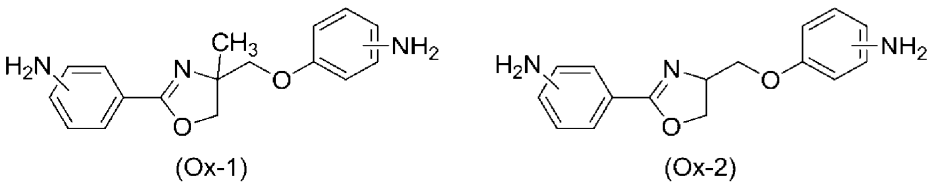
[0087] [화학식 18]



[0088]

[0089] (X^{v1} ~ $X^{v4,}$ X^{p1} ~ X^{p2} 는, 각각 독립적으로, $-(CH_2)_a-$ (a 는 1 ~ 15 의 정수이다.), -CONH-, -NHCO-, $-CON(CH_3)-$, -NH-, -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타내고, X^{v5} 는 -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2OCO-$, -COO-, 또는 -OCO- 를 나타낸다. Xa 는, 단결합, -O-, -NH-, 또는 $-O-(CH_2)_m-O-$ (m 은 1 ~ 6 의 정수를 나타낸다.) 를 나타내고, R^{v1} ~ R^{v4}, R^{1a} ~ R^{1b} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기 또는 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시알킬기를 나타낸다. 2 개의 k 는 동일해도 상이해도 된다.)

[0090] [화학식 19]



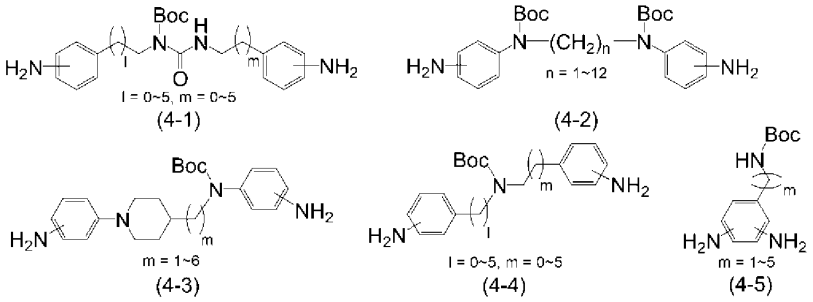
[0091]

[0092] 상기 분자 내에 상기 식 (iv) 의 구조를 갖는 디아민 (4) 에 있어서, 상기 식 (iv) 가 갖는 D 에 있어서의 열에 의해 탈리할 수 있는 유기기의 구체예로는, 바람직한 양태를 포함하여 상기 A 에서 예시한 구조를 들 수 있다.

또, 상기 디아민 (4) 는, 표시 불량 (라인 번인) 의 발생률을 저감하는 관점에서, 분자 내에 벤젠 고리를 하나 또는 2 개 갖는 방향족 디아민인 것이 보다 바람직하다.

[0093] 상기 디아민 (4) 의 바람직한 구체예로서, 하기 식 (4-1) ~ (4-5) 로 나타내는 디아민을 들 수 있다.

[0094] [화학식 20]



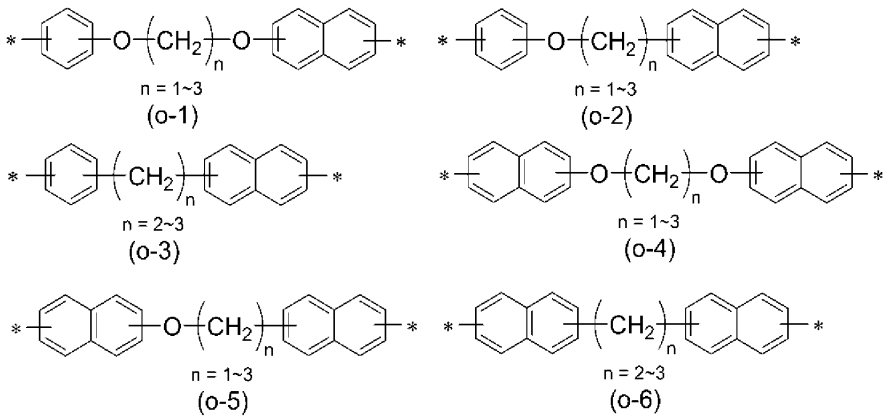
[0095]

[0096] 상기 분자 내에 상기 식 (iv) 의 구조를 갖는 디아민 (4) 의 함유량은, 전체 디아민 성분의 5 ~ 40 몰% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 35 몰% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 30 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0097] 상기 식 (0) 로 나타내는 디아민에 있어서, 벤젠 고리, 비페닐 구조, 또는 나프탈렌 고리 상의 임의의 수소 원자는 1 가의 유기기로 치환되어도 된다. 상기 1 가의 유기기로는, 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, 카르복시기, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬옥시카르보닐기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다.

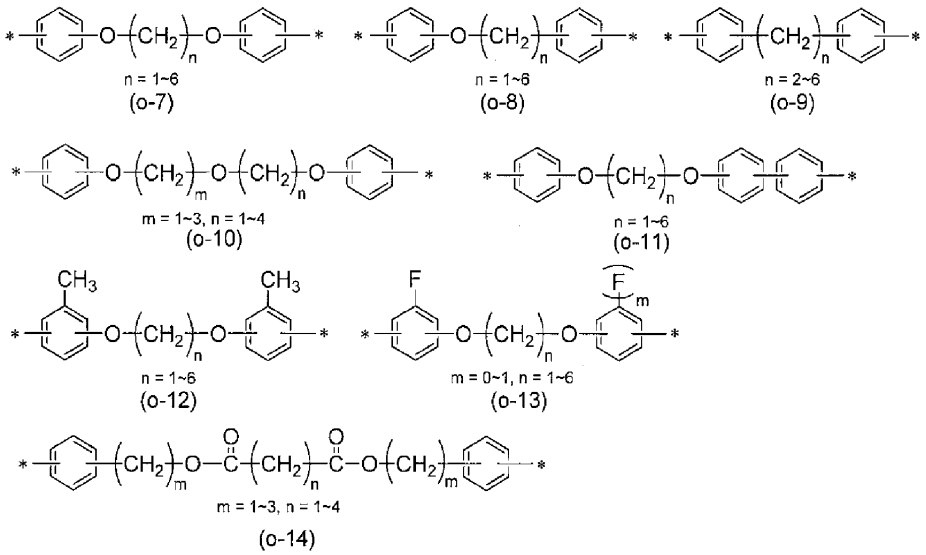
[0098] 상기 식 (0) 로 나타내는 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 2 가의 유기기의 바람직한 구체예로서 하기 식 (o-1) ~ (o-16) 으로 나타내는 2 가의 유기기를 들 수 있다. * 는 결합손을 나타낸다.

[0099] [화학식 21]



[0100]

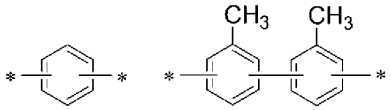
[0101] [화학식 22]



[0102]

[0103] (식 (o-14) 에 있어서, 2 개의 m 은 동일해도 상이해도 된다.)

[0104] [화학식 23]

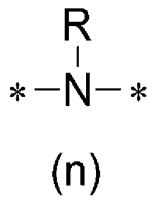


[0105]

[0106] 상기 특정 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민이 가져도 되는 질소 원자 함유 복소 고리로는, 예를 들어, 상기에서 예시한 복소 고리를 들 수 있다. 이들 중에서도, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 퀴놀린, 카르바졸 또는 아크리딘이 바람직하다.

[0107] 상기 특정 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민이 가지고 있어도 되는 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기는, 예를 들어, 하기 식 (n) 으로 나타낸다.

