	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0120225 (43) 공개일자 2012년11월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 2/46 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01) C09K 19/56 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7018304 (22) 출원일자(국제) 2010년12월15일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년07월13일 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/060618 (87) 국제공개번호 WO 2011/084546 국제공개일자 2011년07월14일 (30) 우선권주장 12/638,983 2009년12월15일 미국(US)		(71) 출원인 지본스, 웨인 미국 19701 텔라웨어주 베어 요세미티 드라이브 15 리, 춘홍 미국 19425 펜실바니아주 체스터 스프링스 스튜어트 드라이브 1313 (72) 발명자 리, 춘홍 미국 19425 펜실바니아주 체스터 스프링스 스튜어트 드라이브 1313 지본스, 웨인 미국 19701 텔라웨어주 베어 요세미티 드라이브 15 (74) 대리인 양영준, 양영환

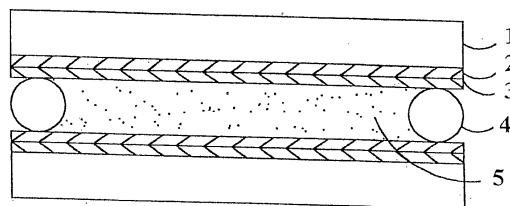
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 액정 배향 층을 위한 하이브리드 중합체 물질

(57) 요약

본 발명은 액정 매질의 배향을 유도하기 위한 배향 층에 유용한 신규한 혼성중합체를 제공한다. 본 발명의 하이브리드 중합체는 (a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되고; 여기서 상기 두 성분이 공유 결합되어 공중합체를 형성한다. 또한, 본 발명은 신규한 하이브리드 중합체 배향 층을 포함하는 액정 소자, 예컨대 모든 액정 디스플레이 제품 또는 모드, 액정 소자 및 액정 광학 필름을 기술한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및

(b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분

으로부터 제조되고; 여기서, 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성하는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (a)의 하나 이상의 성분이 하나 이상의 부가 중합 잔기를 포함하는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 개시제 생성 잔기의 연쇄 중합 개시가 열적으로 유도되는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 개시제 생성 잔기의 연쇄 중합 개시가 자외선, 가시광선 또는 적외선에 의해 유도되는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 개시제 생성 잔기의 연쇄 중합 개시가 전자 빔, 이온 빔, 감마 선 또는 기타 고 에너지 방사선에 의해 유도되는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 개시제 생성 잔기의 연쇄 중합 개시가 플라즈마에 의해 유도되는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (b)의 하나 이상의 성분이 노광 후에 공유 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 광반응성 기를 포함하는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 8

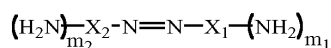
제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 성분 (b)가 C4-C24 알킬 사슬, C4-C20 플루오로알킬 사슬, C4-C20 부분 플루오린화 알킬 사슬 및 스테로이드 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (a)가 아조 화합물 또는 유기 과산화물로부터 제조되는 개시제 생성 잔기를 포함하는 것인 하이브리드 중합체.

청구항 10

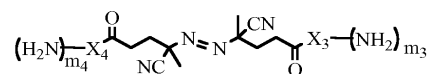
제9항에 있어서, 아조 화합물이 하기 구조를 갖는 것인 하이브리드 중합체.



상기 식에서, X_1 , X_2 는 플루오린, 염소, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시로 임의로 치환된 1가 또는 다가 유기 기를 나타내고; m_1 , m_2 는 0, 1 및 2 사이의 정수이고, $m_1 + m_2 \geq 1$ 이다.

청구항 11

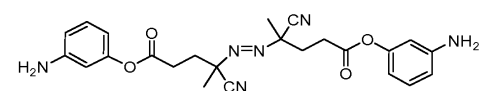
제10항에 있어서, 아조 화합물이 하기 구조를 갖는 것인 하이브리드 중합체.



상기 식에서, X_3 , X_4 는 플루오린, 염소, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시로 임의로 치환된 1가 또는 다가 유기 기를 나타내고; m_3 , m_4 는 0, 1 및 2 사이의 정수이고, $m_3 + m_4 \geq 1$ 이다.

청구항 12

제11항에 있어서, 아조 화합물이 하기 구조를 갖는 것인 하이브리드 중합체.



청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 분지형 하이브리드 중합체로부터 제조되는 배향 층.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 분지형 하이브리드 중합체로부터 제조되는 광학 배향 층.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 분지형 하이브리드 중합체로부터 제조되는 수직 배향 층.

청구항 16

제12항에 따른 하나 이상의 배향 층을 포함하는 액정 디스플레이.

청구항 17

제13항에 따른 하나 이상의 광학 배향 층을 포함하는 액정 디스플레이.

청구항 18

제14항에 따른 하나 이상의 수직 배향 층을 포함하는 액정 디스플레이.

청구항 19

제12항에 따른 하나 이상의 배향 층을 포함하는 액정 소자.

청구항 20

제13항에 따른 하나 이상의 광학 배향 층을 포함하는 액정 소자.

청구항 21

제14항에 따른 하나 이상의 수직 배향 층을 포함하는 액정 소자.

청구항 22

제12항에 따른 하나 이상의 배향 층으로부터 제조되는 액정 광학 필름.

청구항 23

제13항에 따른 하나 이상의 광학 배향 층으로부터 제조되는 액정 광학 필름.

청구항 24

제14항에 따른 하나 이상의 수직 배향 층으로부터 제조되는 액정 광학 필름.

명세서

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 2002년 5월 31일자로 출원된 미국 출원 10/160,819의 일부 계속 출원인, 2005년 5월 31일자로 허여된 미국 특허 6,900,271의 일부 계속 출원인, 2005년 7월 19일자로 허여된 미국 특허 6,919,404의 일부 계속 출원인, 2005년 7월 18일자로 출원된 미국 공개공보 US2006-0051524의 일부 계속 출원이다.

[0003] 본 발명은 액정을 배향하기 위한 물질, 및 액정 광학 소자, 예컨대 액정 디스플레이 (LCD), 액정 소자 및 액정 광학 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 현재 액정 디스플레이 (LCD)에는 트위스트 네마틱(twisted nematic) 모드를 활용하는, 즉 네마틱 액정 분자의 배향 방향이 한 쌍의 상부 및 하부 기판 사이에서 90° 로 비틀어져 있는 구조를 갖는 제품, 복굴절 효과를 활용하는, 즉 네마틱 액정 분자의 배향 방향이 180° 내지 300° 로 비틀어져 있는 구조를 갖는 수퍼트위스트(supertwisted) 네마틱 모드를 활용한 제품, 네마틱 액정 분자의 배향 방향이 한 쌍의 상부 및 하부 기판 사이에서 평행한 광학적 보상 벤드(OCB) 모드, 액정 배향을 제어하는 양쪽 전극이 한 기판 상에 존재하고 기판의 평면 내의 액정 배향 방향이 전기장의 인가에 따라 변하는 평면내 스위칭(in-plane-switching) 모드를 활용한 제품, 및 강유전성 액정 물질 또는 반강유전성 액정 물질을 활용한 제품이 포함된다. 또한, 수직 배향 모드를 활용하는, 즉 액정이 기판에 대해 대부분 법선으로 배향(호메오토폭(homeotropic) 배향)되고 전기장의 인가시 액정이 배향 층의 평면으로 재배향되는 LCD 제품이 있다.

[0005] 많은 LCD는 디스플레이의 시야각을 넓히는 하나 이상의 액정 광학 필름을 포함한다. 이들 광학 필름은 광-시야(wide-viewing) 필름, 상 보상 필름 또는 광학 위상차 필름이라 부르고, 여기서 반응성 액정 메소젠이 먼저 기판 상에 배향되고 그리고 나서 후속적으로 광학 필름을 형성하도록 중합된다.

[0006] 이들 액정 광학 소자 각각에 공통적인 것은 중합체 배향 층으로 코팅된 기판 상에 또는 한 쌍의 기판 사이에 배치되는 액정 층이다. 중합체 배향 층은 전기장의 부재시 액정 매질의 배향 방향을 제어한다. 대개 액정 매질의 배향 방향은 중합체 층이 천 또는 기타 섬유상 물질로 러빙되는 기계적 러빙 공정에서 확립된다. 러빙된 표면과 접촉하는 액정 매질은 통상적으로 기계적 러빙 방향에 평행하게 배향된다. 수직 배향 모드의 경우, 보다 우수한 전기-광학 성능을 위해 액정이 기판의 법선으로부터 약간 벗어나게 배향된 것이 바람직하다. 수직 배향 모드의 경우, 이러한 법선으로부터 약간 벗어난 배향을 제공하기 위해 기계적 러빙, 기판 돌출 또는 전극 기하구조를 이용한다. 대안적으로, 배향 층은 미국 특허 5,032,009 및 4,974,941 "액정 매질의 배향 및 재배향 방법 (Process of Aligning and Realigning Liquid Crystal Media.)"에 개시된 바와 같이 편광에 노광되어 액정 매질을 배향시킬 수 있다. 이러한 비-접촉 배향 방법은 모든 액정 소자, 예컨대 앞서 언급한 모든 LCD 제품 또는 모드 및 액정 광학 필름에 적합하다.

