



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월03일
 (11) 등록번호 10-1356999
 (24) 등록일자 2014년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/56 (2006.01) *C07C 245/08* (2006.01)
G02F 1/13363 (2006.01) *G02B 1/08* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7024328
 (22) 출원일자(국제) 2007년11월01일
 심사청구일자 2011년11월29일
 (85) 번역문제출일자 2008년10월06일
 (65) 공개번호 10-2009-0080892
 (43) 공개일자 2009년07월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/071315
 (87) 국제공개번호 WO 2008/056597
 국제공개일자 2008년05월15일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-302727 2006년11월08일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2006003893 A1*
 US06582776 B2*
 JP2005173548 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
디아이씨 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58
 (72) 발명자
구와나 야스히로
 일본국 사이타마켄 기타아다치군 이나마치 오아자 고무로 4472-1 디아이씨 가부시끼가이샤 사이타마 공장 내
니시아마 이사
 일본국 사이타마켄 기타아다치군 이나마치 오아자 고무로 4472-1 디아이씨 가부시끼가이샤 사이타마 공장 내
하츠사카 가즈아키
 일본국 사이타마켄 기타아다치군 이나마치 오아자 고무로 4472-1 디아이씨 가부시끼가이샤 사이타마 공장 내
 (74) 대리인
문기상, 문두현

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 정두한

(54) 발명의 명칭 **광배향막용 조성물, 광배향막, 및 광학 이방체**

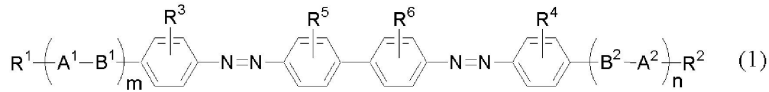
(57) 요약

본 발명의 아조 화합물 및 아조 화합물과 상용성을 갖는 중합체를 함유하는 광배향막용 조성물은, 기재(基材) 위에 상기 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층에 광조사하여 액정 배향능을 발생시킨 광배향막으로서 헤이즈가 1 이하인 광배향막, 및 상기 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층에 광조사하여 액정 배향능을 발생시킨 층(A)과, 중합성기를 갖는 액정 화합물을 상기 층(A)에 의해 배향시킨 상태로 중합하여 얻어지는 중합체층(B)이, 공유 결합으로 결합되어, 적층되어 있는 광학 이방체에 있어서, 기재, 특히 플라스틱제의 기재와의 접촉성을 개선한다.

특허청구의 범위

청구항 1

일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물 및 상기 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상용성(相溶性)을 갖는 중합체를 함유하는 광배향막용 조성물이며,



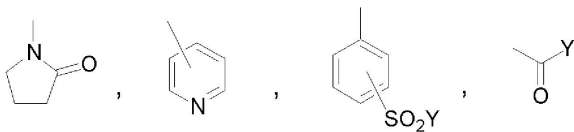
(일반식(1) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 히드록시기, 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐기, 비닐옥시기 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타내지만, R¹ 또는 R²의 적어도 한쪽은 중합성 관능기를 나타내고,

식 중, A¹ 및 A²는 각각 독립적으로 단결합 또는 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, B¹ 및 B²는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O- 또는 -O-CO-NH-를 나타내지만, R¹ 및 R²의 결합에서, -O-O- 결합을 형성하지는 않고,

m 및 n은 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타내고(단, m 또는 n이 2 이상일 때, 복수 있는 A¹, B¹, A² 및 B²는 동일해도 달라도 좋고, 두 B¹ 또는 B² 사이에 끼워진 A¹ 또는 A²는 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타낸다),

R³~R⁶은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 알릴옥시기, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 히드록시알킬기, 알콕시기, 카르복시기 혹은 카르복시기의 알칼리 금속염, 알콕시카르보닐기, 할로젠화 메톡시기, 히드록시기, 설포닐옥시기 혹은 설포닐옥시기의 알칼리 금속염, 아미노기, 카르바모일기, 설포모일기 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐기, 비닐옥시기 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타낸다)

상기 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상용성을 갖는 중합체가, 하기의 어느 한 구조



(식 중, Y는 수산기, -ONa, -OK, -OLi 또는 아미노기를 나타낸다)로 표시되는 치환기를 갖는 중합체인, 광배향막용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상용성을 갖는 중합체의 중량평균 분자량이 300~100000이며, 그 중합체를 광배향막용 조성물 전량에 대하여 1~50질량%의 범위로 함유하는 광배향막용 조성물.

청구항 4

기재(基材) 위에 제1항에 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층을 형성하고, 그 층에 광조사하여 액정 배향능(配向能)을 발생시킨 광배향막으로서, 헤이즈가 1 이하인 것을 특징으로 하는 광배향막.

청구항 5

제1항에 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층에 광조사하여 액정 배향능을 발생시킨 층(A)과, 중합성기를 갖는 액정 화합물을 상기 층(A)에 의해 배향시킨 상태로 중합하여 얻어지는 중합체층(B)이, 공유 결합으로 결합되어 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 광학 이방체.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 층(A)이, 패턴상(狀)으로 2 이상의 다른 방향으로 액정 배향능을 발생시킨 층인, 광학 이방체.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 기재가 플라스틱 기재인, 광학 이방체.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 광학 이방체의 제조 방법으로서, 기재 위에, 제1항에 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층을 형성하고, 그 층에, 편광 조사 또는 경사 방향으로부터의 비편광 조사를 함으로써 상기 층(A)을 형성한 후, 상기 층(A) 위에 중합성 액정 화합물을 함유하는 층을 적층하고, 광조사 혹은 가열에 의해, 일반식(1)으로 표시되는 화합물 및 중합성 액정 화합물을 중합시키는 것을 특징으로 하는 광학 이방체의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 층(A)이, 포토 마스크를 통하여 편광 조사 또는 경사 방향으로부터의 비편광 조사를 함으로써 패턴상으로 2 이상의 다른 방향으로 액정 배향능을 발생시킨 층인, 광학 이방체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 광배향막용 조성물 및 그 광배향막용 조성물로 이루어지는 층 위에 중합성 액정 화합물을 함유하는 층을 적층하고 배향시킨 상태로 중합시켜 얻어지는 광학 이방체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 장치의 위상차를 해소하는 목적으로 사용되는 위상차막은, 종래, 복굴절성 연신 필름이 사용되고 있었지만, 근래, 보다 복잡한 광학적 성질을 갖는 위상차막으로서, 배향막을 마련한 기재 위에 중합성 액정을 도포하고, 그 액정 분자를 배향시킨 상태로 경화시킨 광학 이방체가 개발되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 이것은, 기재에 폴리이미드 등의 고분자의 막을 마련하고, 이것을 일방향으로 천 등으로 마찰(러빙법)한 배향막 위에, 중합성 액정을 도포하고, 액정 분자를 러빙 방향으로 배향시키고, 그 후 중합시켜 배향을 고정화한 것으로, 배향막의 배향 방향과 중합성 액정의 배향 형태의 조합에 의해, 연신 복굴절 필름에서는 얻어지지 않는 광학적 성질을 갖는 위상차막이 얻어진다.