[0108] [화학식 24]



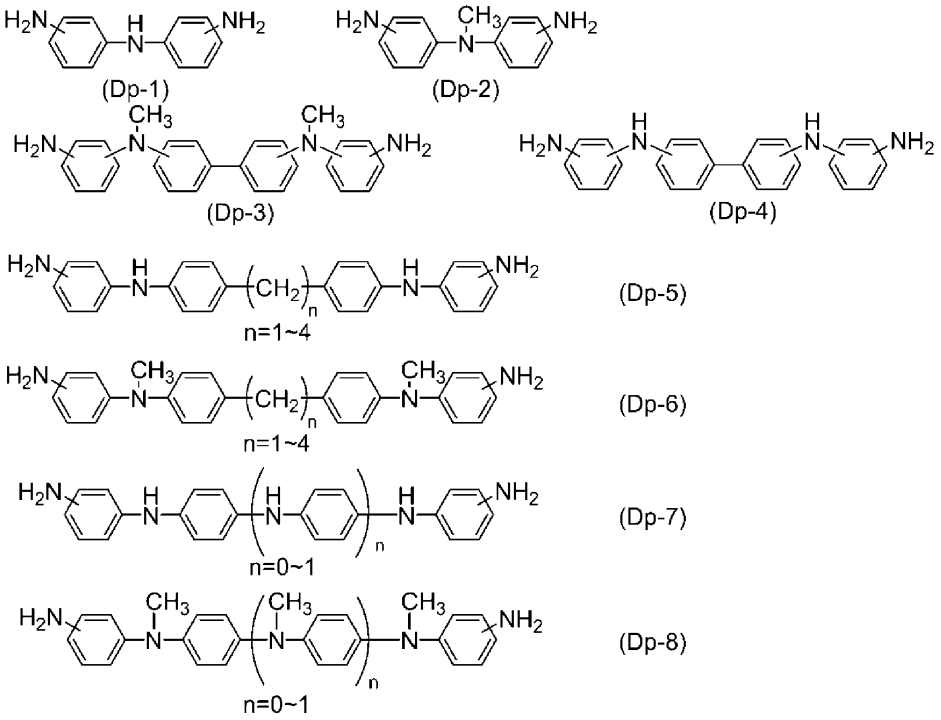
[0109]

[0110] 상기 식 (n) 에 있어서, R 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 1 가의 탄화수소기를 나타낸다. 「*」는, 탄화수소기에 결합하는 결합손을 나타낸다.

[0111] 상기 식 (n) 중의 R 의 1 가의 탄화수소기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기 ; 시클로헥실기 등의 시클로알킬기 ; 페닐기, 메틸페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. R 은, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

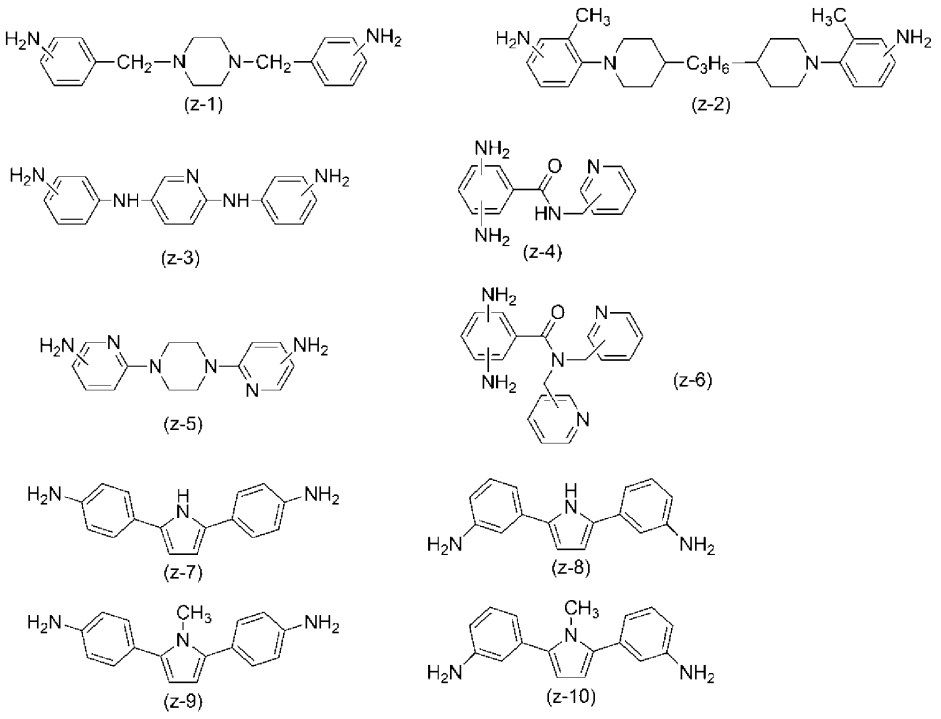
[0112] 상기 특정 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민의 구체예로는, 예를 들어, 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, 하기 식 (Dp-1) ~ (Dp-8) 로 나타내는 디아민, 하기 식 (z-1) ~ 식 (z-18) 로 나타내는 디아민을 들 수 있다.

[0113] [화학식 25]



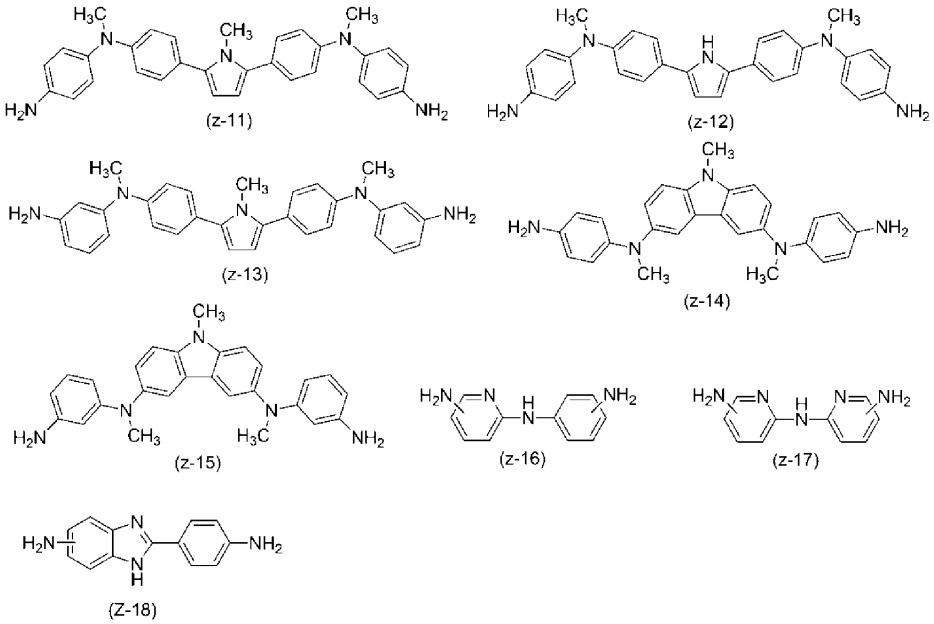
[0114]

[0115] [화학식 26]



[0116]

[0117] [화학식 27]



[0118]

[0119] <중합체 (B)>

[0120] 본 발명의 액정 배향제는, 잔류 DC 유래의 잔상을 줄이는 관점에서, 테트라카르복실산 유도체 성분과 디아민 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체 (B) (이하, 중합체 (B) 라고도 한다) 를 함유해도 된다. 폴리이미드 전구체 (B) 는, 1 종으로 구성되어도 되고, 2 종 이상으로 구성되어도 된다. 폴리이미드 전구체 (B) 의 구체예로는, 폴리아믹산 또는 그 유도체 (예를 들어, 폴리아믹산에스테르) 를 들 수 있고, 그 중에서도 폴리아믹산이 바람직하다.

[0121] 중합체 (B) 를 얻기 위한 테트라카르복실산 유도체 성분으로는, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물, 지환식 테트라카르복실산 2 무수물, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 비고리형 지방족 테트라카르복실산 2 무수물, 지환식 테트라카르복실산 2 무수물, 방향족 테트라카르복실산 2 무수물의 구체예로는, 상기 특정 중합체에서 예시한 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 들 수 있다.

그 중에서도 바람직한 테트라카르복실산 유도체 성분으로는, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체, 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 이들의 유도체를 포함하는 것이 바람직하고, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물, 상기 식 (3) 으로 나타내는 화합물 또는 이들의 유도체가 보다 바람직하다. 테트라카르복실산 유도체 성분은, 1 종의 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0122] 중합체 (B) 를 얻기 위한 테트라카르복실산 유도체 성분으로는, 바람직하게는, X 가, 상기 식 (X1-1) ~ (X1-10), (X1-21), (X1-23) ~ (X1-25) 에서 선택되는 식 (3) 으로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.