[0007] 편광을 사용하여 액정 매질을 배향시키는 방법은 배향 층 상의 분진 및 정전하 축적을 감소시키는 잠재능을 갖는 비접촉식 배향 방법일 수 있다. 광학 배향 방법의 다른 이점에는 배향 방향의 고 해상도 제어 및 배향의 고품질이 포함된다.

[0008] 액정 디스플레이용 배향 층의 요건에는 광학 배향을 위한 낮은 에너지 역가, 기계적 러빙 배향을 위한 양호한 기계적 성질, 가시광에 대한 투명성(무색), 양호한 유전 성질 및 전압 보전율, 장기 열적 및 광학 안정성, 및 수많은 용도에서 제어된 균일한 프리-틸트(pre-tilt) 각 및 균일한 호메오토폭 배향이 포함된다.

[0009] 또한, 배향 층을 형성하는데 사용되는 중합체는 합리적으로 넓은 가공 범위를 가져야 한다. 상업적 액정 디스플레이에서 배향 층으로서 사용되는 중합체는 이들의 양호한 열적 및 전기적 성질 때문에 일반적으로 폴리이미

드-계 시스템이다.

- [0010] 광학 배향 층을 형성하는데 폴리이미드를 사용할 때의 한 가지 단점은, 미국 특허 5,958,292에 개시된 바와 같이 이들이 일반적으로 고 품질의 광학 배향을 유도하기 위해 고 용량의 편광 (5 내지 30 J/cm²)을 요한다는 점이다. 고 용량의 편광을 요하는 것의 단점은, 노광 시스템에서의 기관의 체류 시간 증가로 인한 조립 라인에서의 낮은 처리량, 최신 디스플레이 시스템에 필요한 트랜지스터 및 컬러 필터의 잠재적인 훼손 및 장치의 장기 안정성 및 성능을 손상시킬 수 있는 배향 층 자체의 광분해를 포함한다.
- [0011] 저 용량의 편광 (0.05 내지 5 J/cm²)으로 만족스러운 품질의 배향을 제공하는 폴리이미드 (예컨대, 폴리메타크릴레이트 및 폴리실록산) 이외의 광반응성 중합체는 미국 특허 6,224,788 "액정 배향제 및 이를 이용하는 액정 배향 필름의 제조 방법 (Liquid Crystal Aligning Agent and Process for Producing Liquid Crystal Alignment Film Using the Same)" 및 미국 특허 5,824,377 "액정 소자의 배향을 위한 감광성 물질 및 그의 액정 소자 (Photosensitive Material for Orientation of Liquid Crystal Device and Liquid Crystal Device Thereof)"에 기재되어 있다. 편광으로 조사될 때, 이들 물질은 광-가교를 거쳐 광학 배향 층을 생성한다. 이들 중합체의 이점은 보다 효율적인 광-가교 반응을 야기하는 중합체 주쇄의 더 높은 이동성 및 중합체에 대한 더 작은 반복 유닛으로 인한 광반응성 기의 더 높은 밀도를 포함한다. 광반응성 기의 높은 밀도 및 높은 이동성은 우수한 배향을 위해 더 낮은 용량의 편광을 요건으로 한다. 그러나, 광학 밀도 역치에 이점을 제공하는 나열된 물리적 성질은, 장치의 감소된 전기적 성능 및 광학 안정성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 박막 트랜지스터 TN 디스플레이에서, 이는 부적절한 전압 보전을 (VHR, 공급된 전기를 받고 난 후의 디스플레이에서의 전압 강하의 측정치)을 야기할 수 있다.
- [0012] 광학 배향 층을 위한 물질에 많은 바람직한 성질들 (예컨대, VHR 개선)을 도입시키려는 접근방법은 WO 99/49360 "액정 배향 층 (Liquid Crystal Orientation Layer)" 및 WO 01/72871 A1 "액정 배향 층 제조를 위한 중합체 블렌드 (Polymer Blend for Preparing Liquid Crystal Alignment Layer)"에 기재되어 있다. 광반응성 중합체 (통상적으로 비-폴리이미드) 및 폴리이미드를 함유한 중합체 화합물의 블렌드가, 높은 VHR을 갖는 물질 (통상적으로 폴리이미드)과의 블렌딩에 의해 비-폴리이미드의 부적절한 VHR을 개선시키는 방법으로서 제안되었다. 상기 블렌드는 제한된 혼화성이라는 단점을 가져, 배향에 이용가능한 광반응성 물질의 양을 제한시킨다.
- [0013] 종래의 액정 배향 층을 위한 폴리이미드에 많은 바람직한 성질들을 도입시키려는 접근방법은 미국 특허 5,773,559 "폴리이미드 블록 공중합체 및 액정 배향 층 형성제 (Polyimide Block Copolymer and Liquid Crystal Alignment Layer Forming Agent)"에 기재되어 있다. 이 방법에서는 종래의 폴리이미드 합성에 의해 얻기 어려운 많은 성질들을 제공하는, 폴리이미드-형 블록이 다른 폴리이미드-형 블록으로 공중합된 폴리이미드 블록 공중합체가 기재되어 있다.
- [0014] 관련된 또는 유사한 유형의 단량체 또는 중합체의 공중합은 당업계에 잘 알려져 있다. 공중합체를 형성하기 위한 다른 유형의 또는 비관련 단량체 또는 중합체, 예컨대 축합 형 단량체 또는 중합체 및 부가 형 단량체 또는 중합체 사이, 특히 폴리이미드-형 중합체와 부가-형 중합체 사이의 중합은 덜 알려져 있다. 전기적 또는 광학 성분에 사용하기 위한 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트와 같은 가교제와 조합된 반응성 이중-결합을 함유한 폴리이미드의 경화성 조성물은 예를 들어 미국 특허 4,778,859에 기재되어 있다. 이들 물질은 경화 상태 동안에 가교-결합된 매트릭스를 형성하지만; 그러나 형성된 매트릭스의 구조는 알려져 있지 않고 조절될 수 없었다. 헤드리크 등 (Hedrick et al.)의 문헌 [Advances in Polymer Science, Vol 141, 1999, pg 1-43 및 그 안의 참고 문헌]에서는 발포 폴리이미드의 제조를 위한 ABA 삼블록 및 그래프트 공중합체의 합성을 기재하고 있다. ABA 삼블록 공중합체의 경우에, 폴리이미드 블록은 폴리(스티렌), 폴리(메틸메타크릴레이트) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 아민 말단의 올리고머에 의해 말단화된다. 그래프트 공중합체의 경우에, 올리고머는 디아민으로 말단화된다. 이들 물질은 특히 열적 안정된 폴리이미드 블록 및 열적 불안정한 올리고머 블록 사이의 미세상 분리를 거치도록 고안되었다. 가열시, 열적 불안정한 올리고머 블록은 분해되어, 구조 중에 나노미터 크기의 구멍을 남긴다. 미국 특허 4,539,342 "아미노 말단의 부타디엔 아크릴로니트릴 반응물로부터 제조된 폴리이미드 발포체 (Polyimide Foam Prepared from Amino Terminated Butadiene Acrylonitrile Reactant)"에서는 성분 중 하나가 아민-말단의 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체인 폴리이미드 발포체를 기재하고 있다. 기재된 물질은 당업계에서 분절된 블록 공중합체로 알려져 있고, 가요성이고 탄성인 발포체를 제공하며, 높은 증기-배리어 특성을 제공한다. 유사하게, 미국 특허 4,157,430 "아민 말단의 중합체 및 블록 공중합체의 형성 (Amine Terminated Polymers and the Formation of Block Copolymers)"에서는 열경화성 강성 발포체로서 블록 공중합체의 형성을 위한 아민 말단의 부타디엔 중합체의 합성을 기재하고 있다. 저자는 폴리이미드와의 공중합체의 개념을 기재하고 있지만, 교시하고 있지는 않다. 그러나, 전술한 논문 및 특허에 공통적인 특징인, 미세상 분

리 및 폴리이미드 발포체 특성은 액정 배향 층을 위한 물질에 사용되는 바람직한 성질이 아니다.