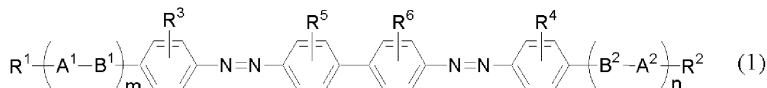
[0003] 최근에는, 기재 위에 마련한 중합성기를 갖는 폴리이미드 도막을 러빙하고, 그 위에, 중합성기를 갖는 디스코틱(discotic) 액정을 도포하여, 폴리이미드 배향막과, 디스코틱 액정으로 이루어지는 광학적 이방성층을 계면을 거쳐 화학적으로 결합시켜 이루어지는, 내구성이 뛰어난 광학보상 시트도 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

[0004] 그러나, 특허문헌 2에 기재된 광학보상 시트는 러빙 배향막을 사용하기 때문에, 러빙 중의 흠집이나 분진이 생기는 문제가 있다. 발진은 세정 등으로 제거할 수 있지만 흠집은 제거할 수 없기 때문에, 적절한 액정막의 광학적 균일성을 크게 손상시킬 우려가 있다.

[0005] 이에 대하여, 광조사에 의해 액정 배향능을 발생시킨 층(A)과, 중합성기를 갖는 액정 화합물을 상기 층(A)에 의

해 배향시킨 상태로 중합하여 얻어지는 중합체층(B)이, 공유 결합으로 결합되어 적층되어 있는 광학 이방체가 개발되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조). 그 광학 이방체는 광배향막을 사용하기 때문에, 제조 중에 흠집이나 분진이 생기는 경우가 없다. 또한, 액정 배향능을 발생시킨 층(A)과 중합체층(B)을 계면에서 반응시키고 있으므로, 계면에서의 접착성이 뛰어나고, 내구성이 뛰어난 광학 이방체를 얻을 수 있다.

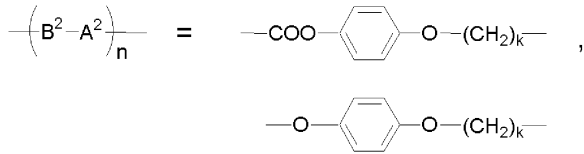
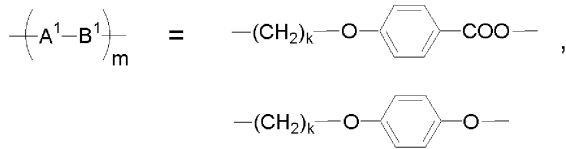
- [0006] 그러나, 특허문헌 3에 개시된 광학 이방체는, 기재로서 TAC 필름이나 PET 필름 등의 플라스틱 기재를 사용한 경우, 벗겨짐 등이 생기는 경우가 있었다.
- [0007] 특허문헌 1 : 일본 특개평5-215921호 공보
- [0008] 특허문헌 2 : 일본 특개2001-89657호 공보
- [0009] 특허문헌 3 : 일본 특개2005-173548호 공보
- [0010] [발명의 개시]
- [0011] [발명이 해결하고자 하는 과제]
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 특히 플라스틱 기재에 대한 접착성이 뛰어난 광배향막용 조성물, 및, 광학 이방체를 제공하는 것에 있다.
- [0013] [과제를 해결하기 위한 수단]
- [0014] 본 발명자들은, 접착성을 향상시키는 수단으로서, 광배향막용 조성물에 특정 폴리머를 첨가함으로써 상기 과제를 해결했다.
- [0015] 플라스틱 기재는 유기 폴리머로 형성되어 있다. 따라서, 광배향막 중에 동(同) 소재의 유기 폴리머를 존재시킴으로써 접착성을 향상시키는 것이 가능하게 된다. 본 발명에서는, 광배향막으로서 가장 감도가 높은 특정 아조 화합물과, 그 아조 화합물과 상용성이 양호한 극성기를 갖는 폴리머를 혼합하고 있으므로, 플라스틱 기재와의 접착성이 특히 뛰어난 광배향막을 얻을 수 있다.
- [0016] 즉 본 발명은, 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물 및 상기 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상용성을 갖는 중합체를 함유하는 광배향막용 조성물을 제공한다.



- [0017]
- [0018] (일반식(1) 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 히드록시기, 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐기, 비닐옥시기 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타내지만, R^1 또는 R^2 의 적어도 한쪽은 중합성 관능기를 나타내고,
- [0019] 식 중, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 단결합 또는 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내고, B^1 및 B^2 는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O- 또는 -O-CO-NH-를 나타내지만, R^1 및 R^2 의 결합에서, -O-O- 결합을 형성하지는 않고,
- [0020] m 및 n은 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타내고(단, m 또는 n이 2 이상일 때, 복수 있는 A^1 , B^1 , A^2 및 B^2 는 동일해도 달라도 좋고, 두 B^1 또는 B^2 사이에 끼워진 A^1 또는 A^2 는 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타낸다),
- [0021] $R^3 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 알릴옥시기, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 히드록시알킬기, 알콕시기, 카르복시기 혹은 그 알칼리 금속염, 알콕시카르보닐기, 할로젠화 메톡시기, 히드록시기, 설포닐옥시기 혹은 그 알칼리 금속염, 아미노기, 카르바모일기, 설파모일기 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐기, 비닐옥시기 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타낸다)
- [0022] 또한 본 발명은, 기재 위에 청구항 1에 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층을 형성하고, 그 후, 그 층에

광조사하여 액정 배향능을 발생시킨 광배향막으로서, 헤이즈가 1 이하인 광배향막을 제공한다.