[0123] 상기 식 (3) 으로 나타내는 테트라카르복실산 2 무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물 또는 이들의 유도체의 사용 비율은, 중합체 (B) 의 합성에 사용되는 전체 테트라카르복실산 유도체 성분 1 몰에 대해, 1 ~ 100 몰% 가 바람직하고, 5 ~ 100 몰% 가 보다 바람직하고, 10 ~ 100 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0124] 중합체 (B) 를 얻기 위한 디아민 성분으로는, 예를 들어, 상기 특정 중합체에서 예시한 디아민 성분을 들 수 있다. 그 중에서도, 분자 내에 우레아 결합, 아미드 결합, 카르복시기 및 하이드록시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 디아민 (이하, 디아민 (b1) 이라고도 한다.) 및, 상기 특정 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민 (이하, 디아민 (b2) 라고도 한다.) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 디아민 성분은, 1 종의 디아민을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0125] 중합체 (B) 는 1 성분 또는 2 성분 이상의 폴리이미드 전구체로 구성되어도 된다. 중합체 (B) 의 보다 바람

직한 구체적인 양태로는, 상기 디아민 (b1) 과 상기 디아민 (b2) 를 포함하는 디아민 성분과, 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (이하, 공중합체라고도 한다), 상기 디아민 (b1) 을 포함하는 디아민 성분과, 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (B-p1) 과, 상기 디아민 (b2) 를 포함하는 디아민 성분과, 테트라카르복실산 유도체 성분의 반응물인 폴리이미드 전구체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (B-p2) 와의 혼합물 (이하, 중합체 블렌드라고도 한다.) 을 들 수 있다. 상기 공중합체 또는 중합체 블렌드는 단독으로 사용해도 되고, 조합하여 사용해도 된다.

[0126] 상기 공중합체에 있어서, 디아민 (b1) 의 바람직한 사용량은, 중합체 (B) 를 제조하기 위한 디아민 성분의 전체량에 대해, 30 ~ 100 몰% 이며, 보다 바람직하게는 40 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 50 ~ 100 몰% 이다.

[0127] 상기 공중합체에 있어서, 디아민 (b2) 의 바람직한 사용량은, 중합체 (B) 를 제조하기 위한 디아민 성분의 전체량에 대해, 30 ~ 100 몰% 이며, 보다 바람직하게는 40 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 50 ~ 100 몰% 이다.

[0128] 상기 중합체 블렌드에 있어서, 디아민 (b1) 및 디아민 (b2) 의 바람직한 사용량은, 각각, 중합체 (B-p1) 및 중합체 (B-p2) 를 제조하기 위한 디아민 성분의 전체량에 대해, 20 ~ 100 몰% 이다. 디아민 (b1) 의 보다 바람직한 사용량은, 중합체 (B-p1) 을 제조하기 위한 디아민 성분의 전체량에 대해, 20 ~ 90 몰% 이며, 더욱 바람직하게는 20 ~ 80 몰% 이다. 디아민 (b2) 의 보다 바람직한 사용량은, 중합체 (B-p2) 를 제조하기 위한 디아민 성분의 전체량에 대해, 20 ~ 80 몰% 이며, 더욱 바람직하게는 30 ~ 80 몰% 이다.

[0129] 상기 디아민 (b1) 의 구체예로는, 상기 식 (1a) ~ (1b) 로 나타내는 디아민, 상기 식 (4-1) 로 나타내는 디아민, 상기 식 (h-1) ~ (h-6) 으로 나타내는 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 또는 3,5-디아미노벤조산 또는 상기 식 (3b-1) ~ 식 (3b-4) 로 나타내는 디아민을 들 수 있다.

[0130] 상기 디아민 (b2) 의 구체예로는, 상기 특정 중합체에서 예시한 디아민을 들 수 있다. 그 중에서도 상기 식 (Dp-1) ~ (Dp-8) 로 나타내는 디아민, 상기 식 (z-1) ~ 식 (z-18) 로 나타내는 디아민이 바람직하다.

[0131] 상기 중합체 (B-p1) 의 함유량과 상기 중합체 (B-p2) 의 함유량의 질량 비율은, 5/95 ~ 95/5 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10/90 ~ 90/10 이다.

[0132] 잔류 DC 유래의 잔상이 적은 관점에 있어서, 특정 중합체와 중합체 (B) 의 함유 비율이, [특정 중합체]/[중합체 (B)] 의 질량비로 10/90 ~ 90/10 인 것이 바람직하고, 20/80 ~ 90/10 인 것이 보다 바람직하고, 20/80 ~ 80/20 인 것이 특히 바람직하다.

[0133] <특정 중합체, 중합체 (B) 의 제조 방법>

[0134] 본 발명에 사용되는 폴리이미드 전구체는, 예를 들어, 국제 공개 공보 WO 2013/157586 에 기재되는 공지된 방법으로 합성할 수 있다.

[0135] 또, 상기 폴리이미드 전구체를 폐환 (이미드화) 시킴으로써 폴리이미드를 얻을 수 있다. 또한, 본 명세서에서 말하는 이미드화율이란, 테트라카르복실산 2 무수물 또는 그 유도체 유래의 이미드기와 카르복시기 (또는 그 유도체) 의 합계량에서 차지하는 이미드기의 비율이다. 폴리이미드에 있어서는, 이미드화율은 반드시 100 % 일 필요는 없고, 용도나 목적에 따라 임의로 조제할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 특정 중합체인 폴리이미드 (A) 의 이미드화율은, 표시 불량의 발생률을 낮게 하는 관점에서 20 ~ 100 % 가 바람직하고, 50 ~ 99 % 가 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70 ~ 99 % 이다.

[0136] 폴리이미드 전구체를 이미드화시키는 방법으로는, 예를 들어, 폴리이미드 전구체의 용액을 그대로 가열하는 열이미드화 또는 폴리이미드 전구체의 용액에 촉매를 첨가하는 촉매 이미드화를 들 수 있다.

[0137] 폴리이미드 전구체를 용액 중에서 열이미드화시키는 경우의 온도는, 바람직하게는 100 ~ 400 ℃, 보다 바람직하게는 120 ~ 250 ℃ 이며, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 계 외로 제거하면서 실시하는 것이 바람직하다.

[0138] 폴리이미드 전구체의 촉매 이미드화는, 폴리이미드 전구체의 용액에, 염기성 촉매와 산 무수물을 첨가하고, -20 ~ 250 ℃, 바람직하게는 0 ~ 180 ℃ 에서 교반함으로써 실시할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아믹산기의 0.5 ~ 30 몰배, 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이며, 산 무수물의 양은 아믹산기의 1 ~ 50 몰배, 바람직하게는 3

~ 30 몰배이다. 염기성 촉매로는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등을 들 수 있고, 그 중에서도 피리딘은 반응을 진행시키는 데에 적절한 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.

[0139] 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 감압 하에서, 상온 혹은 가열하여 건조시킬 수 있다. 또, 침전 회수한 중합체를, 유기 용매에 재용해시켜, 재침전 회수하는 조작을 2 ~ 10 회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 줄일 수 있다. 이 때의 용매로서 예를 들어, 알코올류, 케톤류 또는 탄화수소 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 3 종류 이상의 용매를 사용하면 보다 더 정제의 효율이 높아지므로 바람직하다.

[0140] 본 발명에서 사용하는 중합체의 분자량은, 거기서부터 얻어지는 액정 배향막의 강도, 막형성시의 작업성 및 도막성을 고려했을 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.

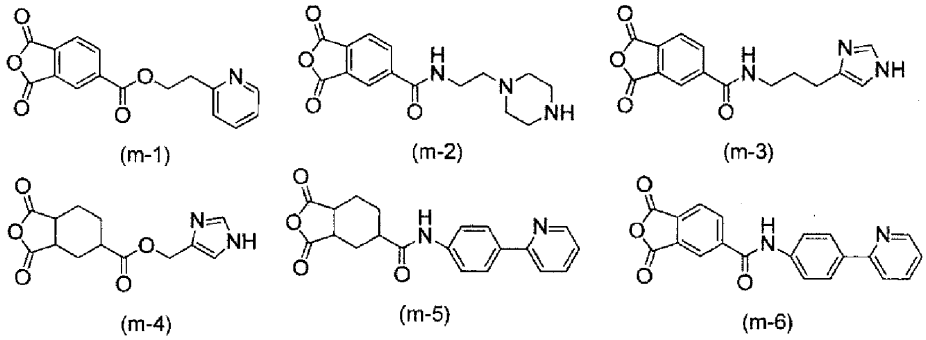
[0141] <말단 수식제>

[0142] 본 발명에 있어서의 특정 중합체, 중합체 (B) 를 합성할 때에, 상기와 같은 테트라카르복실산 유도체 성분, 및 디아민 성분과 함께, 적당한 말단 수식제를 사용하여 말단 수식형의 중합체를 합성하는 것으로 해도 된다. 말단 수식형의 중합체는, 도막에 의해 얻어지는 액정 배향막의 막 경도의 향상이나, 시일제와 액정 배향막의 밀착 특성의 향상이라는 효과를 갖는다.