[0015] 광학 배향 층을 위한 물질 및 방법을 더욱 개발하던 중에, 본 발명자들은 본원에 기재된, 부가 중합체 및 축합 중합체, 예컨대 폴리이미드 및 폴리아미드산으로부터의 유닛을 포함하는 신규한 공중합체를 발명하게 되었다. 배향 층을 위한 이들 새로운 물질은, 앞서 기재한 광학 배향 층의 단점을 없애거나 줄이도록 발명되었다. 본 발명자들은 이 새로운 부류의 중합체를 하이브리드 중합체로서 지칭한다. 또한, 본 발명자들은 상기 하이브리드 중합체가 액정을 수평 또는 호메오트로픽 배향으로 배향하기 위해 기계적 러빙, 기관 돌출 또는 전극 기하구조를 활용하는 LCD용 배향 물질로서 적합한 것을 발견하였다. 이들 용도에서, 하이브리드 중합체가 광반응성인 것은 요건이 되지 않는다. 이들 하이브리드 중합체는 올리고머, 및 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분, 및 두 성분이 공유 결합되어 공중합체를 형성하는 부가 단량체 및 부가 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조된다. 이 신규한 부류의 새로운 하이브리드 중합체는 많은 바람직한 성질, 예컨대 폴리이미드의 우수한 열적 및 전기적 성질과 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀 및 폴리스티렌과 같은 부가 중합체의 고 밀도 및 고 이동성의 이점을 겸비한다. 이 방법으로, 다른 물질 및 방법에 의해 얻기 어려운 많은 바람직한 성질을 달성할 수 있다.

발명의 내용

[0016] 발명의 개요

[0017] 본 발명은 특히 액정 광학 소자, 예컨대 수직 배향 LCD를 비롯한 모든 LCD 제품 또는 모드, 및 상 보상용 광학 필름을 위한 액정 배향 층, 및 구체적으로 광학 배향 층으로서 유용하고, 수많은 바람직한 성질들을 제공하는 하이브리드 중합체 조성물을 기재하고 있다. 본 발명의 하이브리드 중합체는 (a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되고, 여기서 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성한다.

[0018] 본 발명의 첫 번째 실시양태는 (a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되는 하이브리드 중합체이며, 여기서 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성한다.

[0019] 본 발명의 두 번째 실시양태는 (a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기 및 하나 이상의 부가 중합 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되는 하이브리드 중합체이며, 여기서 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성한다.

[0020] 본 발명의 세 번째 실시양태는 (a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기 및 임의로 하나 이상의 부가 중합 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되는 하이브리드 중합체이고; 여기서 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성하고; 하나 이상의 개시제 생성 잔기의 연쇄 중합 개시는 열적으로, 광(자외선, 가시광선, 적외선), 전자 빔, 이온 빔, 감마 선 또는 플라즈마에 의해 유도된다.

[0021] 본 발명의 네 번째 실시양태는 (a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기 및 임의로 하나 이상의 부가 중합 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되는 하이브리드 중합체이고; 여기서 하나 이상의 성분 (a) 및/또는 하나 이상의 성분 (b)는 C4-C24 알킬 사슬, C4-C20 플루오로알킬 사슬, C4-C20 부분 플루오린화 알킬 사슬 및 스테로이드 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하고; 한편 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성한다.

[0022] 본 발명의 다섯 번째 실시양태는 (a) 폴리아미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기 및 임의로 하나 이상의 부가 중합 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되는 하이브리드 중합체이고; 여기서 하나 이상의 성분 (b)는 노광 후에 공유 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 광반응성 기를 포함하고; 한편 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성한다.

[0023] 본 발명의 여섯 번째 실시양태는 (a) 폴리아미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기 및 하나 이상의 부가 중합 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분, 및 (b) 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조되는 하이브리드 중합체이고; 여기서 하나 이상의 성분 (b)는 3-아릴아크릴산 에스테르 (신나메이트) 및 유도체, 칼콘 및 유도체, 쿠마린 및 유도체, 및 페닐 부테논 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하고; 한편 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기는 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성한다.

[0024] 본 발명은 추가로 하이브리드 중합체로부터 제조된 배향 층, 배향 층을 도입한 액정 디스플레이, 배향 층을 도입한 액정 소자, 및 배향 층에 의해 배향된 액정 또는 반응성 메소겐이 중합된 광학 필름을 구체화한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 액정 디스플레이 소자의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 발명의 상세한 설명

[0027] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "배향 층"은 외부장의 부재시에 액정의 배향을 제어하고 종종 기관의 표면에 부착되는 물질 층이다. 본원에서 지칭된 바와 같은 용어 "기관"은 배향 층이거나 기관에 부착된 배향 층을 갖는 임의의 물질을 의미한다. 본원에서 "종래의 배향 층"은 광학 수단 외의 가공을 통해 액정 층을 단지 배향만 할 배향 층을 지칭한다. 예를 들어, 기계적으로 러빙된 폴리아미드, 증발된 이산화규소, 랑뮤어-블로젯 필름 (Langmuir-Blodgett film)은 모두 액정을 배향하는 것으로 나타났다. 본원에서 "수직 배향 층"은 액정을 기관에 대해 대략 법선으로 배향할 종래의 또는 광학 배향 층을 지칭한다.

[0028] 본원에서 "광학 배향 층"은 노광 후에 액정의 배향을 유도할 배향 층을 지칭한다. 광학 배향 층은 등방성 매질 일 수 있거나 광학 배향 전에 어느 정도의 비등방성을 가질 수 있다. 종래의 배향 층의 조성은 광학 배향 층과 동일할 수 있거나 그 역으로도 마찬가지일 수 있다. 종래의 배향 층 및 광학 배향 층 간의 차이는 액정 배향을 야기하는데 어떤 공정이 사용되었는지에 놓여 있다. 본 발명의 광학 배향 층은, 노광되기 전 또는 후에 종래의 방법, 예컨대 기계적 러빙에 의해 가공할 수 있다. 광학 배향 층은 150 nm와 약 2000 nm 사이의 흡수 띠를 갖는 광 흡수 성질을 나타낸다. 본 발명의 가장 바람직한 광학 배향 층은 약 150 내지 400 nm, 및 특히 약 250 내지 400 nm의 최대 흡광도를 갖는다.

[0029] "부가 단량체"는 본원에서 부가 중합체 또는 공중합체의 제조에 사용되는 일반응성 기를 갖는 단량체 유닛으로서 정의된다. "부가 중합체 또는 공중합체"란 단계 중합체와는 별개의 것으로서 연쇄 중합체를 의미한다 (예를 들어, 문헌 ["Principles of Polymerization" 2nd Edition, George Odian, John Wiley and Sons, New York (1981)]의 논의내용 참조).

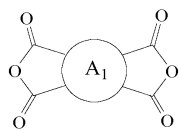
[0030] 본 발명의 "관능화된 부가 단량체"는 본원에서 하나 이상의 관능화 잔기를 함유한 부가 중합체 또는 공중합체의 제조에 사용되는 부가 단량체로서 정의된다. 이들 관능화 잔기는 아민, 디아민, 무수물, 이무수물, 이소시아네이트 및 산 염화물을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

[0031] 본 발명의 "관능화된 부가 중합체"는 본원에서 하나 이상의 관능화 잔기를 함유한 부가 올리고머 또는 중합체로서 지칭된다. 이들 관능화 잔기는 아민, 디아민, 무수물, 이무수물, 이소시아네이트, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 올레핀, 비닐, 스티렌, 말레이미드, 노르보르넨 및 산 염화물을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 "예비-관능화된 부가 중합체"는 본원에서 변형되어 관능화된 부가 중합체를 제공할 수 있는 하나 이상의 기를 함유한 부가 올리고머 또는 중합체로서 정의된다. "관능화된"은 단량체, 올리고머 또는 중합체 상의 잔기를 특이한 작용 방식으로 한정하는 것을 의미하지 않는다. 오히려, 상기

용어는 단량체, 올리고머 또는 중합체 상의 잔기가 그의 기능을 어떻게 수행할 수 있는지를 당업자에게 제시함을 의미한다. 본 발명은 원하는 하이브리드 중합체를 합성하기 위하여 특이한 작용 메커니즘으로 한정되지 않는다.