- [0023] 또한 본 발명은, 상기 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층에 광조사하여 액정 배향능을 발생시킨 층(A)과, 중합성기를 갖는 액정 화합물을 상기 층(A)에 의해 배향시킨 상태로 중합하여 얻어지는 중합체층(B)이, 공유 결합으로 결합되어 적층되어 있는 광학 이방체를 제공한다.
- [0024] 또한 본 발명은, 상기 기재된 광학 이방체의 제조 방법으로서, 기재(基材) 위에, 청구항 1에 기재된 광배향막용 조성물로 이루어지는 층을 형성하고, 그 층에, 편광 조사 또는 경사 방향으로부터의 비편광 조사를 함으로써 상기 층(A)을 형성한 후, 상기 층(A) 위에 중합성 액정 화합물을 함유하는 층을 적층하고, 광조사 혹은 가열에 의해, 일반식(1)으로 표시되는 화합물 및 중합성 액정 화합물을 중합시키는 광학 이방체의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] [발명의 효과]
- [0026] 본 발명의 광배향막용 조성물을 사용함으로써, 접착성이 뛰어난, 특히 플라스틱 기재와의 접착성이 뛰어난 광배향막, 및, 광학 이방체를 얻을 수 있다.
- [0027] [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]
- [0028] (광배향막용 조성물)
- [0029] (아조 화합물)
- [0030] 본 발명에서는 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물을 사용한다.
- [0031] 일반식(1)에 있어서, R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 히드록시기, 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐기, 비닐옥시기 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타내지만, R^1 및 R^2 가 모두 중합성 관능기를 나타내는 화합물이, 광이나 열에 대한 안정성의 점에서 바람직하다. 중합성 관능기 중에서는, (메타)아크릴로일옥시기 또는 말레이미드기가 바람직하고, 말레이미드기는, 중합 개시제가 불필요하게 되므로 보다 바람직하다.
- [0032] R^1 이 히드록시기를 나타내는 경우, m은 0을 나타내는 것이 바람직하고, R^1 이 중합성 관능기를 나타내는 경우, m은 1 이상의 정수를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0033] R^2 가 히드록시기를 나타내는 경우, n은 0을 나타내는 것이 바람직하고, R^2 가 중합성 관능기를 나타내는 경우, n은 1 이상의 정수를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0034] A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 단결합, 또는 알콕시기에 의해 치환되어 있어도 좋은 2가의 탄화수소기를 나타내지만, 2가의 탄화수소기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기와 같이 탄소수1~18의 직쇄상 알킬렌기; 프로판-1,2-디일기, 부탄-1,3-디일기, 2-메틸프로판-1,3-디일기, 펜탄-1,4-디일기, 2-메틸부탄-1,4-디일기, 헥산-1,5-디일기, 2-메틸펜탄-1,5-디일기, 3-메틸펜탄-1,5-디일기와 같이 탄소수1~18의 분지상 알킬렌기, 1,4-페닐렌기, 나프탈렌-2,6디일기와 같이 축합환의 2가기를 들 수 있다. 또한, 알콕시기에 의해 치환된 2가의 탄화수소기는, 2-메톡시-1,4-페닐렌기, 3-메톡시-1,4-페닐렌기, 2-에톡시-1,4-페닐렌기, 3-에톡시-1,4-페닐렌기, 2,3,5-트리메톡시-1,4-페닐렌기와 같이 탄소수1~18의 직쇄상 또는 분지상 알콕시기를 갖는 페닐렌기를 들 수 있다.
- [0035] B^1 및 B^2 는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, 또는 -O-CO-NH-를 나타내지만, 단결합, -O-, -CO-O일 또는 -O-CO-가 바람직하다.
- [0036] 일반식(1)으로 표시되는 화합물은, 구체적으로는 R^1 및 R^2 가 아크릴로일옥시기를 나타내고, 이하의 두 구조에 있어서, 대응하는 구조를 나타낸다.



[0037]

[0038] (식 중, A^1 , A^2 , B^1 , B^2 , n 및 m 은 일반식(1)과 동일한 의미를 나타내고, k 는 1~18의 정수를 나타낸다) 형태가, 높은 배향 규제력을 얻기 때문에, 이들 중에서 특히 바람직하다.

[0039] $R^3 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 할로젠화 알킬기, 알릴옥시기, 시아노기, 니트로기, 알킬기, 히드록시알킬기, 알콕시기, 카르복시기 혹은 그 알칼리 금속염, 알콕시카르보닐기, 할로젠화 메톡시기, 히드록시기, 설포닐옥시기 혹은 그 알칼리 금속염, 아미노기, 카르바모일기, 설펜모일기 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐기, 비닐옥시기 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타낸다. 단, 카르복시기, 설포닐옥시기는 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속과 염을 형성하고 있어도 좋다.

[0040] 할로젠 원자로서는, 불소 원자나 염소 원자를 들 수 있다. 할로젠화 알킬기로서는, 트리클로로메틸기나 트리플루오로메틸기를 들 수 있다. 할로젠화 메톡시기로서는, 클로로메톡시기나 트리플루오로메톡시기 등을 들 수 있다.

[0041] 알콕시기로서는, 알킬기 부분이, 탄소 원자수1~6의 저급 알킬기, 탄소 원자수3~6의 시클로알킬기 또는 탄소 원자수1~6의 저급 알콕시기로 치환된 탄소 원자수1~6의 저급 알킬기를 들 수 있다. 또한, 탄소 원자수1~6의 저급 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 1-메틸에틸기 등을 들 수 있다. 탄소 원자수1~6의 저급 알콕시기로 치환된 탄소 원자수1~6의 저급 알킬기로서는, 메톡시메틸기, 1-에톡시에틸기, 테트라히드로피라닐기 등을 들 수 있다.

[0042] 히드록시알킬기로서는, 탄소 원자수1~4의 히드록시알킬기를 들 수 있고, 구체적으로는 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시프로필기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기, 1-히드록시부틸기 등을 들 수 있다.

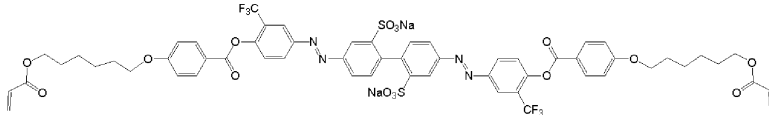
[0043] 카르바모일기로서는, 알킬기 부분이 탄소 원자수1~6의 것을 들 수 있고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 1-메틸에틸기 등을 들 수 있다.

[0044] 이들 중에서도, 할로젠 원자, 카르복시기, 할로젠화 메틸기, 할로젠화 메톡시기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 히드록시메틸기, 카르바모일기, 디메틸카르바모일기 또는 시아노기가 바람직하고, 카르복시기, 히드록시메틸기 또는 트리플루오로메틸기는 양호한 배향성이 얻어지는 점에서 특히 바람직하다.

[0045] 또한, R^3 및 R^4 는, 4,4'-비스(페닐아조)비페닐 골격의 양단의 페닐렌기의 메타 위치로 치환되어 있으면, 뛰어난 광배향막이 얻어지고, R^5 및 R^6 은, 4,4'-비스(페닐아조)비페닐 골격의 2, 2' 위치로 치환되어 있으면, 뛰어난 광배향성이 얻어져, 특히 바람직하다.

[0046] 또한, 카르복시기 및 설포닐옥시기는, 이들 중에서도, 기재 표면에 균일하게 광배향막을 형성하기 위해서는 유리나 ITO 등의 투명 전극에 친화성이 높은 관능기가 바람직하고, 카르복시기 혹은 그 알칼리 금속염, 설포닐옥시기 혹은 그 알칼리 금속염이 특히 바람직하다.

[0047] 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물은, 그 중에서도, 하기 구조의 아조 화합물이 바람직하다.

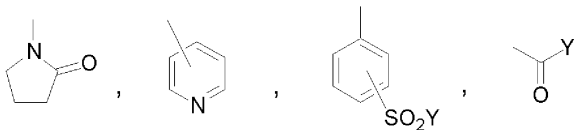


[0048]

[0049] 본 발명에서 사용하는 광배향성기를 갖는 화합물은, 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

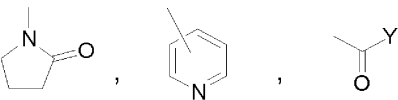
[0050] (일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상용성이 있는 중합체)

[0051] 본 발명에서 사용하는 중합체는, 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상용성이 있는 것이면 공지 관용의 중합체를 사용할 수 있다. 상용성이 있는 것으로서는, 주로 극성기를 많이 갖는 중합체를 들 수 있다. 극성기로써 예를 들면 하기의 구조



[0052]

[0053] (식 중, Y는 수산기, -ONa, -OK, -OLi 또는 아미노기를 나타낸다)를 들 수 있고, 그 치환기를 갖는 중합체가 바람직하다. 상기 구조 중에서도, 하기의 구조가 보다 바람직하다.