[0143] 본 발명에 있어서의 특정 중합체, 중합체 (B) 의 말단의 예로는, 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기, 이소시아네이트기 또는 이들의 유도체를 들 수 있다. 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기, 이소시아네이트기는 통상적인 축합 반응에 의해 얻어지고, 상기 유도체는, 예를 들어, 이하의 말단 수식제를 사용하여, 말단을 수식함으로써 얻을 수 있다.

[0144] 말단 수식제로는, 예를 들어 무수 아세트산, 무수 말레산, 무수 나딕산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-하이드록시프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 하기 식 (m-1) ~ (m-6) 으로 나타내는 화합물, 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 ;

[0145] [화학식 28]



[0146]

[0147] 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, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민 등의 모노아민 화합물 ; 에틸이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트 등의 모노이소시아네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0148] 말단 수식제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대해, 0.01 ~ 20 몰부로 하는 것이 바람

직하고, 0.01 ~ 10 몰부로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0149] <액정 배향제>

[0150] 본 발명의 액정 배향제는, 특정 중합체 및 필요에 따라 중합체 (B) 를 함유한다. 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분의 함유량은, 바람직하게는, 0.1 ~ 30 질량%, 보다 바람직하게는, 3 ~ 10 질량% 이다.
액정 배향제에 포함되는 특정 중합체 및 중합체 (B) 의 함유량의 합계는, 바람직하게는, 1 ~ 9 질량%, 보다 바람직하게는, 1.5 ~ 9 질량% 이다. 또한, 합계라고 하는 경우, 구성 단위 요소의 1 또는 2 이상이 0 질량% 인 경우도 포함된다.

[0151] 본 발명의 액정 배향제는, 특정 중합체, 중합체 (B) 에 더해, 그 밖의 중합체를 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 중합체의 종류로는, 폴리이미드 전구체 (B) 의 이미드화물인 폴리이미드 (B) (단, 특정 중합체인 폴리이미드 (A) 를 제외한다.), 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리오르가노실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 또는 그 유도체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0152] 액정 배향제는, 액정 배향막을 제작하기 위해서 사용되는 것이며, 균일한 박막을 형성시킨다는 관점에서, 도포액의 형태를 취한다. 본 발명의 액정 배향제에 있어서도 상기한 중합체 성분과 유기 용매를 함유하는 도포액인 것이 바람직하다.

[0153] 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 중합체 성분이 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸락토아미드, 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-메톡시프로필-2-피롤리돈, N-에톡시에틸-2-피롤리돈, N-메톡시부틸-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 (이들을 총칭하여「양용매」라고도 말한다) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드 또는 γ-부티로락톤이 바람직하다. 양용매의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 용매 전체의 20 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하고, 특히 바람직한 것은, 30 ~ 80 질량% 이다.

[0154] 또, 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 상기 용매에 더해 액정 배향제를 도포할 때의 도포성이나 도막의 표면 평활성을 향상시키는 용매 (빈용매라고도 한다.) 를 병용한 혼합 용매의 사용이 바람직하다. 병용하는 유기 용매의 구체예를 하기하지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0155] 예를 들어, 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디이소부틸카르비놀(2,6-디메틸-4-헵탄올), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 1,2-부톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 3-에톡시부틸아세테이트, 1-메틸펜틸아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 1-(2-부톡시에톡시)-2-프로판올, 2-(2-부톡시에톡시)-1-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 락트산n-부틸, 락트산이소아밀, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디이소부틸케톤(2,6-디메틸-4-헵타논) 등을 들 수 있다.

[0156] 그 중에서도, 디이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 또는 디이소부틸케톤이 바람직하다.

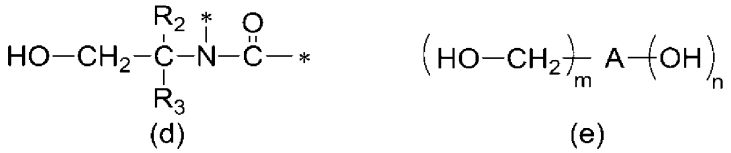
[0157] 양용매와 빈용매의 바람직한 용매의 조합으로는, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르와 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트,

N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 2,6-디메틸-4-헵타논, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 2,6-디메틸-4-헵탄올, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디프로필렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다. 빈용매의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 용매 전체의 1 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하다. 빈용매의 종류 및 함유량은, 액정 배향제의 도포 장치, 도포 조건, 도포 환경 등에 따라 적절히 선택된다.

[0158] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 성분 및 유기 용매 이외의 성분 (이하, 첨가제 성분이라고도 한다.) 을 추가적으로 함유해도 된다. 이와 같은 첨가제 성분으로는, 액정 배향막과 기판의 밀착성이나 액정 배향막과 시일제의 밀착성을 높이기 위한 밀착 보조제, 액정 배향막의 강도를 높이기 위한 화합물 (이하, 가교성 화합물이라고도 한다.), 액정 배향막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 유전체나 도전 물질, 이미드화 촉진제 등을 들 수 있다.

[0159] 상기 가교성 화합물로서 AC 잔상 (장시간의 교류 구동에 수반하여 발생하는, 액정 배향막의 배향 성능이 저하되는 것에 의해 발생하는 잔상) 에 대해 양호한 내성을 발현하고, 막강도의 개선이 높은 관점에서, 옥시라닐기, 옥세타닐기, 보호 이소시아네이트기, 보호 이소티오시아네이트기, 옥사졸린 고리 구조를 포함하는 기, 멜드럼산 구조를 포함하는 기, 시클로카보네이트기 및 하기 식 (d) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 화합물, 또는 하기 식 (e) 로 나타내는 화합물에서 선택되는 화합물 (이하, 이들을 총칭하여 화합물 (C) 라고도 한다.) 이어도 된다.

[0160] [화학식 29]



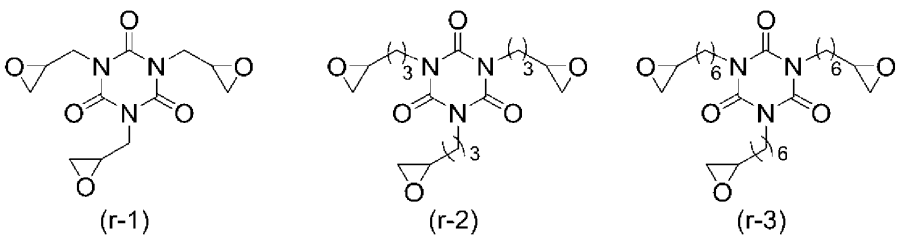
(d) (e)

[0161]

[0162] (R_2 및 R_3 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 또는「*-CH_2-OH」이다. * 는 결합손인 것을 나타낸다. A 는 방향 고리를 갖는 (m + n) 가의 유기기를 나타낸다. m 은 1 ~ 6 의 정수를 나타내고, n 은 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. A 의 방향 고리는 1 가의 기로 치환되어도 되고, 그 1 가의 기의 구체예로는, 상기 식 (O) 의 Ar 의 치환기로 나타낸 1 가의 유기기 (단, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기를 제외한다.) 를 들 수 있다.)

[0163] 옥시라닐기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 평10-338880호의 단락 [0037] 에 기재된 화합물이나, 국제 공개 제2017/170483호에 기재된 트리아진 고리를 골격에 갖는 화합물 등의, 2 개 이상의 옥시라닐기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 중, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라글리시딜-p-페닐렌디아민, 하기 식 (r-1) ~ (r-3) 으로 나타내는 화합물 등의 질소 원자를 함유하는 화합물이어도 된다.

[0164] [화학식 30]



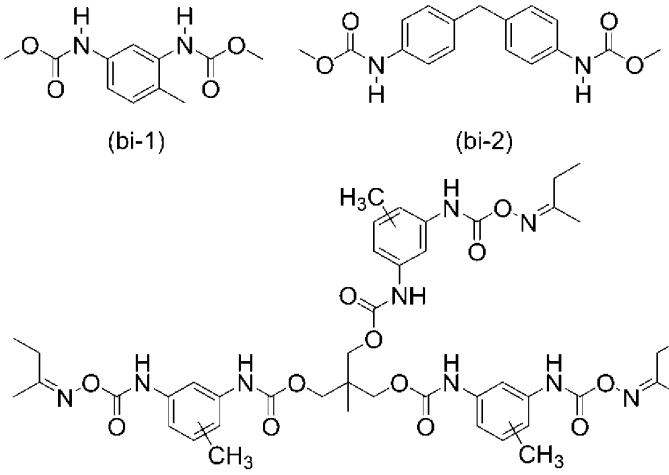
(r-1) (r-2) (r-3)

[0165]

[0166] 옥세타닐기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개 제2011/132751호의 단락 [0170] ~ [0175] 에 기재된 2 개 이상의 옥세타닐기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.