- [0032] "부가 중합 잔기" 또는 "부가 중합 잔기들"은 부가 단량체(들) 및/또는 부가 중합체(들)와의 부가 중합을 거칠 수 있는 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)에 공유 결합된 하나 이상의 반응성 기이다. 통상적인 부가 중합 잔기는 비닐 기를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. "부가 중합"이란 단계 중합과는 별개의 것으로서 연쇄 이동 또는 연쇄 중합을 의미한다 (예를 들어, 문헌 ["Principles of Polymerization" 2nd Edition, George Odian, John Wiley and Sons, New York (1981)]의 논의내용 참조).
- [0033] "개시제 생성 잔기" 또는 "개시제 생성 잔기들"은 연쇄 중합을 개시할 수 있는, 자유 라디칼, 양이온 및 음이온을 비롯한, 사슬 절단을 거쳐 반응 중심을 갖는 개시제 종을 생성할 수 있는 하나 이상의 기이다. 전형적인 개시제 생성 잔기는 아조 화합물 및 유기 과산화물을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.
- [0034] 본 발명의 "분지형 공중합체"는 본원에서 주쇄가 한 개 이상의 분지점을 함유한 공중합체로서 지칭된다.
- [0035] 본 발명의 "하이브리드 중합체"는 본원에서 (a) 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 올리고머(들) 및 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는, 하나 이상의 개시제 생성 잔기를 포함하는 하나 이상의 성분; 및 (b) 성분 (a)의 하나 이상의 개시제 생성 잔기가 하나 이상의 성분 (b)와의 연쇄 중합을 개시하여 공중합체를 형성하는, 부가 단량체(들) 및 부가 중합체(들)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분으로부터 제조된 중합체로서 지칭된다.
- [0036] 배향 층으로서 특히 유용한 중합체는 폴리이미드이다. 폴리이미드는 그의 탁월한 열적 및 전기적 안정성 특성으로 알려져 있고, 이들 특성은 액정 디스플레이용 광학 배향 층에 유용하다. 폴리이미드의 제조는 문헌 ["Polyimides", D. Wilson, H.D. Stenzenberger, and P.M. Hergenrother Eds., Chapman and Hall, New York (1990)]에 기재되어 있다. 통상적으로 폴리이미드는 폴리(아미드산) 예비중합체 중간체를 제공하는 극성 용매 중 1 당량의 디아민과 1 당량의 이무수물의 축합에 의해 제조된다. 공중합체 폴리이미드는 코폴리(아미드산)을 제공하는 하나 이상의 디아민과 하나 이상의 이무수물의 축합에 의해 제조된 물질이다.
- [0037] 폴리이미드에 대한적인 중합체는 알콜과 폴리(아미드산)의 에스테르화에 의해 제조될 수 있는 폴리(아미드산 에스테르)이다. 폴리(아미드산 에스테르)는 열적 이미드화를 거쳐 폴리이미드를 형성한다.
- [0038] 따라서, 폴리(아미드산) 및 폴리(아미드산 에스테르)는 본 발명에서 사용되는 폴리이미드의 전구체와 매우 밀접하게 관련된 것으로 여겨진다. 그러므로, 폴리(아미드산) 및 폴리(아미드산 에스테르)는 본 발명에 유용한 것으로 여겨진다. 또한, 폴리(아미드산) 또는 폴리(아미드산 에스테르)의 화학적 또는 열적 이미드화로부터 유래된 예비이미드화된 폴리이미드도 본 발명에 유용한 것으로 여겨진다. 본 발명의 신규한 중합체는 폴리이미드, 폴리(아미드산) 및 그의 에스테르 부류 내의 중합체를 5 내지 95 % 또는 보다 바람직하게는 25 내지 75 % 포함하는 하이브리드 중합체이다.
- [0039] 매우 다양한 이무수물이 본 발명의 신규한 하이브리드 중합체의 제조에 유용할 수 있다. 테트라카르복실산 이무수물 성분의 구체적인 예로는 방향족 이무수물, 예컨대 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,2',3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디페닐술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)디메틸실란 이무수물, 2,3,4,5-피리딘테트라카르복실산 이무수물; 지환족 테트라카르복실산 이무수물, 예컨대 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로헥센아세트산 이무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 이무수물 및 이무수물 5-(2,5-디옥소테트라히드롤)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 이무수물; 및 그들의 산 및 산 염화물 유도체를 포함한다. 바람직한 이무수물은 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 및 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물이다. 가장 바람직한 이무수물은 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물이다.

[0040] 이무수물은 하기의 일반적인 구조를 갖는다.



[0041]

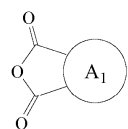
[0042] 상기 식에서, A₁은 시클릭 또는 비시클릭 라디칼이다.

[0043]

본 발명의 하이브리드 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 일무수물의 예로는 말레산 무수물, 디메틸 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 시스-5-노르보르넨-엔도-2,3-디카르복실산 무수물, 시스-5-노르보르넨-엑소-2,3-디카르복실산 무수물, 메틸-5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물, 엔도-비시클로[2.2.2]옥트-5-엔-2,3-디카르복실산 무수물, 1-메틸-5-시클로헥센-2,3-디카르복실산 무수물, 시스-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물, 시스-4-메틸-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물, 및 엑소-3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물을 포함한다.

[0044]

일무수물은 하기의 일반적인 구조를 갖는다.



[0045]

[0046] 상기 식에서, A₁은 시클릭 또는 비시클릭 라디칼이다.

[0047]

방향족 디아민, 예컨대 2,5-디아미노벤조니트릴, 2-(트리플루오로메틸)-1,4-벤젠디아민, p-페닐렌디아민, 2-클로로-1,4-벤젠디아민, 2-플루오로-1,4-벤젠디아민, m-페닐렌디아민, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐 에테르, 2,2-디아미노디페닐프로판, 비스(3,5-디에틸-4-아미노페닐)메탄, 디아미노디페닐술폰, 디아미노나프탈렌, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 9,10-비스(4-아미노페닐)안트라센, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌디아민 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판; 지방족 디아민, 예컨대 테트라메틸렌디아민 및 헥사메틸렌 디아민을 비롯한 다양한 디아민이 본 발명의 신규한 하이브리드 중합체의 제조에 유용할 수 있다. 또한, 디아미노실록산, 예컨대 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산도 사용될 수 있다. 이러한 디아민은 단독으로 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물로서 조합해서 사용될 수 있다. 하이브리드 중합체를 제조하는데 바람직한 디아민은 비스(4-아미노시클로헥실)메탄, 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민), N,N-디프로필-벤젠-1,2,4-트리아민, 2-(N,N-디알릴아미노)-1,4-벤젠디아민, 1-(N,N-디알릴아미노)-2,4-벤젠디아민, 1-[4-비닐페녹시]-2,5-벤젠디아민, 1-[4-비닐페녹시]-2,4-벤젠디아민, N2,N2-디알릴-비페닐-2,4,4'-트리아민 및 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌디아민이다.

[0048]

디아민은 하기의 일반적인 구조를 갖는다.

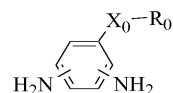


[0049]

[0050] 상기 식에서, A₀은 시클릭 또는 비시클릭 라디칼이다.

[0051]

하이브리드 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 바람직한 디아민은 다음의 구조를 갖는다.



[0052]

[0053] 상기 식에서, R₀은 하나 이상의 C=C 이중 결합을 포함하는 40개 미만의 탄소 원자를 갖는 시클릭 또는 비시클릭

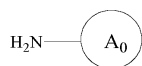
라디칼이고; X_0 은 단일 공유 결합, -O-, -S-, -NR- (여기서, R은 수소, R_0 및 40개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬로부터 선택됨)로부터 선택된다.

[0054] 하이브리드 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 가장 바람직한 디아민은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0055]

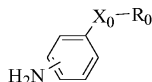
[0056] 모노아민은 하기의 일반적인 구조를 갖는다.



[0057]

[0058] 상기 식에서, A_0 은 시클릭 또는 비시클릭 라디칼이다.

[0059] 하이브리드 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 바람직한 모노아민은 다음의 구조를 갖는다.

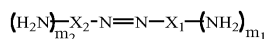


[0060]

[0061] 상기 식에서, R_0 은 하나 이상의 C=C 이중 결합을 포함하는 40개 미만의 탄소 원자를 갖는 시클릭 또는 비시클릭 라디칼이고; X_0 은 단일 공유 결합, -O-, -S-, -NR- (여기서, R은 수소, R_0 및 40개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬로부터 선택됨)로부터 선택된다. 하이브리드 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 보다 바람직한 모노아민은 3-비닐 아닐린, 4-비닐 아닐린 및 알릴 아민을 포함한다. 가장 바람직한 모노아민은 4-비닐 아닐린이다.

[0062] 다양한 개시제가 개시제 생성 잔기로서 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)에 공유 결합으로 도입될 수 있다. 이들 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)은 온건한 조건 하에 라디칼 종을 생성하여, 연쇄 중합 반응을 개시할 수 있다. 전형적인 예로는 아조 화합물 ($R'-N=N-R''$) 및 유기 과산화물 ($R'-O-O-R''$)이 있고, 여기서 R' 및 R'' 는 아조 (-N=N-) 또는 과산화물 (-O-O-) 관능기와 호환이 되는 임의의 유기기를 나타낸다.

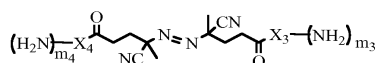
[0063] 개시제 생성 잔기로서 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)에 공유 결합으로 도입될 수 있는 바람직한 개시제는 다음의 구조를 갖는다.



[0064]

[0065] 상기 식에서, X_1 , X_2 는 플루오린, 염소, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시로 임의로 치환된 1가 또는 다가 유기기를 나타내고; m_1 , m_2 는 0, 1 및 2 사이의 정수이고, $m_1 + m_2 \geq 1$ 이다.

[0066] 개시제 생성 잔기로서 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)에 공유 결합으로 도입될 수 있는 보다 바람직한 개시제는 다음의 구조를 갖는다.

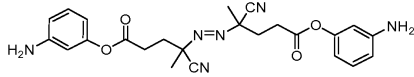


[0067]

[0068] 상기 식에서, X_3 , X_4 는 플루오린, 염소, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시로 임의로 치환된 1가 또는 다가

유기 기를 나타내고; m_3 , m_4 는 0, 1 및 2 사이의 정수이고, $m_3 + m_4 \geq 1$ 이다.