[0054]

[0055] (식 중, Y는 수산기, -ONa, -OK 또는 아미노기를 나타낸다)

[0056] 상기 구조를 갖는 중합체는 여러가지 화합물이 알려져 있지만 구체적으로는 다음의 중합체가 보다 바람직하다.

[0057] 아미드기를 갖는 중합체로서는 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드를 들 수 있다.

[0058] 피리딜기를 갖는 중합체로서는, 폴리(2-비닐피리딘), 폴리(4-비닐피리딘), 2-비닐피리딘/스티렌 공중합체, 4-비닐피리딘/스티렌 공중합체, 4-비닐피리딘/메타크릴레이트 공중합체 등을 들 수 있다.

[0059] 설포닐기를 갖는 중합체로서는 폴리(p-스티렌설포산) 및 그 나트륨염 등을 들 수 있다.

[0060] 카르복시기를 갖는 중합체로서는, 폴리아크릴산 혹은 그 나트륨염, 폴리메타크릴산 혹은 그 나트륨염, 아크릴산/아크릴아미드 공중합체 혹은 그 나트륨염, 아크릴산/말레산 공중합체 혹은 그 나트륨염, 에틸렌/아크릴산 공중합체, 아크릴로니트릴/아크릴산 공중합체, 폴리말레산, 스티렌/말레산 공중합체 혹은 그 나트륨염, 이소부틸렌/말레산 공중합체 혹은 그 나트륨염, 스티렌설포산/말레산 공중합체 혹은 그 나트륨염, 메틸비닐에테르/말레산 공중합체, 염화비닐/아세트산비닐/말레산 공중합체 등을 들 수 있다.

[0061] 이들 중합체는, 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상용성이 있는 것이면, 다른 치환기를 갖고 있어도 상관 없다. 또한 이들 중합체를 2종류 이상 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0062] 그 중에서도, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 또는 폴리아크릴산이 특히 바람직하다.

[0063] 본 발명에서 사용하는 중합체는, 시판품을 사용해도 좋고, 공지 관용의 방법으로 합성해도 좋다. 합성 방법으로서, 예를 들면, 피상 중합, 용액 중합, 유화 중합, 현탁 중합, 방사선 중합, 광중합 등 각종 중합 방식의 어느 것도 채용할 수 있다. 또한 중합 개시제로서는, 예를 들면, 과산화벤조일, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등을 들 수 있다.

[0064] 또, 본 발명에서 상용성이란, 상기 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 상기 중합체를 혼합하여 얻은 광배향막용 조성물을 사용하는 광배향막의 탁도(헤이즈)가, 1 이하인 것을 기준으로 한다. 헤이즈가 1을 초과하면, 광배향막이 육안으로도 탁해지기 시작하고, 밀착성이 저하하기 시작한다. 본 발명자들은, 광배향막과 후술의 중합체층(B)을 적층한 경우, 광학 이방체로서의 밀착성이 광배향막의 헤이즈와 어떤 상관 관계를 갖고 있는 것

을 알아냈다. 헤이즈가 큰 경우, 중합체층(B)과 접하는 광배향막 표면의 평활성이 손상되고 아조 화합물과 중합체가 상분리하기 때문에 기재와 광배향막의 밀착성이 저하하는 것으로 여겨진다.

[0065] 또, 본 발명에서의 헤이즈는, JIS K7361-1 플라스틱 투명 재료의 전 광선 투과율의 시험 방법, JIS K7105 플라스틱의 광학적 특성 시험 방법, 혹은 JIS K7136 플라스틱-투명 재료에 준거하여, 니혼덴시키키고교가부시키가이샤 제의 탁도계 NDH2000을 사용하여, 막두께 20nm의 광배향막의, 확산 투과광/전 광선 투과광으로 표시되는 탁도를 헤이즈로 했다.

[0066] 구체적으로는, 하기식을 사용하여 헤이즈로 했다.

[0067] [수 1]

[0068] 헤이즈 = (기재 위에 제작한 광배향막을, 기재 채로 측정된 탁도 - 기재만의 탁도)

[0069] 본 발명에서 사용하는 중합체의 중량평균 분자량은, 액정에의 배향성을 유지하는 관점에서 300~100000이 바람직하고, 300~50000이 보다 바람직하다. 또한, 광배향막용 조성물 전량에 차지하는 중합체의 비율은, 동일한 관점에서 1~50중량%가 바람직하고, 5~30중량%가 더욱 바람직하다.

[0070] (용제)

[0071] 본 발명에서 사용하는 광배향막용 조성물은, 도포성을 양호하게 하는 목적에서, 통상 용매를 사용한다. 용매에 사용하는 용제로서는 특별히 한정은 없지만, 통상은 상기 아조 화합물이 용해하는 용매를 사용한다. 예를 들면, 메탄올, 에탄올 등의 알코올계 용제, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올 등의 디올계 용제, 테트라히드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)에탄올, 2-(2-부톡시에톡시)에탄올 등의 에테르계 용제, 2-피롤리돈, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용제, γ -부티로락톤, 클로로벤젠, 디메틸설폭사이드 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 공지 관용의 첨가제를 첨가해도 좋다.

[0072] 통상, 고형분비가 0.2질량% 이상이 되도록 제조한다. 그 중에서도 0.5~10질량%가 되도록 제조하는 것이 바람직하다.

[0073] (첨가제)

[0074] 본 발명에서 사용하는 광배향막용 조성물을 균일하게 도포하여, 막두께가 균일한 광배향막을 얻기 위해서, 범용의 첨가제를 사용할 수도 있다. 예를 들면, 레벨링제, 틱소제, 계면 활성제, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 항산화제, 표면 처리제, 등의 첨가제를 액정의 배향능을 현저하게 저하시키지 않는 정도 첨가할 수 있다.

[0075] (광배향막의 제조 방법)

[0076] 본 발명의 광배향막용 조성물을 사용하여 광배향막을 얻기 위해서는, 그 광배향막용 조성물을 기재 위에 도포 건조한 후에, 자외선, 혹은, 가시광선 등의 이방성을 갖는 광을 조사하여, 일반식(1)으로 표시되는 화합물을 배향시킨다. 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물이 중합성기를 갖는 경우는, 배향시에 또는 배향 후, 중합성기를 중합시킴으로써, 광배향막을 얻을 수 있다.

[0077] (도포, 기재)

[0078] 본 발명에서 사용하는 기재는, 액정 표시 소자나 광학 이방체에 통상 사용하는 기재로서, 광배향막용 조성물 용액의 도포 후의 건조시, 혹은 액정 소자 제조시에 있어서의 가열에 견딜 수 있는 내열성을 갖는 재료이면, 특별히 제한은 없다. 그와 같은 기재로서는, 유리 기재, 세라믹스 기재나 플라스틱 기재 등을 들 수 있다. 플라스틱 기재로서는, 셀룰로오스 유도체, 폴리시클로올레핀 유도체, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아릴레이트, 폴리에테르설폰, 폴리이미드, 폴리페닐렌설피드, 폴리페닐렌에테르, 나일론, 폴리스티렌 등을 사용할 수 있다.

[0079] 도포법으로서, 스핀 코팅법, 그라비아 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 잉크젯법, 다이 코팅법, 딥핑 등, 공지 관용의 방법을 행할 수 있다.