[0167] 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 2014-224978호의 단락 [0046] ~ [0047] 에 기재된 2 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 국제 공개 제2015/141598호의 단락 [0119] ~ [0120] 에 기재된 3 개 이상의 보호 이소시아네이트기를 갖는 화합물 등을 들 수 있고, 하기 식 (bi-1) ~ (bi-3) 으로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0168] [화학식 31]



[0169]

[0170] 보호 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 2016-200798호에 기재된, 2 개 이상의 보호 이소티오시아네이트기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0171] 옥사졸린 고리 구조를 포함하는 기를 갖는 화합물의 구체예로는, 일본 공개특허공보 2007-286597호의 단락 [0115] 에 기재된, 2 개 이상의 옥사졸린 구조를 포함하는 화합물을 들 수 있다.

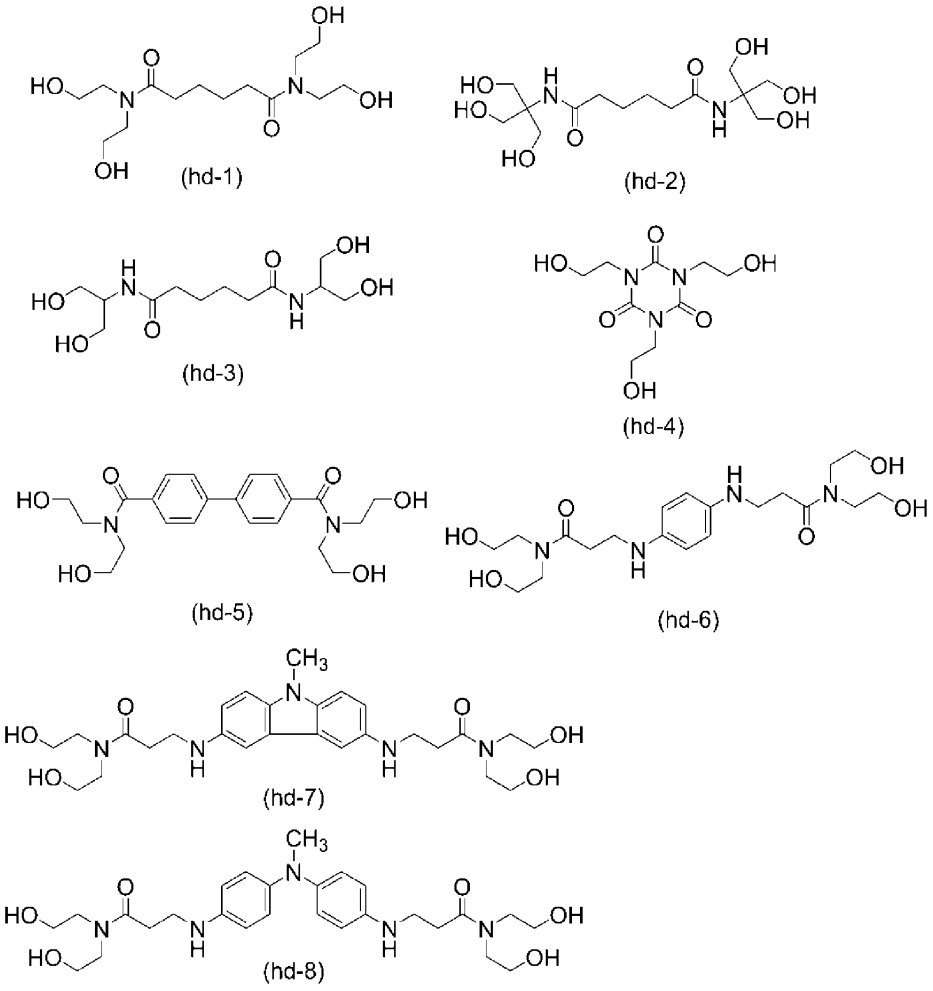
[0172] 멜드럼산 구조를 포함하는 기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개 제2012/091088호에 기재된, 멜드럼산 구조를 2 개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0173] 시클로카보네이트기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개 제2011/155577호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0174] 상기 식 (d) 로 나타내는 기의 R_2, R_3 의 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등을 들 수 있다.

[0175] 상기 식 (d) 로 나타내는 기를 갖는 화합물의 구체예로는, 국제 공개 제2015/072554호나, 일본 공개특허공보 2016-118753호의 단락 [0058] 에 기재된, 상기 식 (d) 로 나타내는 기를 2 개 이상 갖는 화합물, 일본 공개특허공보 2016-200798호에 기재된 화합물 등을 들 수 있고, 하기 식 (hd-1) ~ (hd-8) 로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0176] [화학식 32]

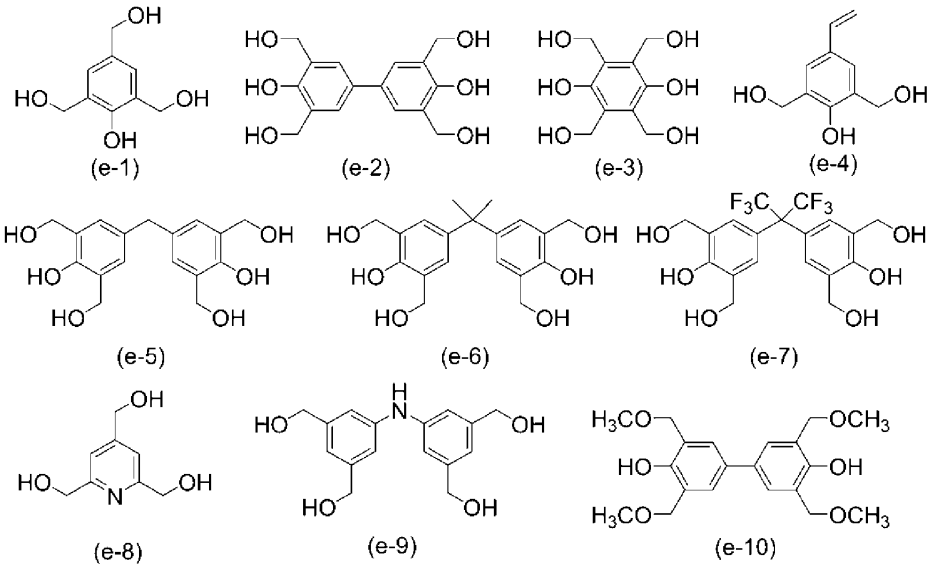


[0177]

[0178] 상기 식 (e) 의 A 에 있어서의 방향 고리를 갖는 (m + n) 가의 유기기로는, 예를 들어, 탄소수 6 ~ 30 의 (m + n) 가의 방향족 탄화수소기, 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기가 직접 또는 연결기를 개재하여 결합한 (m + n) 가의 유기기, 방향족 복소 고리를 갖는 (m + n) 가의 기를 들 수 있다. 상기 방향족 탄화수소로는, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌 등을 들 수 있다. 방향족 복소 고리로는, 예를 들어 피롤 고리, 이미다졸 고리, 피라졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 카르바졸 고리, 피리다진 고리, 피라진 고리, 벤조이미다졸 고리, 인돌 고리, 퀴녹살린 고리, 아크리딘 고리 등을 들 수 있다. 상기 연결기로는, -NR- (R 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다.), 탄소수 1 ~ 10 의 알킬렌기, 또는 상기 알킬렌기로부터 수소 원자를 하나 제거한 기, 2 가 또는 3 가의 시클로헥산 고리 등을 들 수 있다. 또한, 상기 알킬렌기의 임의의 수소 원자는, 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기 등의 유기기로 치환되어도 된다.

구체예를 든다면, 국제 공개 제2010/074269호에 기재된 화합물, 하기 식 (e-1) ~ (e-10) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0179] [화학식 33]



[0180]

[0181] 상기 화합물은 가교성 화합물의 일례이며, 이들로 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 이상 조합해도 된다.

[0182] 본 발명의 액정 배향제에 있어서의, 가교성 화합물의 함유량은, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대해, 0.5 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 가교 반응이 진행되고, 또한 AC 잔상에 대해 양호한 내성을 발현하는 관점에서, 보다 바람직하게는 1 ~ 15 질량부이다.