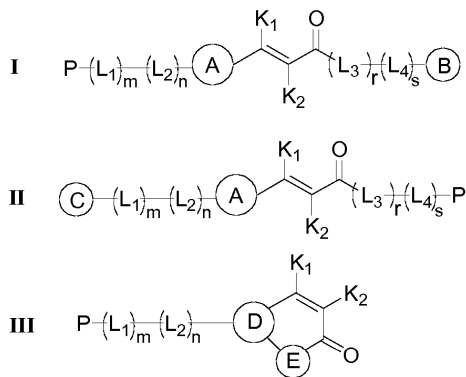
[0069] 개시제가 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)에 도입하는데 필요한 관능 기를 함유하지 않은 경우, 이른바 예비-관능화된 개시제(들)인 경우, 이들은 실제로 관능화 요건을 충족시키도록 유도체화될 수 있다. 예를 들어, 4,4'-아조비스(4-시아노발레산)은 다양한 이무수물과 반응하는 아미노-함유 개시제로서 공유 결합으로 유도체화될 수 있다. 당업자들은 적당한 유도체화에 의해 올리고머(들) 및/또는 중합체(들)에 도입되어 필요한 개시제 생성 잔기를 제공할 수 있는 수많은 아조 및 퍼옥시드 화합물들이 있음을 알 것이다. 가장 바람직한 아미노-함유 개시제는 하기의 구조를 갖는다.



[0070]

[0071] 본 발명의 신규한 중합체는 부가 중합체 부류 내의 중합체를 5 내지 95%, 또는 보다 바람직하게는 25 내지 75% 포함하는 하이브리드 중합체이고, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리노르보르넨, 폴리올레핀, 및 폴리아크릴아미드를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 하이브리드 중합체의 부가 중합체 부분은 폴리아미드 부분에 원하는 성질, 예컨대 저 레벨의 조사에서 안정된 프리-틸트 및/또는 우수한 광학 배향을 부여할 수 있다.

[0072] 매우 다양한 부가 단량체 및 부가 중합체는 본 발명의 신규한 하이브리드 중합체의 제조에 유용할 수 있다. 액정 디스플레이의 개선된 광학 배향 품질을 이끌어 내는 바람직한 부가 단량체 및 부가 중합체는 하기 화학식 I, II 및 III으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것들이다.



[0073]

[0074] 상기 식에서,

[0075] (A) 는 페닐렌, 치환된 페닐렌, 및 비페닐, 나프탈렌 및 이들의 치환된 유도체로부터 유도된 2가 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 40개 미만의 탄소 원자를 갖는 방향족 라디칼이고,

[0076] (B), (C) 는 각각 독립적으로 $-T_4$, $-OT_4$, 및 $-NT_4T_5$ 로부터 선택되고,

[0077] (D) 는 벤젠, 비페닐, 나프탈렌 및 이들의 치환된 유도체로부터 유도된, 40개 미만의 탄소 원자를 갖는 3가 방향족 라디칼이고,

[0078] (E) 는 $-O-$ 및 $-NT_5-$ 로부터 선택되고,

[0079] P는 아크릴로일, 메타크릴로일, 2-클로로아크릴로일, 비닐 및 치환된 비닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 부가 중합체의 단량체 유닛을 나타내고,

[0080] L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 는 $-G_1(T_3)_rG_2-$ 이고,

[0081] G_1 및 G_2 는 각각 독립적으로 단일 공유 결합, $-O-$, $-NT_1-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-OC(O)O-$, $-NT_1C(O)-$, $-NT_1C(O)O-$,

-OC(O)NT₁- 및 -NT₁C(O)NT₂-로부터 선택되고;

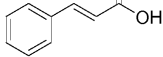
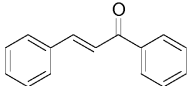
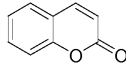
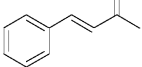
[0082] K₁, K₂, T₁, T₂, T₄ 및 T₅는 각각 독립적으로 수소이거나 25개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알켄일, 아릴, 플루오로알킬 및 부분 플루오린화 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 각각 및 이들의 조합으로 포함하는 1가 라디칼이고,

[0083] T₃은 25개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알켄일, 아릴, 플루오로알킬 및 부분 플루오린화 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 각각 및 이들의 조합으로 포함하는 2가 라디칼이고,

[0084] w, m, n, r, s는 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이다.

[0085] 액정 디스플레이의 광학 배향 품질을 개선시키는데 보다 바람직한 부가 단량체 및 부가 중합체는 노광 후에, 예컨대 광-가교 또는 이량체화를 거쳐 공유 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 광반응성 기를 포함하는 것들이다. 광반응성 기는 하기 표 2에 나타난 바와 같이 3-아릴아크릴산 에스테르 (신나메이트) 및 유도체, 칼콘 및 유도체, 쿠마린 및 유도체, 및 페닐 부테논 및 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다. 본 발명에 유용한 바람직한 부가 단량체의 예는 다음의 출판물에 추가로 기재되어 있다: 미국 특허 6,335,409 B1 (신나메이트), 미국 특허 6,224,788 (칼콘) 및 잭슨(Jackson) 등의 문헌 [Chem. Mater. (2001) 13, p 694-703] (쿠마린).

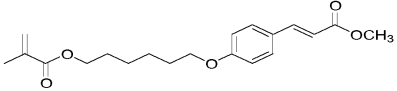
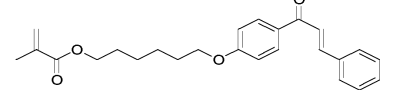
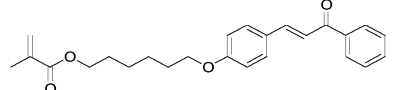
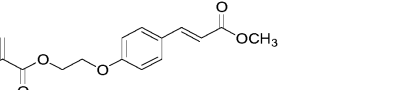
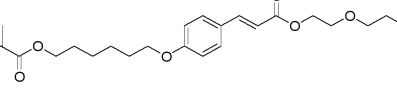
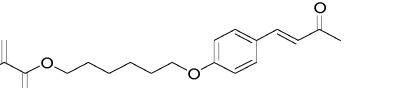
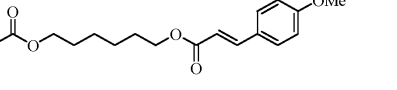
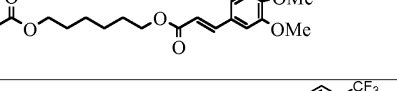
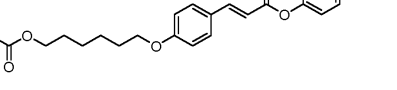
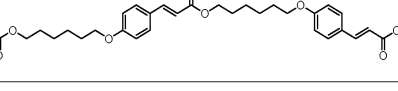
五 2

신나메이트	
칼콘	
쿠마린	
페닐부테논	

[0086]

[0087] 가장 바람직한 부가 단량체는 하기 표 3에 나타내었다. 광, 바람직하게는 편광으로 조사된 경우, 이들 단량체로부터 제조된 하이브리드 중합체는 광-가교 또는 이량체화를 거쳐 광학 배향 층을 생성할 수 있다. 몇몇 예에서 가교되지 않은 부위 및 가교된 부위는 광학 배향 층과 접촉하고 있는 액정 분자에서 프리-틸트를 확립할 수 있다.

표 3

[0088]

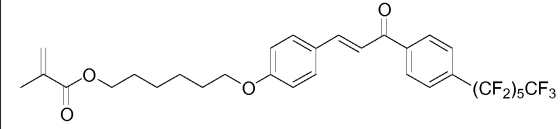
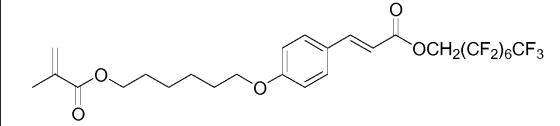
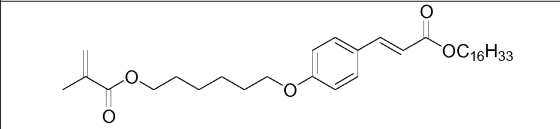
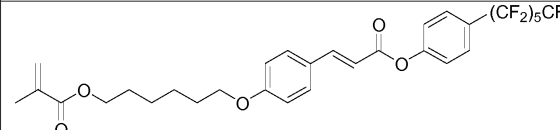
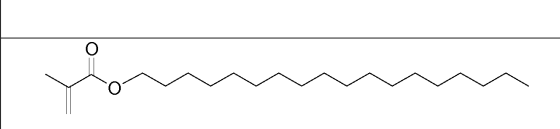
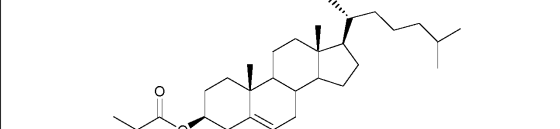
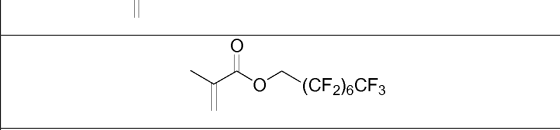
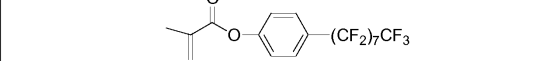
[0089]