[0080] 통상은, 유기 용제로 희석한 용액을 도포하므로, 도포 후에는 건조시켜, 광배향막용 도막을 얻는다.

[0081] 본 발명의 광배향막용 조성물은, 플라스틱 기재에 대한 접착성이 특히 뛰어나므로, PET 필름, 폴리아릴레이트, 셀룰로오스 유도체, 폴리시클로올레핀 유도체, 등의 기재를 사용하면 본 발명의 효과를 발휘할 수 있어 특히 바

람직하다.

- [0082] (광이성화(光異性化) 공정)
- [0083] 상기 방법에 의해 얻은 광배향막용 도막에, 이방성을 갖는 광을 조사(이하, 광이성화 공정으로 약한다)하여, 광배향막용 조성물로 이루어지는 층에 광조사하여 액정 배향능을 발생시킨 층(A)(이하 층(A)으로 약한다)을 제작한다. 광이성화 공정에서 사용하는, 이방성을 갖는 광으로서, 직선 편광이나 타원 편광 등의 편광, 혹은 기재면에 대하여 경사 방향으로부터의 비편광을 들 수 있다. 편광은 직선 편광, 타원 편광의 어느 것이어도 좋지만, 효율 좋게 광배향을 행하기 위해서는, 소광비(消光比)가 높은 직선 편광을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0084] 또한, 광조사 장치에 있어서 편광을 얻기 위해서는 편광 필터 등을 사용할 필요가 있으므로, 막면(膜面)에 조사되는 광 강도가 감소한다는 결점이 있지만, 막면에 대하여 경사 방향으로부터의 비편광을 조사하는 방법에서는, 조사 장치에 편광 필터 등을 필요로 하지 않고, 큰 조사 강도가 얻어지고, 광배향을 위한 조사 시간을 단축할 수 있다는 이점이 있다. 이 때의 비편광의 입사각은 기재 법선에 대하여 10° ~ 80°의 범위가 바람직하고, 조사면에서의 조사 에너지의 균일성, 얻어지는 프리틸트각, 배향 효율 등을 고려하면, 20° ~ 60°의 범위가 더욱 바람직하고, 45°가 가장 바람직하다.
- [0085] 조사하는 광은, 아조벤젠의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 천이에 의한 강한 흡수가 있는, 파장 350~500nm의 범위의 자외선이 특히 바람직하다.
- [0086] 조사광의 광원으로서, 크세논 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 메탈할라이드 램프, KrF, ArF 등의 자외광 레이저 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 광배향성기가 아조벤젠 구조이므로, 365nm의 자외선의 발광 강도가 특히 큰 초고압 수은 램프를 유효하게 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 광원으로부터의 광을 편광 필터나 글렌 톱슨, 글렌 테일러 등의 편광 프리즘을 통과시킴으로써 자외선의 직선 편광을 얻을 수 있다.
- [0088] 또한, 편광, 비편광의 어느 것을 사용하는 경우이어도, 조사하는 광은, 거의 평행광인 것이 특히 바람직하다.
- [0089] 또한, 편광을 조사할 때에, 포토 마스크를 사용하면, 광배향막에 패턴상(狀)으로 2 이상의 다른 방향으로 액정 배향능을 발생시킬 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 광배향막용 조성물을 도포 건조한 후에, 기재에 포토 마스크를 덮고 전면(全面)에 편광 혹은 비편광을 조사하여, 패턴상으로 노광 부분에 액정 배향능을 부여한다. 필요에 따라 이것을 복수회 반복함으로써, 복수 방향으로 액정 배향능을 발생시킬 수 있다.
- [0090] 또한 경우에 따라서는, 상기 광이성화 공정 후에 광배향막을 냉각할 수도 있다. 냉각 방법으로서, 광이성화한 광배향막용 도막이 냉각되면 좋고, 예를 들면, 콜드 플레이트, 챔버, 저온 항온기 등, 공지 관용의 냉각 장치로 기재 채로 냉각을 행한다.
- [0091] 냉각 조건으로서, 냉각 온도가 20℃에서 1분 이상이지만, 냉각 온도가 20℃보다도 낮은 경우는, 그렇지 않다. 냉각 온도로서, 사용하는 용제의 용점 이상이 좋지만, 통상 -40℃~20℃의 범위가 바람직하다. 액정 배향 기능이 향상된, 보다 안정한 광배향막을 얻기 위해서는 10℃ 이하가 바람직하고, 냉각 시간으로서 5분 이상이 바람직하다. 또한 냉각 시간을 단축시키기 위해서는 냉각 온도는 5℃ 이하가 바람직하다.
- [0092] 또한, 결로 방지를 위해서, 냉각을 할 때에 건조 공기나 질소, 아르곤 분위기 하에서 행해도 좋고, 건조 공기나 질소 등을 기재에 취입하면서 냉각해도 좋다.
- [0093] (헤이즈)
- [0094] 본 발명에서 얻어지는 광배향막은, 일반식(1)으로 표시되는 아조 화합물과 중합체가 상용성을 갖고 있으므로 투명하다. 투명성을 나타내는 척도로서는 상술한 바와 같이, 탁도(헤이즈)가 1 이하를 나타내는 특징을 갖고 있다. 헤이즈가 1을 초과하면 광배향막이 육안으로도 탁해지기 시작하고, 밀착성이 저하하기 시작한다.
- [0095] 본 발명자들은, 본 발명의 광배향막과 후술의 중합체층(B)을 적층한 광학 이방체의 계면의 밀착성은, 광배향막의 헤이즈와 상관이 있는 것을 알아냈다. 헤이즈가 높아질수록 상용성은 저하하여, 아조 화합물과 중합체가 상분리한다. 즉 중합체층(B)과 접하는 광배향막 표면의 평활성이 손상되어, 기재와 광배향막의 밀착성이 저하하는 것으로 여겨진다.
- [0096] (본 발명의 광학 이방체의 제조 방법)
- [0097] 본 발명의 광학 이방체는, 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 있어서의 R¹ 및 R²가 히드록시기의 경우는, 상기 방

법에서 얻은 광배향막층에 중합성기를 갖는 액정 화합물을 함유하는 층을 적층하고, 상기 광배향막에 의해 배향시킨 상태로 광조사 혹은 가열에 의해 중합시켜 얻어진다.

[0098] 혹은, 일반식(1)으로 표시되는 화합물에 있어서의 R^1 및 R^2 가 중합성 관능기의 경우는, 상기 광배향막용 조성물로 이루어지는 층에 광조사하여 액정 배향능을 발생시킨 층(A)(이하, 층(A)으로 약한다)에, 중합성기를 갖는 액정 화합물을 상기 층(A)에 의해 배향시킨 상태로 중합하여 얻어지는 중합체층(B)(이하, 층(B)으로 약한다)과의 적층막을 기재 위에 형성하여, 층(A)에 액정 배향능을 발생시키면서, 혹은 발생시키고, 액정 화합물의 배향 상태를 유지한 채 양층의 중합성기를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 경우, 각각의 층이 완전히 중합 경화되어 있을 필요는 없고, 층(A)과 층(B)의 계면이 공유 결합으로 결합되어 있으면 된다.