[0183] 상기 밀착 보조제로는, 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 트리스-(트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 실란 커플링제를 들 수 있다. 실란 커플링제를 사용하는 경우에는, AC 잔상에 대해 양호한 내성을 발현하는 관점에서, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분 100 질량부에 대해 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0184] 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.

[0185] 특히 바람직한 고형분 농도의 범위는, 기판에 액정 배향제를 도포할 때에 사용하는 방법에 따라 상이하다. 예를 들어 스핀 코트법에 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 의해 용액 점도를 12 ~ 50 mPa·s 의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다. 잉크젯법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 1 ~ 5 질량% 의 범위로 하

고, 그것에 의해, 용액 점도를 3 ~ 15 mPa·s 의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0186] <액정 배향막·액정 표시 소자>

[0187] 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 의해 제조할 수 있다.

[0188] (1) 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정

[0189] 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 기판으로서는, 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 있고, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다. 또, IPS 형 또는 FFS 형의 액정 소자를 제조하는 경우에는, 즐치형으로 패터닝된 투명 도전막 또는 금속막으로 이루어지는 전극이 형성되어 있는 기판과, 전극이 형성되어 있지 않은 대향 기판을 사용한다.

[0190] (2) 도막을 소성하는 공정

[0191] 액정 배향제 도포 후, 도포한 배향제의 액 떨어짐 방지 등의 목적에서, 바람직하게는 먼저 예비 가열 (프리베이크) 이 실시된다. 프리베이크 온도는, 바람직하게는 30 ~ 200 ℃ 이며, 보다 바람직하게는 40 ~ 150 ℃ 이며, 특히 바람직하게는 40 ~ 100 ℃ 이다. 프리베이크 시간은 바람직하게는 0.25 ~ 10 분이며, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 분이다. 그리고, 추가로 가열 (포스트베이크) 공정이 실시되는 것이 바람직하다. 이 포스트베이크 온도는 바람직하게는 80 ~ 300 ℃ 이며, 보다 바람직하게는 120 ~ 250 ℃ 이다. 포스트베이크 시간은 바람직하게는 5 ~ 200 분이며, 보다 바람직하게는 10 ~ 100 분이다. 이와 같이 하여 형성되는 막의 막두께는, 5 ~ 300 ㎚ 가 바람직하고, 10 ~ 200 ㎚ 가 보다 바람직하다.

[0192] 상기 공정 (1) 에서 형성한 도막을 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수 있지만, 그 도막에 대해 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 대해 편광 또는 비편광의 방사선을 조사하는 광배향 처리 등을 들 수 있다.

[0193] 광배향 처리에 있어서, 도막에 조사하는 방사선으로는, 예를 들어 150 ~ 800 ㎚ 의 파장의 광을 포함하는 자외선 및 가시광선을 사용할 수 있다. 방사선이 편광인 경우, 직선 편광이어도 부분 편광이어도 된다. 또, 사용하는 방사선이 직선 편광 또는 부분 편광인 경우에는, 조사는 기판면에 수직인 방향으로부터 실시해도 되고, 비스듬한 방향으로부터 실시해도 되며, 또는 이들을 조합하여 실시해도 된다. 비편광의 방사선을 조사하는 경우에는, 조사 방향은 비스듬한 방향으로 한다.

[0194] (3) 액정 셀을 제작하는 공정

[0195] 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2 장 준비하고, 대향 배치한 2 장의 기판간에 액정을 배치한다. 구체적으로는 이하의 두 가지 방법을 들 수 있다. 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 첩합 (貼合) 하고, 기판 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정 조성물을 주입 충전하여 막면에 접촉시킨 후, 주입 구멍을 봉지한다.

[0196] 또, 제 2 방법은, ODF (One Drop Fill) 방식이라고 불리는 수법이다. 액정 배향막을 형성한 2 장의 기판 중 일방의 기판 상의 소정의 장소에, 예를 들어 자외광 경화성의 시일제를 도포하고, 추가로 액정 배향막면 상의 소정의 몇 지점에 액정 조성물을 적하한다. 그 후, 액정 배향막이 대향하도록 타방의 기판을 첩합하여 액정 조성물을 기판의 전체면에 눌러서 퍼지게 하여 막면에 접촉시킨다. 이어서, 기판의 전체면에 자외광을 조사하여 시일제를 경화시킨다. 어느 방법에 의한 경우에도, 나아가, 사용한 액정 조성물이 등방상을 취하는 온도까지 가열한 후, 실온까지 서랭함으로써, 액정 충전시의 유동 배향을 제거하는 것이 바람직하다.

[0197] 또한, 도막에 대해 러빙 처리를 실시한 경우에는, 2 장의 기판은, 각 도막에 있어서의 러빙 방향이 서로 소정의

각도, 예를 들어 직교 또는 역평행이 되도록 대향 배치된다.

[0198] 시일제로는, 예를 들어 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다. 액정으로는, 예를 들어, 네마틱 액정 및 스멕틱 액정을 들 수 있고, 그 중에서도 네마틱 액정이 바람직하다.

[0199] 그리고, 필요에 따라 액정 셀의 외측 표면에 편광판을 첩합함으로써 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 액정 셀의 외표면에 첩합되는 편광판으로는, 예를 들어, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨「H 막」이라고 칭해지는 편광 필름을 아세트산 셀룰로오스 보호막 사이에 끼운 편광판 또는 H 막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

[0200] 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.

[0201] 실시예

[0202] 이하에, 본 발명에 대해 실시예 등을 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 화합물, 용매의 약호는, 이하와 같다.

[0203] (유기 용매)

[0204] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

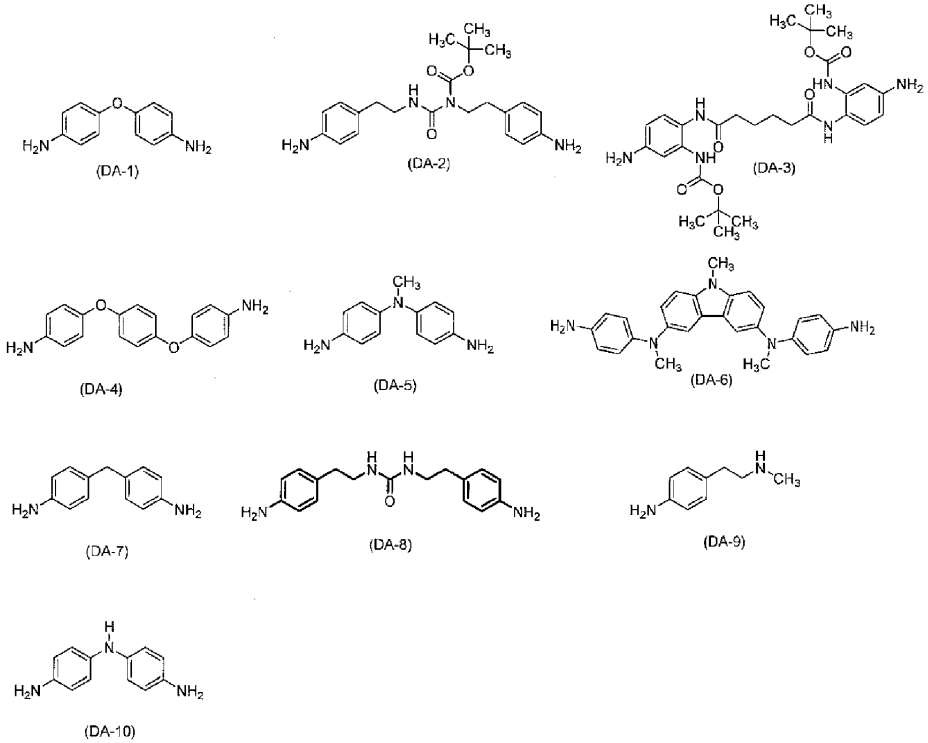
[0205] GBL : γ-부티로락톤

[0206] BCA : 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트

[0207] (디아민)

[0208] DA-1 ~ DA-10 : 하기 구조식으로 나타내는 화합물

[0209] [화학식 34]

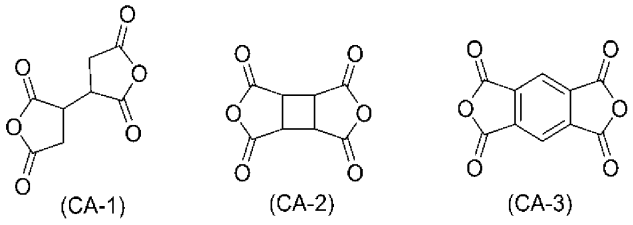


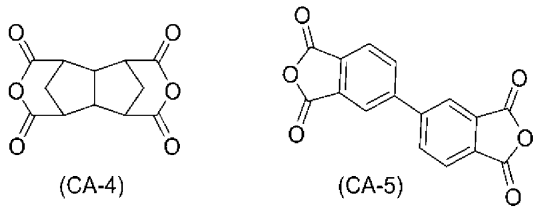
[0210]

[0211] (테트라카르복실산 유도체)

[0212] CA-1 ~ CA-5 : 하기 구조식으로 나타내는 화합물

[0213] [화학식 35]





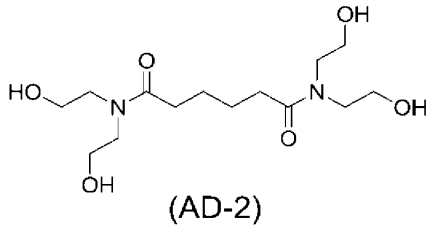
[0214]

[0215] (첨가제)

[0216] AD-1 : 3-글리시독시프로필트리에톡시실란

[0217] AD-2 : 하기 구조식으로 나타내는 화합물.