디스플레이를 비롯한 대부분의 액정 소자는, 예를 들어 선택된 중합체 배향 층의 기계적 러빙에 의해 제어되는 한정된 프리-틸트 각을 갖는다. 이러한 층과 접촉하고 있는 액정 분자는 러빙 방향을 따라 배향되어 있지만, 기관에 완전히 평행하지는 않다. 많은 LCD 모드인 경우, 액정 분자는 기관으로부터 약간, 예를 들어 약 0.5 내지 15 도만큼 경사져 있다. 수직 배향 모드의 경우, 상기 경사는 90 도이거나 90 도에 근접하고, 예를 들어 약 80 내지 89.9 도이다. 대부분의 디스플레이 적용에 있어서 최적의 성능을 위해, 액정의 한정되고 균일한 프리-틸트 각이 요구되어 진다. 액정 디스플레이의 광학 배향 층에 프리-틸트를 부여하기 위해 여러 접근방법이 연구되었다. 한 접근방법은 미국 특허 5,858,274에 기재된 바와 같이, 배향 층을 형성하는 폴리이미드에 긴 알킬 사슬을 포함하는 측 기를 도입하는 것이다. 미국 특허 5,731,405에 기재된 두 번째 접근방법은 C4-C20 플루오린화 또는 부분 플루오린화 알킬 사슬을 포함하는 측 기를 갖는 폴리이미드로 형성된 광학 배향 층이다. 미국 특허 5,276,132에 기재된 세 번째 접근방법은 폴리아미드산 및 스테로이드 측 기를 함유한 폴리이미드이다. 한정된 프리-틸트 각 또는 경사를 갖는 배향 층을 생성하는 본 발명의 바람직한 부가 단량체 또는 관능화된 부가 중합체는 C4-C24 알킬 사슬 (분지형 또는 선형), C4-C20 플루오로알킬 사슬, C4-C20 부분 플루오린화 알킬 사슬 및 스테로이드 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다. 또한, 한정된 프리-틸트 각 또는 경사를 갖는 배향 층 또는 광학 배향 층을 생성하는 본 발명의 몇몇 다른 바람직한 부가 단량체, 관능화된 부가 단량체 또는 부가 중합체도 C4-C24 알킬 사슬, C4-C20 플루오로알킬 사슬, C4-C20 부분 플루오린화 알킬 사슬 및 스테로이드 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다.

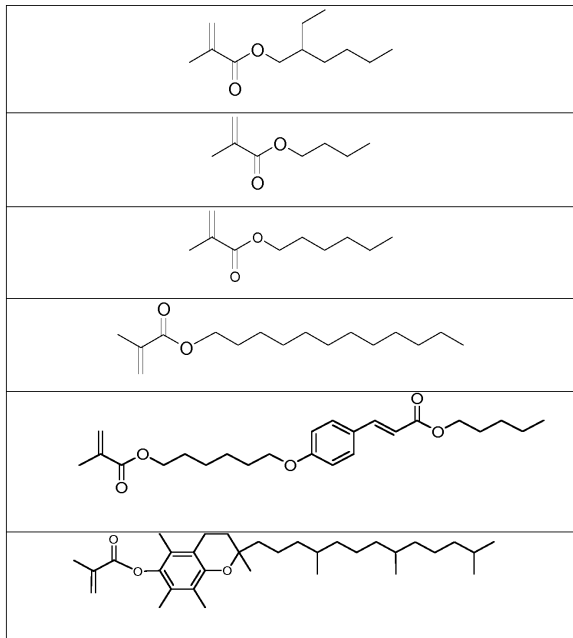
[0090]

수직 배향 층에 기계적 러빙 또는 광학 배향을 이용하여 법선에서 약간 벗어난 프리-틸트를 유도할 수 있다. 그러나, 기계적 러빙 또는 광학 배향 방법이 수직 배향 층에 반드시 필요한 것은 아니고, 대신 배향 층에 기관 돌출 또는 전극 기하구조를 이용하여 법선에서 약간 벗어난 프리-틸트를 유도할 수 있다. 전압이 인가된 경우 광학 성질에서 원하는 변화를 얻기 위해 수직 배향 액정, 예를 들어 MLC-6608 (EM 인더스트리즈, 뉴욕주 호손 소재)에 수직 배향 층을 이용한다. 수직 배향 층을 생성하는 본 발명의 바람직한 부가 단량체는 C4-C24 알킬 사슬, C4-C20 플루오로알킬 사슬, C4-C20 부분 플루오린화 알킬 사슬 및 스테로이드 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다. 하기 표 4는 균일한 프리-틸트 각을 유도하는 배향 층에 유용한 본 발명의 하이드리드 중합체의 제조에 사용될 수 있는 가장 바람직한 부가 단량체의 예를 나타낸다. 당업자는 본 발명에 유용할 이러한 및 다른 성질들을 부여할 수 있는 매우 다양한 부가 단량체 및 부가 중합체가 있음을 알 것이다.

표 4

[0091]



[0092]

[0093]

본 발명의 신규한 중합체는 본원에 기재된 다음의 일반적인 접근방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 방법은 하이브리드 중합체를 제조하는 다양한 접근방법을 예시하려는 것으로 여겨지고 본 발명의 범위를 한정하려는 것으로 여겨지지 않는다.

[0094]

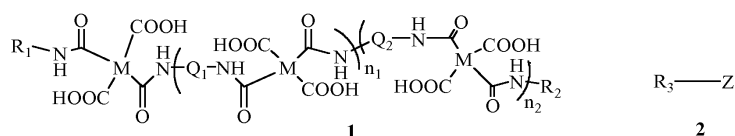
하이브리드 중합체는 폴리아미드산 (PAA) 및 부가 단량체로부터 원하는 중량 비로 제조된다. 가장 전형적인 그래프팅 접근방법과 달리, 이 방법에서 라디칼 개시제는 PAA 주쇄에 도입된다. 그래프팅 반응은 PAA 주쇄로부터 기원하고 하이브리드 중합체에 대한 수율은 우수하여 이러한 유형의 하이브리드 중합체의 대량 생산을 실행가능한 공정으로 만들어 준다.

[0095]

하기 일반식 1에 의해 기재된 바와 같은 PAA는 디아민/모노아민 또는 이무수물 단량체의 측 기에 부가 중합 잔기를 도입하여 제조된다. 본 발명의 바람직한 PAA는 알릴 기 및 유도체, 비닐 기 및 유도체, 스티렌 및 유도체, 말레이미드 또는 말레산 무수물 및 유도체 및 노르보르넨 및 유도체를 함유한 측 기를 갖는 디아민/모노아민 또는 이무수물로부터 제조된다. 본 발명의 가장 바람직한 PAA는 표 1에 나타난 하나 이상의 디아민을 사용하여 제조된다. 본 발명의 바람직한 신규한 PAA는 측 기에 부가 중합 잔기를 도입한 1 내지 100 몰%, 가장 바람직하게는 1 내지 50 몰%의 단량체를 함유한다.

[0096]

PAA는 후속적으로 부가 단량체 2와 중합되어 하이브리드 중합체를 생성한다. 본 발명의 부가 단량체 상의 바람직한 일반응성 기는 독립적으로 메타크릴레이트 및 유도체, 아크릴레이트 및 유도체, 메타크릴아미드 및 유도체, 아크릴아미드 및 유도체, 알릴 기 및 유도체, 비닐 기 및 유도체, 스티렌 및 유도체, 말레이미드 또는 말레산 무수물 및 유도체, 및 노르보르넨 및 유도체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 부가 단량체 상의 가장 바람직한 일반응성 기는 메타크릴레이트 및 유도체 및 아크릴레이트 및 유도체를 포함한다.



[0097]

[0098]

상기 식에서, M은 중합 잔기를 임의로 포함할 수 있는 4가 유기 기이고;

[0099]

Q₁은 플루오린, 염소, 시아노, 알킬, 플루오로알킬, 알콕시, 알킬아미노 또는 디알킬아미노로 임의로 치환된 2가 유기 기이고, Q₂는 라디칼 생성 잔기를 함유한 2가 유기 기이고, 여기서 n₁/n₂는 10:1 이상이고 n₁은 10 내지 5000이다.