[0099] (중합체층(B))

[0100] (중합성기를 갖는 액정 화합물)

[0101] 본 발명에서, 중합체층(B)을 구성하는 중합성기를 갖는 액정 화합물은, 단독 또는 다른 액정 화합물과의 조성물에서 액정성을 나타낸다. 중합성기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정은 없다. 예를 들면, Handbook of Liquid Crystals(D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill 편집, Wiley-VCH사 발행, 1998년), 계간 화학 총설 No. 22, 액정의 화학(일본화학회편, 1994년), 혹은, 일본 특개평7-294735호 공보, 특개평8-3111호 공보, 특개평8-29618호 공보, 특개평11-80090호 공보, 특개평11-148079호 공보, 특개2000-178233호 공보, 특개2002-308831호 공보, 특개2002-145830호 공보에 기재되어 있는, 1,4-페닐렌기, 1,4-시클로헥실렌기 등의 구조가 복수 연결된 메소겐이라 불리는 강직한 부위와, (메타)아크틸로일기, 비닐옥시기, 에폭시기라는 중합성 관능기를 갖는 봉상 중합성 액정 화합물, 혹은 일본 특개2004-2373호 공보, 특개2004-99446호 공보에 기재되어 있는 말레이미드기를 갖는 봉상 중합성 액정 화합물, 혹은 일본 특개2004-149522호 공보에 기재되어 있는 알릴에테르기를 갖는 봉상 중합성 액정 화합물, 혹은, 예를 들면, Handbook of Liquid Crystals(D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill 편집, Wiley-VCH사 발행, 1998년), 계간 화학 총설 No. 22, 액정의 화학(일본화학회편, 1994년)이나, 일본 특개평7-146409호 공보에 기재되어 있는 디스코틱 중합성 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 중합성기를 갖는 봉상 액정 화합물이, 액정 온도 범위로서 실온 전후의 저온을 포함하는 것을 만들기 쉬워 바람직하다.

[0102] (중합 개시제)

[0103] 상기 중합성 액정 조성물을 중합시키기 위해서는, 일반적으로는 자외선 등의 광조사 혹은 가열에 의해 행한다. 광조사에 의해 행하는 경우에 사용하는 광중합 개시제로서는 공지 관용의 것이 사용할 수 있고, 예를 들면 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온(메르크사제 「다로큐어 1173」), 1-히드록시시클로헥실페닐케톤(치바·스페셜티·케미컬즈사제 「이르가큐어 184」), 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온(메르크사제 「다로큐어 1116」), 2-메틸-1-[(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1(치바·스페셜티·케미컬즈사제 「이르가큐어 907」), 벤질메틸케탈(치바·스페셜티·케미컬즈사제 「이르가큐어 651」), 2,4-디에틸티오크산톤(니혼카야쿠사제 「카야큐어 DETX」)과 p-디메틸아미노벤조산에틸(니혼카야쿠사제 「카야큐어 EPA」)의 혼합물, 이소프로필티오크산톤(위드프랭킨슈사제 「칸타큐어-ITX」)과 p-디메틸아미노벤조산에틸의 혼합물, 아실포스핀옥사이드(BASF 사제 「루실린 TPO」), 등을 들 수 있다. 광중합 개시제의 사용량은 중합성 액정 화합물에 대하여 10질량% 이하가 바람직하고, 0.5~5질량%가 특히 바람직하다.

[0104] 또한, 열중합시에 사용하는 열중합 개시제로서는 공지 관용의 것을 사용할 수 있고, 예를 들면, 메틸아세토아세테이트퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, p-펜타하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 이소부틸퍼옥사이드, 디(3-메틸-3-메톡시부틸)퍼옥시디카보네이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산 등의 유기 과산화물, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조니트릴 화합물, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-페닐프로피온-아미딘)디하이드로클로라이드 등의 아조아미딘 화합물, 2,2'아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드} 등의 아조아미드 화합물, 2,2'아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄) 등의 알킬아조 화합물 등을 사용할 수 있다. 열중합 개시제의 사용량은 중합성 액정 화합물에 대하여 10질량% 이하가 바람직하고, 0.5~5질량%가 특히 바람직하다.

[0105] 상기 층(B)의 중합 조작에 대하여는, 일반적으로 자외선 등의 광조사 혹은 가열에 의해 행해진다. 중합을 광조사로 행하는 경우는, 본 발명의 광배향막용 조성물로 이루어지는 광배향막의 배향 상태를 흐트러지지 않도록 하

기 위해서, 일반적으로는, 2색성 화합물이 갖는 광의 흡수대, 예를 들면, 아조벤젠 골격이나 안트라퀴논 골격이 갖는 흡수대 이외의 파장에서 행해지는 것이 바람직하다. 구체적으로는 320nm 이하의 자외광을 조사하는 것이 바람직하고, 250~300nm의 파장의 광을 조사하는 것이 가장 바람직하다. 단, 320nm 이하의 자외광에 의해 광배향막 및 중합성 액정 조성물이 분해 등을 일으키는 경우는, 320nm 이상의 자외광으로 중합 처리를 행한 쪽이 바람직한 경우도 있다.

[0106] 이 광은, 이미 얻어진 광배향성기의 배향을 흐트리지 않기 위해서, 확산광이고, 또한 편광하지 않는 광인 것이 바람직하다. 그 때문에, 통상은, 2색성 화합물이 갖는 광의 흡수대과는 다른 광흡수 파장대역을 갖는 광중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 중합을 위한 광을 광배향 조작과 동일한 방향으로 조사하는 경우는, 광배향 재료의 배향 상태를 흐트릴 우려가 없으므로, 임의의 파장을 사용할 수 있다.

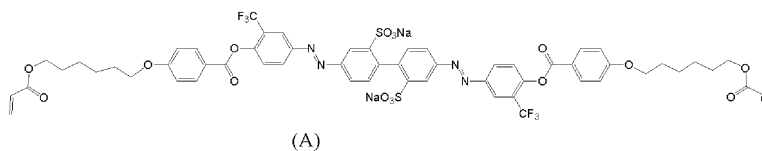
[0107] 한편, 가열에 의한 중합은, 중합성 액정 조성물이 액정상을 나타내는 온도 또는 그것보다 저온에서 행하는 것이 바람직하고, 특히 가열에 의해 라디칼을 방출하는 열중합 개시제를 사용하는 경우에는 그 개열(開裂) 온도가 상기 온도역 내에 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 그 열중합 개시제와 광중합 개시제를 병용하는 경우에는 상기 온도역의 제한과 함께 광배향막과 중합성 액정막의 양층의 중합 속도가 크게 다르지 않도록 중합 온도와 각각의 개시제를 선택하는 것이 바람직하다. 가열 온도는, 중합성 액정 조성물의 액정상에서 등방상으로의 전이 온도에도 의존하지만, 열에 의한 불균질한 중합이 유기되어 버리는 온도보다도 낮은 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 20℃~300℃가 바람직하고, 30℃~200℃가 더욱 바람직하고, 30℃~120℃가 특히 바람직하다. 또한 예를 들면, 중합성기가 (메타)아크릴로일기인 경우는, 90℃보다도 낮은 온도에서 행하는 것이 바람직하다.