[0218] [화학식 36]



[0219]

[0220] <점도>

[0221] 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.

[0222] <폴리이미드의 이미드화율의 측정>

[0223] 합성예에 있어서의 폴리이미드의 이미드화율은 다음과 같이 하여 측정하였다. 폴리이미드 분말 30 mg 을 NMR (핵자기 공명) 샘플관 (NMR 샘플링 튜브 스탠다드, ϕ5 (쿠사노 과학사 제조)) 에 넣고, 중수소화디메틸술폭시드 (DMSO-d6, 0.05 질량% TMS (테트라메틸실란) 혼합품) (0.53 ml) 를 첨가하고, 초음파를 가해 완전하게 용해시켰다. 이 용액을 NMR 측정기 (JNW-ECA500) (닛폰 전자 데이텀사 제조) 로 500 ㎒ 의 프로톤 NMR 을 측정하였다. 이미드화율은, 이미드화 전후에서 변화하지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로서 정하고, 이 프로톤의 피크 적산치와, 9.5 ppm ~ 10.0 ppm 부근에 나타나는 아믹산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산치를 사용하여 이하의 식에 의해 구하였다.

[0224] 이미드화율 (%) = (1 - α · x/y) × 100

[0225] 상기 식에 있어서, x 는 아믹산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산치, y 는 기준 프로톤의 피크 적산치, α 는 폴리아믹산 (이미드화율이 0 %) 의 경우에 있어서의 아믹산의 NH 기 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.

[0226] [중합체의 합성]

[0227] (합성예 1)

[0228] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 200 mL 4 구 플라스크에, DA-1 을 8.04 g (40.2 mmol), DA-2 를 4.36 g

(10.9 mmol), DA-3 을 12.2 g (21.9 mmol) 칭량하여 취하고, NMP 를 98.4 g 더해, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 수랭 하에서 교반하면서, CA-1 을 9.40 g (47.4 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 37.6 g 더해, 질소 분위기하 50 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 또한, CA-2 를 4.65 g (23.7 mmol) 첨가하고, 추가로 NMP 를 18.6 g 더해, 질소 분위기하 23 ℃ 에서 2 시간 교반하고, 폴리아믹산 (PAA-0) 의 용액을 얻었다 (점도 : 1250 mPa·s).

[0229] 교반자가 들어간 200 mL 삼각 플라스크에 얻어진 상기 폴리아믹산 (PAA-0) 의 용액을 100 g 취하고, 말단 수식제인 2 탄산디-tert-부틸 (이하, Boc_2O 라고도 한다) 을 1.24 g (5.68 mmol) 첨가하고, 40 ℃ 에서 15 시간 교반한 후에, 말단 수식된 폴리아믹산 (PAA-0-1) 의 용액을 얻었다.

[0230] 교반자가 들어간 200 mL 삼각 플라스크에, 상기 (PAA-0-1) 의 용액을 100 g 분취하고, NMP 를 66.7 g, 무수 아세트산을 14.2 g, 피리딘을 4.70 g 더해, 실온에서 30 분간 교반한 후, 60 ℃ 에서 4 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 650 g 의 메탄올 안에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 이 침전물을 메탄올로 세정한 후, 온도 80 ℃ 에서 감압 건조시켜, 폴리이미드의 분말 (이미드화율 : 89 %) 을 얻었다.

[0231] 또한, 교반자가 들어간 100 mL 삼각 플라스크에, 이 폴리이미드의 분말을 9.60 g 분취하고, NMP 를 70.4 g 더해, 70 ℃ 에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 폴리이미드 (SPI-1) 의 용액을 얻었다.

[0232] <합성예 2 ~ 4>

[0233] 하기 표 1 에 나타내는, 디아민 및 테트라카르복실산 유도체를 사용하고, 각각, 합성예 1 과 동일한 순서로 실시함으로써, 하기 표 1 에 나타내는 폴리이미드 (SPI-2) ~ (SPI-4) 의 용액을 얻었다. 표 1 중, 화합물명 밑에 표기되어 있는 수치는, 테트라카르복실산 유도체 성분에 대해서는, 합성에 사용한 테트라카르복실산 유도체의 질량 (g) 을 나타내고, 디아민 성분에 대해서는, 합성에 사용한 디아민의 질량 (g) 을 나타낸다. 말단 수식 처리에 대해서는, Boc_2O 라고 기재되어 있는 것은, 합성예 1 과 동일한 순서로 실시하였다.

표 1

[0234]

	중합체	테트라카르복실산 유도체		디아민			말단 수식	이미드화율
합성예 1	SPI-1	CA-1 9.40 g	CA-2 4.65 g	DA-1 8.04 g	DA-2 4.36 g	DA-3 12.2 g	Boc_2O	89%
합성예 2	SPI-2	CA-1 9.66 g	CA-2 4.74 g	DA-2 8.96 g	DA-3 6.26 g	DA-4 12.1 g	Boc_2O	90%
합성예 3	SPI-3	CA-1 9.02 g	CA-2 4.46 g	DA-2 4.18 g	DA-3 11.7 g	DA-4 11.3 g	Boc_2O	88%
합성예 4	SPI-4	CA-1 9.02 g	CA-2 4.46 g	DA-3 15.6 g	DA-4 12.3 g	---	Boc_2O	89%

[0235] <합성예 5 ~ 11>

[0236] 하기 표 2 에 나타내는, 디아민 및 테트라카르복실산 유도체를 사용하고, 각각, 합성예 1 과 동일한 순서로 실시함으로써, 하기 표 2 에 나타내는 폴리아믹산 (PAA-1) ~ (PAA-7) 의 용액을 얻었다. 표 2 중, 화합물명 밑에 표기되어 있는 수치는, 테트라카르복실산 유도체 성분에 대해서는, 합성에 사용한 테트라카르복실산 유도체의 질량 (g) 을 나타내고, 디아민 성분에 대해서는, 합성에 사용한 디아민의 질량 (g) 을 나타낸다.

표 2

		산이무수물		디아민			고형분 농도 (%)
합성예5	PAA-1	CA-2 9.32 g	—	DA-6 12.6 g	DA-7 3.97 g	—	12
합성예6	PAA-2	CA-2 7.26 g	CA-3 2.18 g	DA-5 4.27 g	DA-6 6.32 g	DA-7 2.97 g	15
합성예7	PAA-3	CA-2 6.04 g	CA-4 8.76 g	DA-8 12.5 g	DA-9 4.21 g	—	15
합성예8	PAA-4	CA-1 6.94 g	CA-2 6.04 g	DA-1 5.61 g	DA-8 6.27 g	DA-9 3.16 g	15
합성예9	PAA-5	CA-1 6.94 g	CA-2 6.04 g	DA-8 12.5 g	DA-9 4.21 g	—	15
합성예10	PAA-6	CA-2 9.18 g	CA-5 6.36 g	DA-7 14.3 g	—	—	15
합성예11	PAA-7	CA-4 7.51 g	CA-5 7.94 g	DA-2 4.78 g	DA-7 3.57 g	DA-10 5.98 g	15

[0237]

[0238] [액정 배향제의 조제]

[0239] <실시예 1 ~ 6, 비교예 1 ~ 5>

[0240] 샘플관에 합성예 1 ~ 11 에서 얻어진 폴리아믹산 및 폴리이미드의 용액을, 각각 하기 표에 나타내는 양을 칭량하여 취하고, 또한 NMP, GBL, BCA, AD-1 을 1 질량% 포함하는 GBL 용액 및 AD-2 를 10 질량% 포함하는 NMP 용액을 하기 표에 나타내는 양을 각각 칭량하여 취하고, 교반하면서 더하였다. 실온에서 2 시간 교반함으로써, 액정 배향제 (1) ~ (11) 을 얻었다.