[0100]

R₁ 및 R₂는 각각 2가 또는 1가 유기 기이고, 이들 각각은 임의로 부가 중합 잔기를 포함할 수 있고;

- [0101] R₃은 메타크릴레이트 및 유도체, 아크릴레이트 및 유도체, 메타크릴아미드 및 유도체, 아크릴아미드 및 유도체, 알릴 기 및 유도체, 비닐 기 및 유도체, 스티렌 및 유도체, 말레이미드 또는 말레산 무수물 및 유도체, 및 노르보르넨 및 유도체로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 부가 중합 잔기이고; Z는 1가 유기 기이다.
- [0102] R₁, R₂, R₃, M, Q 및 Z는 각각 독립적으로 단일 화학 구조 또는 별개 화학 구조의 집합을 나타낼 수 있다.
- [0103] 당업자는 하이브리드 중합체의 완전한 가교를 피하기 위해 PAA의 형성, 및 PAA와 부가 단량체 2 사이의 중합 조건을 조절함으로써 가용성 중합체를 얻을 수 있고 액정 배향을 위한 균일한 박막을 제조할 수 있음을 알 것이다. 부가 단량체 유닛 및 PAA가 조합하여 공중합체를 형성하고, 이는 본 발명에 유용한 것으로 드러난 이 점들을 갖는다.
- [0104] PAA 및 부가 단량체로부터 특정한 중량 비로 제조된 하이브리드 중합체는, 아세트산 무수물 및 피리딘의 존재 하에 더 이미드화될 수 있는 아미드산 관능 기를 포함한다. 대안적으로, PAA 및 부가 단량체 사이의 중합은 아세트산 무수물 및 피리딘의 존재 하에 계내 이미드화를 거쳐 수행될 수 있다. 계내 이미드화 조건 하에 제조된 하이브리드 중합체는 폴리이미드 주쇄를 포함한다.
- [0105] 배향 층을 제조하기 위해 하이브리드 중합체 용액을 목적하는 기판 상에 코팅한다. 기판의 예로는 유리, 석영, 중합체 필름, 예컨대 올레핀 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 노르보르넨 중합체, 시클로올레핀 중합체), 폴리에스테르 중합체 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트), 폴리아릴렌 술폰 중합체 (예를 들어, 폴리페닐렌 술폰), 폴리비닐 알콜 중합체, 폴리카르보네이트 중합체, 폴리아릴레이트 중합체, 셀룰로스 에스테르 중합체, 폴리에테르 술폰 중합체, 폴리술폰 중합체, 폴리알릴 술폰 중합체, 폴리비닐 중합체, 트리아세틸 셀룰로스 및 공중합체 조합이 있다. 대개, 목적을 시험하기 위한 기판은 패터닝된 산화 인듐-주석 투명 전극을 갖는다. 코팅은 대개 1 내지 30 중량% 고형분을 사용하여 완성된다. 브러싱, 분무, 스핀-캐스팅, 메니스커스 코팅, 그라비아 코팅, 디핑 또는 플렉소그래피 프린팅을 비롯한 임의의 종래 방법이 기판을 코팅하는데 사용될 수 있다. 실시예에서 입증된 기판을 코팅하는데 바람직한 기법은 스피닝 및 프린팅이다. 그러나, 본 발명의 배향 물질은 프린팅 또는 스피닝 공정에서의 용도로 한정되지 않는다.
- [0106] 코팅된 기판은 그대로 ("비경화된" 또는 "비건조된" 상태로) 또는 가공처리 이전에 가열하여 사용할 수 있다. 가열을 수행한 경우, 기판을 공기 중에 또는 불활성 분위기, 예를 들어 질소 또는 아르곤 하에서, 대개 300℃를 초과하지 않는, 바람직하게는 180℃ 이하의 승온에서 약 0.25 내지 12 시간, 바람직하게는 약 2 시간 이하 동안 오븐에서 가열한다. 가열 공정은 용매 단체를 제거하고 중합체를 더 경화하기 위해 이용될 수도 있다. 예를 들어, 한 성분이 폴리(아미드산) 중합체인 하이브리드 중합체에서 폴리(아미드산) 부분을 폴리이미드로 이미드화하도록 필름을 열 경화시킬 수 있다.
- [0107] 중합체의 농도 및 용매의 선택은 배향 품질, 프리-틸트 및 전압 보전을 (VHR)에 영향을 미칠 수 있다. 이런 선택은 배향 품질, 프리-틸트 및 VHR에서 차이를 가져올 수 있는 필름 두께와 필름이 기판 상에 형성되는 방법에 영향을 미친다.
- [0108] 광학 배향 층은 액정의 배향을 유도하기 위해 노광시킬 수 있다. 편광이 가장 바람직하다. "편광"이란 직선으로, 타원형으로 그리고/또는 부분적으로 편광되어 광이 직교 축 (단축이라 지칭됨)에 비해 한 축 (장축이라 지칭됨)을 따라 더 편향된 광을 의미한다. 본 발명에서 편광은 약 150 내지 2000 nm, 바람직하게는 약 150 내지 1600 nm, 보다 바람직하게는 약 150 내지 800 nm의 파장을 하나 이상 갖는다. 가장 바람직하게 편광은 약 150 내지 400 nm, 특히 약 300 내지 400 nm의 파장을 하나 이상 갖는다. 바람직한 광원은, 예를 들어 아르곤, 헬륨 네온 또는 헬륨 카드뮴 레이저이다. 다른 바람직한 광원은 편광기와 병용되는 수은 아크 증수소 및 석영 텅스텐 할로겐 램프, 제논 램프, 마이크로파 자극 램프 및 흑광이다. 비편광원으로부터 편광을 발생시키는데 유용한 편광기는 유전성 스택으로 만들어진 간섭 편광기, 흡광 편광기, 와이어 그리드, 회절 격자, 및 브루스터 (Brewster) 반사에 근거한 반사 편광기이다. 보다 저 강도의 레이저의 경우 또는 작은 배향 구역을 배향하는 경우, 광 빔의 초점을 광학 배향 층 위로 맞추는 것이 필요할 수도 있다.
- [0109] "노광"이란 광이 전체 광학 배향 층 또는 그의 일부에 적용되는 것을 의미한다. 광 빔은 정지하거나 회전될 수 있다. 노광은 한 단계로, 버스트(burst)로, 주사 방식으로 또는 기타 방법에 의해 이루어질 수 있다. 노광 시간은 사용되는 물질 등에 따라 폭넓게 변하고, 범위가 1 msec 미만에서 1 시간 이상에 이를 수 있다. 노광은 광학 배향 층을 액정 매질과 접촉시키기 전 또는 후에 수행할 수 있다. 노광은 패턴을 갖는 하나 이상의 마스크를 투과한 광에 의해 또는 패턴으로 주사되는 광 빔을 사용하여 수행할 수 있다. 노광은 패턴을 형성하는 간

섭성 광학 빔의 간섭을 이용하여 수행할 수도 있다.