[0108] 얻어진 광학 이방체의 내(耐)용제 특성이나 내열성의 안정화를 위해서, 광학 이방체를 가열 처리할 수도 있다. 이 경우, 상기 중합성 액정막의 유리 전이점 이상에서 가열하는 것이 바람직하다. 통상은, 50~300℃가 바람직하고, 80~200℃가 더욱 바람직하다.

실시예

[0109] 이하에 본 발명을 합성예, 실시예, 및, 비교예에 의해 설명하지만, 물론 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또, 특별한 명시가 없는 한, 「부」 및 「%」는 질량 기준이다.

[0110] (광배향막용 조성물(1)의 제조)



[0111] 식(A)으로 표시되는 화합물 1부, 폴리비닐피롤리돈 0.2부를 2-부톡시에탄올 30부, 1-부탄올 30부, 프로필렌글리콜 10부로 이루어지는 용제에 가하여, 광배향막용 조성물A를 얻었다. 얻어진 용액을 0.45μm의 멤브레인 필터로 여과하여, 광배향막용 조성물(1)을 얻었다. 또, 식(A)으로 표시되는 화합물은, 일본 특개평2002-250924호 공보에 기재된 방법에 의해 얻었다.

[0113] (광배향막용 조성물(2)~(12)의 제조)

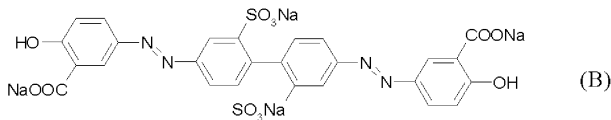
[0114] 광배향막용 조성물(1)과 동일하게 하여 광배향막용 조성물(2)~(12)을 얻었다. 각 조성물의 조성은 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0115] [표 1]

조성물	아조 화합물 / 배합량(부)	중합체 / 배합량(부)	광중합 개시제 / 배합량(부)	용제 1	용제 2	용제 3
(1)	A/1	폴리비닐피롤리돈 / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3
(2)	A/1	폴리비닐피롤리돈 / 0.2	V65 / 0.02	3.3	3.3	3.3
(3)	A/1	폴리비닐피롤리돈 / 0.2	이르가큐어 907 / 0.02	3.3	3.3	3.3
(4)	A/1	폴리아크릴산나트륨 / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3
(5)	A/1	폴리(p-스티렌설포산나트륨) / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3
(6)	A/1	폴리(4-비닐피리딘) / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3
(7)	A/1	폴리(2-비닐피리딘) / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3
(8)	B/1	폴리아크릴산 / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3
(9)	B/1	폴리아크릴산 / 0.5	없음	3.3	3.3	3.3
(10)	A/1	없음	없음	3.3	3.3	3.3
(11)	A/1	없음	V65 / 0.02	3.3	3.3	3.3
(12)	B/1	없음	없음	3.3	3.3	3.3
(13)	A/1	폴리에틸렌이민 / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3
(14)	A/1	폴리비닐설포산나트륨 / 0.2	없음	3.3	3.3	3.3

[0116]

[0117] 표 1에 있어서, 용제1은 물을, 용제2는 2-부톡시에탄올을, 용제3은 디프로필렌글리콜모노메틸에테르를 나타낸다. 또한 아조 화합물(B)은,



[0118]

[0119] 으로 표시된다.

[0120] 중합체는, 이하와 같다.

[0121] 폴리비닐피롤리돈 : 와코준야쿠사제(MW : 30000)

[0122] 폴리아크릴산나트륨 : 알드리치사제(MW : 2100)

[0123] 폴리(p-스티렌설포산나트륨) : 와코준야쿠사제(MW : 50000)

[0124] 폴리(4-비닐피리딘) : 시그마알드리치사제(MW : 60000)

[0125] 폴리(2-비닐피리딘) : 알드리치사제(MW : 11000)

[0126] 폴리아크릴산 : 알드리치사제(MW : 1800)

[0127] 폴리에틸렌이민 : 와코준야쿠사제(MW : 600)

[0128] 폴리비닐설포산나트륨 : 폴리사이언스사제(MW : 17000)

[0129] (중합성 액정 조성물(LC-1)의 제조)

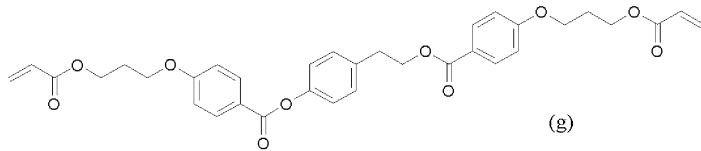
[0130] 식(g)으로 표시되는 화합물 11부, 식(h)으로 표시되는 화합물 9부, 식(j)으로 표시되는 화합물 16.5부, 식(k)으로 표시되는 화합물 11부, 식(l)으로 표시되는 화합물 2.5부를 크실렌 50부에 용해시킨 후, 이르가큐어 907(치바·스페셜티·케미컬즈(주)사제) 1.2부, 식(i)으로 표시되는 아크릴 공중합체 0.3부를 가하여, 용액을 얻었다. 얻어진 용액을 0.45μm의 멤브레인 필터로 여과하여, 중합성 액정 조성물(LC-1)을 얻었다.

[0131] (중합성 액정 조성물(LC-2)의 제조)

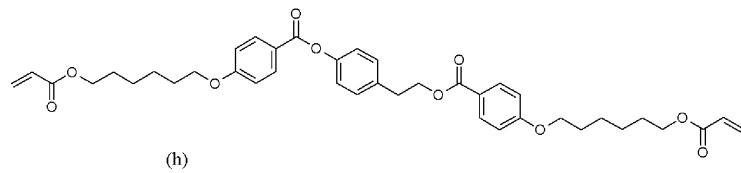
[0132] 중합성 액정 조성물(LC-1)의 제조에 있어서, 이르기큐어 907 대신에 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(와코준야쿠(주)사제, V65)를 사용한 이외는, 중합성 액정 조성물(LC-1)과 동일하게 하여, 중합성 액정 조성물(LC-2)을 얻었다.

[0133] (중합성 액정 조성물(LC-3)의 제조)

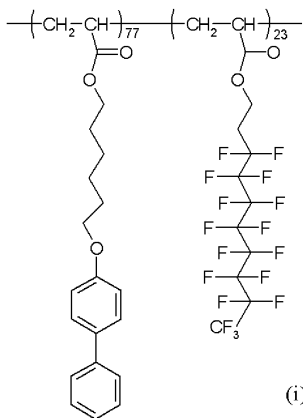
[0134] 식(g)으로 표시되는 화합물 15부, 식(h)으로 표시되는 화합물 15부를 크실렌 70부에 용해시킨 후, 이르기큐어 907(치바·스페셜티·케미컬즈(주)사제) 1.2부, 식(i)으로 표시되는 아크릴 공중합체 0.3부를 가하여, 용액을 얻었다. 얻어진 용액을 0.45 μ m의 멤브레인 필터로 여과하여, 중합성 액정 조성물(LC-3)을 얻었다.