표 3

	액정 배향제	폴리머 1	폴리머 2	폴리머 3	NMP	GBL	BCA	AD-1	AD-2
실시예1	(1)	SPI-1 4.83 g	—	—	1.75 g	10.4 g	3.00 g	—	—
실시예2	(2)	SPI-1 0.97 g	PAA-1 2.90 g	PAA-3 0.77 g	1.77 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
실시예3	(3)	SPI-1 0.97 g	PAA-2 2.42 g	PAA-4 1.16 g	1.86 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
실시예4	(4)	SPI-1 0.97 g	PAA-2 2.90 g	PAA-5 0.77 g	1.77 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
실시예5	(5)	SPI-1 2.00 g	PAA-6 3.73 g	—	0.83 g	9.40 g	3.00 g	0.80 g	0.24 g
실시예6	(6)	SPI-1 1.33 g	PAA-0 0.40 g	PAA-7 3.73 g	1.09 g	9.40 g	3.00 g	0.80 g	0.24 g

[0241]

표 4

		폴리머 1	폴리머 2	폴리머 3	NMP	GBL	BCA	AD-1	AD-2
비교예1	(7)	SPI-2 4.83 g	—	—	1.57 g	9.84 g	3.00 g	—	—
비교예2	(8)	SPI-3 4.83 g	—	—	1.57 g	9.84 g	3.00 g	—	—
비교예3	(9)	SPI-4 4.83 g	—	—	1.57 g	9.84 g	3.00 g	—	—
비교예4	(10)	SPI-2 0.97 g	PAA-1 2.90 g	PAA-3 0.77 g	1.77 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g
비교예5	(11)	SPI-2 0.97 g	PAA-1 1.93 g	PAA-3 1.55 g	1.96 g	9.84 g	3.00 g	0.58 g	0.17 g

[0242]

[0243] 이하에, 프리틸트각, 전압 유지율을 평가하기 위한 액정 표시 소자의 제작 방법을 나타낸다.

[0244] [액정 표시 소자의 제작]

[0245] 처음에 전극이 부착된 기판을 준비하였다. 기판은, 30 ㎜ × 40 ㎜ 의 크기로, 두께가 1.1 ㎜ 인 유리 기판이다. 기판 상에는 막두께 35 ㎚ 의 ITO 전극이 형성되어 있고, 전극은 세로 40 ㎜, 가로 10 ㎜ 의 스트라이프 패턴이다.

[0246] 다음으로, 상기에서 얻어진 액정 배향제를 구멍 직경 1.0 ㎛ 의 필터로 여과한 후, 준비된 상기 전극 부착 기판에, 스핀 코트 도포로 도포하였다. 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 2 분간 건조시킨 후, 230 ℃ 의 IR 식 오븐으로 20 분간 소성을 실시하고, 막두께 100 ㎚ 의 도막을 형성시켜 액정 배향막 부착 기판을 얻었다. 이 액정 배향막을 레이온천으로 러빙 (롤러 직경 : 120 ㎜, 롤러 회전수 : 1000 rpm, 이동 속도 : 20 ㎜/sec, 압입 길이 : 0.4 ㎜) 한 후, 순수 중에서 1 분간 초음파 조사를 하여 세정을 실시하고, 에어 블로우로 물방울을 제거한 후, 80 ℃ 에서 10 분간 건조시켜 액정 배향막 부착 기판을 얻었다. 이 액정 배향막 부착 기판을 2 장 준비하고, 그 1 장의 액정 배향막면 상에 4 ㎛ 의 스페이서를 산포한 후, 그 위로부터 시일제를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을 러빙 방향이 역방향, 또한 막면이 마주보도록 하여 맞붙인 후, 시일제를 경화시켜 공셀을 제작하였다. 이 공셀에 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.

[0247] <프리틸트각>

[0248] 옵토메트릭스사 제조 AxoScan 뮬러 매트릭스 폴라리미터를 사용하여, 상기 액정 표시 소자 내의 프리틸트각을 평가하였다. 프리틸트각의 값이 낮을수록 양호하다.

[0249] <전압 유지율>

[0250] 상기 액정 표시 소자에 60 ℃ 의 온도 하에서 1 V 의 전압을 60 μsec 인가하고, 500 msec 후의 전압을 측정하여, 전압이 어느 정도 유지되어 있는지를 전압 유지율로서 평가하였다. 전압 유지율의 값이 높을수록 양호하다. 또한, 액정 표시 소자의 전기 특성의 하나인 전압 유지율이 상승하면, 액정 표시 소자의 표시 불량의 하나인 라인 번인이 발생되기 어려워지는 것이 알려져 있다.

[0251] 상기 실시예 1 ~ 6, 및 비교예 1 ~ 5 의 각 액정 배향제를 사용하여 얻어진 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자에 대해, 상기 프리틸트각 평가 및 전압 유지율 평가의 결과를 하기 표 5 에 나타낸다.

표 5

	액정 배향제	프리틸트각 (°)	전압 유지율 (%)
실시예1	(1)	0.7	89
실시예2	(2)	0.9	90
실시예3	(3)	1.0	91
실시예4	(4)	1.0	89
실시예5	(5)	0.9	88
실시예6	(6)	1.0	91
비교예1	(7)	0.7	62
비교예2	(8)	0.7	71
비교예3	(9)	0.7	72
비교예4	(10)	0.9	63
비교예5	(11)	1.0	60

[0252]

[0253] <백화 특성의 평가>

[0254] 실시예 1 ~ 6, 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 액정 배향제를 크롬 기판 상에 0.1 ㎖ 적하하고, 온도 23 ℃, 습도 68 % 의 환경 하에 정치하였다. 이 액적의 가장자리와 중앙 부분을 광학 현미경으로 관찰하여, 석출물이 발생할 때까지의 시간을 계측하였다.

[0255] 또한, 본 평가에서는 용해되어 있는 폴리이미드가 석출 또는 응집함으로써, 액적이 하얗게 탁해지는 현상을 백화 현상이라고 정의한다. 액적이 전혀 백화되어 있지 않는 상태를「○」로 하고, 액적의 가장자리만이 백화된 상태를「△」라고 하고, 액적의 전체면이 백화되어 있는 상태를「×」로 평가하였다. ○ 로 되는 시간이 길수록 양호하다.

표 6

[0256]

	액정 배향제	백화 시험 시간 [min]				
		0	15	30	60	90
실시예1	(1)	○	○	○	○	○
실시예2	(2)	○	○	○	○	○
실시예3	(3)	○	○	○	○	○
실시예4	(4)	○	○	○	○	○
실시예5	(5)	○	○	○	○	○
실시예6	(6)	○	○	○	○	○
비교예1	(7)	○	△	×	×	×
비교예2	(8)	○	○	△	×	×
비교예3	(9)	○	○	○	△	×
비교예4	(10)	○	○	△	×	×
비교예5	(11)	○	○	△	×	×

[0257] 본 발명의 실시예의 액정 배향제를 사용함으로써, 1 도 이하의 프리틸트각을 갖는 액정 배향막이 얻어짐과 함께, 액정 재료로서 네거티브형 액정을 사용한 경우에도 전압 유지율이 높은 액정 표시 소자 (즉, 표시 불량 (라인 번인) 의 발생률이 낮은 액정 표시 소자) 가 얻어졌다.

[0258] 또, 본 발명의 실시예의 액정 배향제를 사용함으로써, 흡습 백화 현상을 억제할 수 있고, 도막을 얻을 때에도 이물질이나 막힘 등을 일으키기 어렵고, 또한, 얻어지는 막은, 표면 거침의 발생이 적고, 나아가서는, 건조나 가열을 실시해도, 본래의 액정 배향막의 특성을 발휘할 수 있는, 액정 배향제를 얻을 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0260] 본 발명의 액정 배향제를 사용하여 제작한 액정 표시 소자는, 표시 품위가 우수한 액정 표시 소자로 할 수 있고, IPS 방식 또는 FFS 방식 등의 수평 배향형의 액정 표시 소자로 대표되는, 여러 가지의 방식에 의한 표시 소자에 바람직하게 사용된다.

[0261] 또한, 2020년 4월 10일에 출원된 일본 특허출원 2020-071204호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.