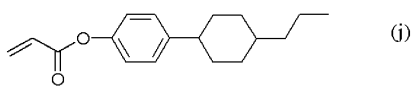
[0135]



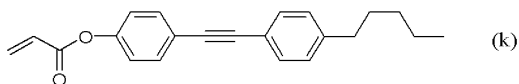
[0136]



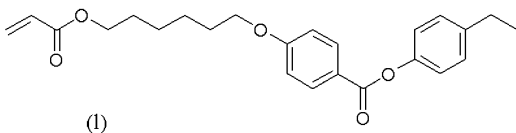
[0137]



[0138]



[0139]



[0140]

[0141] (광학 이방체로서의 평가)

[0142] (실시예1)

[0143] 광배향막용 조성물(1)을 스핀 코터로 100 μ m의 PET 필름 위에 도포하고, 80 $^{\circ}$ C에서 1분간 건조했다. 이 때의 건조막 두께는 15nm이었다.

[0144] 다음으로 초고압 수은 램프에 파장 커트 필터, 밴드 패스 필터, 및, 편광 필터를 거쳐, 파장 365nm 부근의 가시 자외광(조사 강도 : 20mW/cm²)의 직선 편광이고 또한 평행광을, 기체에 대하여 수직 방향으로 조사하여, 광배향

막을 얻었다. 조사량은 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 이었다.

[0145] (헤이즈 측정)

[0146] 헤이즈는, JIS K7361-1 플라스틱 투명 재료의 전 광선 투과율의 시험 방법, JIS K7105 플라스틱의 광학적 특성 시험 방법, 혹은 JIS K7136 플라스틱-투명 재료에 준거하여, 니혼덴시키키고교가부시키키가이샤제의 탁도계 NDH2000을 사용하여, 막두께 20nm의 광배향막의, 확산 투과광/전 광선 투과광으로 표시되는 탁도를 헤이즈로 했다. 구체적으로는, 하기식을 사용하여 헤이즈로 했다.

[0147] [수 2]

[0148] 헤이즈 = (기재 위에 제작한 광배향막을, 기재 채로 측정한 탁도 - 기재만의 탁도)

[0149] 기재인 PET 필름의 헤이즈를 측정한 바, 0.43이었다. 다음으로 얻어진 광배향막을 PET 필름 채로 측정한 바, 0.45이었다. 따라서, 얻어진 광배향막의 헤이즈는, 0.02이었다.

[0150] 얻어진 광배향막 위에 스핀 코터로 중합성 액정 조성물(LC-1)을 도포하고, 80℃에서 1분 건조 후, 질소 분위기 하에서 자외선을 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 조사함으로써 균일한 광학 이방체를 얻었다. 리타레이션은 270nm이었다. 얻어진 광학 이방체의 막 상태를 관찰한 결과를, 외관 평가에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0151] (외관 평가)

[0152] A : 육안으로 결함이 전혀 없고, 편광 현미경 관찰에서도 결함이 전혀 없음

[0153] B : 육안으로는 결함은 전혀 없지만, 편광 현미경 관찰에서는 무배향 부분이 존재하고 있음

[0154] C : 육안으로는 결함은 없지만, 편광 현미경 관찰에서 전체적으로 무배향 부분이 존재하고 있음

[0155] D : 육안으로는 일부 결함이 발생되어 있고, 편광 현미경 관찰에서도 전체적으로 무배향 부분이 존재하고 있음

[0156] E : 육안으로 광배향막 전체에 불균일이 발생되어 있음

[0157] (접착성 평가)

[0158] 또한, 얻어진 광학 이방체의 기재/광배향층(A)/중합성 액정층(B)의 접착력을 평가하기 위해서, 얻어진 광학 이방체 1cm사방으로 커터로 바둑판눈 형상으로 칼집을 내어, 1mm각의 바둑판눈으로 했다. 다음으로 바둑판눈의 부분에 셀로판 테이프를 붙이고, 수직 방향으로 당겨 올려, 남은 바둑판눈의 수를 세었다. 이상의 조작을 5회 반복하여, 평균값을 구했다. 얻어진 결과를 표 2에 나타낸다.

[0159] (실시예2)

[0160] 광배향막용 조성물(2)을 스핀 코터로 100 μm 의 PET 필름 위에 도포하고, 80℃에서 1분간 건조했다. 이 때의 건조막 두께는 15nm이었다.

[0161] 다음으로 초고압 수은 램프에 파장 커트 필터, 밴드 패스 필터, 및, 편광 필터를 거쳐, 파장 365nm 부근의 가시 자외광(조사 강도 : $20\text{mW}/\text{cm}^2$)의 직선 편광이고 또한 평행광을, 기재에 대하여 수직 방향으로 조사하여, 광배향막을 얻었다. 조사량은 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 이었다.

[0162] 얻어진 광배향막 위에 스핀 코터로 중합성 액정 조성물(LC-2)을 도포하고, 80℃에서 1분 건조 후, 질소 분위기 하에서 60℃ 120분 열처리함으로써 균일한 광학 이방체를 얻었다. 리타레이션은 260nm이었다. 얻어진 광학 이방체의 막 상태를 관찰한 결과를, 외관 평가에 따라 평가했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0163] 이하, 실시예1과 동일하게 하여, 실시예3~12, 비교예1, 3~6을 행했다. 또한, 실시예2와 동일하게 하여, 비교예2를 행했다. 각각 얻어진 결과를 모아 표 2에 나타낸다.

[0164] [표 2]

	조성물	중합성 액정 조성물	외관 평가	접착성 평가	헤이즈
실시예 1	{1}	LC-1	A	56.6	0.02
실시예 2	{2}	LC-2	A	57.2	0.02
실시예 3	{3}	LC-1	A	56.5	0.02
실시예 4	{4}	LC-1	A	26.4	0.90
실시예 5	{5}	LC-1	A	48.1	0.98
실시예 6	{6}	LC-1	A	77.2	0.34
실시예 7	{7}	LC-1	A	75.8	0.34
실시예 8	{8}	LC-1	A	5.8	0.02
실시예 9	{1}	LC-3	B	55.8	0.02
실시예 10	{6}	LC-3	A	74.1	0.34
실시예 11	{8}	LC-3	A	6.5	0.95
실시예 12	{9}	LC-3	A	23.5	0.83
비교예 1	{10}	LC-1	A	1.2	0.25
비교예 2	{11}	LC-2	A	1.5	0.27
비교예 3	{10}	LC-3	B	0.7	0.25
비교예 4	{12}	LC-3	A	0	0.31
비교예 5	{13}	LC-1	C	3	9.82
비교예 6	{14}	LC-1	A	1	3.78

[0165]

[0166] 표 2의 결과로부터, 실시예1~12에서 얻어진 광학 이방체는, 외관상의 결함이 없고, 투명한 막 상태이며, 또한, 접착성도 뛰어나다. 한편, 비교예1~4의 중합체를 넣지 않은 광학 이방체는, 외관상의 결함은 없지만, 접착성이 떨어져 버렸다. 또한 비교예5~6은, 아조 화합물과 중합체가 상용하지 않는(헤이즈가 1 이상) 예인데, 역시 접착성이 떨어져 버렸다.

[0167] 따라서, 본 발명의 광배향막용 조성물은, 외관상 결함이 없고, 또한, 기재와의 접착성이 뛰어난 광학 이방체가 얻어짐을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

[0168] 본 발명의 광배향막용 조성물은, 광조사에 의해 액정층을 배향시킨 광학 이방체의 구성 부재로서 유용하다.