- [0110] 또한 노광은 입사각, 편광 상태, 에너지 밀도 및 파장과 같은 각 단계의 조건들이 변하는 둘 이상의 노광 단계로 구성될 수 있다. 또한 노광은 기관 크기보다 훨씬 작은 구역으로 전체 기관 크기에 상당하는 크기로 국한될 수 있다.
- [0111] 노광 에너지 요건은 노광 이전 및 동안의 광학 배향 층의 배합 및 공정에 따라 다르다. 노광 에너지의 바람직한 범위는 약 0.001 내지 100 J/cm²이고, 노광 에너지의 가장 바람직한 범위는 약 0.001 내지 5 J/cm²이다. 보다 낮은 노광 에너지는 광학 배향 층 및 액정 디스플레이 소자의 대규모 제조시 가장 유용하다. 보다 낮은 노광 에너지는 또한 기관 상의 다른 물질에 대한 손상 위험을 최소화한다.
- [0112] 노광된 기관으로부터 조립된 액정 셀의 배향 품질 및 전기적 성질은 셀의 조립 및/또는 충전 이전에 노광 동안 및/또는 노광 후에 기관을 가열함으로써 개선될 수 있다. 기관의 이런 추가적 가열은 공정의 요건은 아니지만 유리한 결과를 가져올 수 있다.
- [0113] 액정 매질을 배향 층에 적용하는 것은 셀을 모세관 충전하거나, 배향 층 상에 액정 매질을 캐스팅하거나, 배향 층 상에 미리 형성된 액정 필름을 적층하거나 또는 기타 방법에 의해 수행할 수 있다. 바람직한 방법은 셀의 모세관 충전, 주입 충전 및 배향 층 상에 액정 매질을 캐스팅하는 것이다. 배향 층은 광에 미리-노광시키거나 액정 매질을 접촉시킨 후에 노광시킬 수 있다.
- [0114] 광학 배향 층에 있어서 발생하는 광화학 유형 및 액정의 분자 구조가 액정 매질의 배향 방향을 결정한다. 액정 매질의 배향은 종종 코팅된 기관의 노광 동안에 광학 배향 층 평면에서의 편광의 주된 편극에 대비되어 기술된다. 액정 분자가 코팅된 기관의 평면에서 각각 편광의 주된 편극에 주로 평행하거나 수직으로 배향되어 발견된 경우, 그 액정 매질은 "평행" 또는 "수직"으로 배향되었다고 말한다. 몇몇 물질의 경우, 비편광을 사용한 노광은 광의 주된 진행 방향에 따라 이방성을 야기한다. 경우에 따라서 이것은 액정 매질을 배향시키기에 충분하다. 또 다른 부류의 배향은 액정 분자가 주로 기관에 수직으로 배향된 호메�트로픽 또는 수직 배향이다. 몇몇 광화학 메커니즘이 많은 하이브리드 중합체에서 가능한 지배적인 것은 제막 및 노광 조건(예를 들어, 노광 전에 필름이 노광되는 온도 및 분위기, 노광을 수행하는 온도 및 분위기, 및 노광 에너지 밀도)에 의해 결정될 수 있다. 하이브리드 중합체는 광화학 메커니즘이 주도하는 것과 액정 분자 구조에 따라 평행, 직각 또는 수직 배향을 나타낼 수 있다.
- [0115] 하이브리드 중합체는 광학 배향 층에서의 용도로 한정되지 않는다. 하이브리드 중합체를 기계적으로 러빙하여 종래의 배향 층으로서 사용할 수 있다. 본 발명의 몇몇 하이브리드 중합체는 기계적 또는 광학 배향 기법의 적용없이 수직 배향을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 하이브리드 중합체는 임의의 한가지 유형 또는 부류의 액정 소자용 배향에서의 용도로 한정되지 않는다.
- [0116] 셀은 두 개의 코팅된 기관을 사용하여 액정 매질의 샌드위치 층을 제공함으로써 제조할 수 있다. 셀의 하나 이상의 배향 층이 본 발명의 하이브리드 중합체로 구성될 것으로 예상된다. 본 발명의 하이브리드 중합체를 포함하는 배향 층은 종래의 러빙된 배향 층, 수직 배향 층 또는 광학 배향 층일 수 있다. 한 벌의 기관이 양쪽 모두 광학 배향 층을 함유할 수 있거나, 종래의 배향 층(예를 들어, 기계적 러빙된 또는 수직 배향)을 동일하거나 상이한 중합체를 포함한 제2 배향 층으로 사용할 수 있거나, 종래의 배향 층을 기계적 러빙된 또는 수직 배향 셀의 경우에서와 마찬가지로 양쪽 두 배향 층을 위해 사용할 수 있다.
- [0117] 액정 광학 소자에 사용하기 위한 액정 물질은 네마틱 액정 물질, 강유전성 액정 물질, 수직 배향 액정(음 유전성 액정), 평면내 스위칭 액정 등을 포함한다. 본원에 기재된 발명에 유용한 액정은 4-시아노-4'-알킬비페닐, 4-시아노-4'-알킬옥시비페닐, 4-알킬-(4'-시아노페닐)시클로헥산, 4-알킬-(4'-시아노비페닐)시클로헥산, 4-시아노페닐-4'-알킬벤조에이트, 4-시아노페닐-4'-알킬옥시벤조에이트, 4-알킬옥시페닐-4'-시아노벤조에이트, 4-알킬페닐-4'-알킬벤조에이트, 1-(4'-알킬페닐)-4-시아노피리미딘, 1-(4'-알킬옥시페닐)-4-시아노피리미딘 및 1-(4-시아노페닐)-4-알킬피리미딘을 비롯한 양 유전성 액정을 포함한다. 다른 유용한 액정은 상용 물질 ZLI-5079, ZLI-5080, ZLI-5081, ZLI-5092, ZLI-4792, ZLI-1828, MLC-2016, MLC-2019, MLC-6252 및 MLC-6043을 비롯한 EM 인더스트리즈(뉴욕주 호손 소재)로부터 입수가 가능한 새로운 수퍼플루오린화 액정이다. 본 발명을 실시하는데 유용한 다른 네마틱 물질은 DLC 시리즈: 22111, 22112, 22121, 22122, 23070, 23170, 23080, 23180, 42111, 42112, 42122, 43001, 43002, 43003, 63001, 63002, 63003, 63004 및 63005를 비롯한 디니폰 잉크 앤드 케미칼즈, 인크. (Dinippon Ink and Chemicals, Inc.) (일본 도쿄 소재)로부터 입수가 가능한 상용 액정을 포함한다. 몇몇 유용한 평면내 스위칭 액정은 MLC-2041 및 MLC-2042를 포함하고, 수직 배향 액정의 경우 MLC-6608이

있다. 모두가 EM 인더스트리즈 (뉴욕주 호손 소재)로부터 입수가가능하다.

- [0118] 또한, 중합성 액정 단량체, 또는 반응성 메소겐도 본 발명에 유용하다. 반응성 액정 메소겐은 네마틱 액정, 디스코틱(discotic) 액정, 스멕틱(smectic) 액정 및 콜레스테릭(cholesteric) 액정을 포함한다. 본원에 참고로 인용된 미국 특허 5,846,452에 개시된 것들이 바람직하다. 본 발명은 상기 정의된 액정에서의 용도로 한정되지 않는다. 당업자는 본 발명이 매우 다양한 액정 구조 및 액정 혼합물을 함유한 배합에 가치가 있을 것임을 알 것이다.
- [0119] 노광된 광학 배향 층은 입사 광 빔의 편광의 주축에 대한 각도로 그리고 광학 배향 층의 표면을 따라 액정 매질의 배향을 유도한다. 당업자는 노광의 조건을 제어함으로써 본 공정이 액정 매질의 배향을 광학 배향 층 평면 내 및 밖에서 임의의 목적하는 방향으로 제어할 수 있음을 알 것이다.
- [0120] 본 발명의 액정 디스플레이 소자의 한 예는 본 발명의 하나 이상의 하이브리드 중합체 배향 층을 갖는 전극 기관, 전압-인가 수단 및 액정 물질로 구성된다. 도 1은 ITO (산화 인듐-주석)의 투명 전극 (2) 또는 기관 (1) 상의 산화 주석 및 그 위에 형성된 광학 배향 층 (3)을 포함하는, 전형적인 액정 디스플레이 소자를 예시한다. 광학 배향 층은 비등방성 흡수 분자의 흡수띠 내의 파장 또는 파장들을 갖는 편광에 노광된다. 밀봉용 수지 (4)와 함께 스페이서는 한 벌의 광학 배향 층 (3) 사이에 개재되어 있다. 액정 (5)은 셀의 모세관 충전에 의해 도포되고 셀은 밀봉되어 액정 디스플레이 소자를 구성한다. 기관 (1)은 절연 필름, 컬러 필터, 컬러 필터 오버코트, 적층된 편광 필름 등과 같은 오버코트 필름을 포함할 수 있다. 이들 코팅 및 필름은 모두 기관 (1)의 일부로서 간주된다. 더욱이, 박막 트랜지스터, 비선형 저항 소자 등과 같은 활성 소자도 기관 (1) 상에 형성될 수 있다. 이들 전극, 언더코트, 오버코트 등은 종래의 액정 디스플레이 소자용 구성요소이고 본 발명의 디스플레이 소자에 사용될 수 있다. 이렇게 형성된 전극 기관을 사용하여 액정 디스플레이 셀을 제조하고 액정 물질을 셀의 공간에 충전시켜 전압-인가 수단과 조합한 액정 디스플레이 소자를 제조한다.
- [0121] 본 발명의 배향 층은 모든 액정 디스플레이 모드와 호환이 된다. 본 발명의 액정 디스플레이 소자는 트위스트 네마틱, 슈퍼 트위스트 네마틱, 광학적 보상 벤드, 평면내 스위칭, 수직 배향, 활성-매트릭스, 콜레스테릭, 본산 중합체, 강유전성, 반강유전성 및 다중-도메인 액정 디스플레이를 비롯한 다양한 디스플레이 구성을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 예시된 디스플레이 모드가 주로 트위스트 네마틱 및 수직 배향이지만, 본 발명의 배향 층은 트위스트 네마틱 액정 또는 수직 배향 디스플레이에서의 용도로 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서에서 예시된 대부분의 배향 층은 광학 배향 층이다. 그러나, 본 발명의 배향 층은 광학 배향 층으로 한정되지 않는다.
- [0122] 본 발명의 배향 층은, 보다 넓은 시야각, 보다 우수한 콘트라스트 및 보다 우수한 컬러 디스플레이에서의 LCD의 광학 성능을 개선하기 위해 반응성 메소겐을 배향시켜 광학 필름, 예컨대 상 보상 필름 또는 위상차 필름을 형성하는데 유용하다. 반응성 메소겐을 배향 층 상에 코팅하여 배향한다. 배향된 메소겐의 중합 및/또는 가교는 자외선 광 또는 전자 빔과 같은 조사에 의해 달성된다. 경화된 중합체성 액정 광학 필름은 보다 우수한 광학 성능을 위해 LCD에 도입한다.
- [0123] 반응성 메소겐으로 만든 패턴화 광학 필름은 패턴화 배향 층을 사용하여 형성될 수 있다. 예는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 5,073,294에 개시된 것들이다. 당업자는 본 발명이 매우 다양한 광학 필름 구조 및 패턴에 가치가 있을 것임을 알 것이다. 패턴화 광학 필름은 입체 디스플레이 및 위조-방지 라벨과 같은 많은 용도를 갖는다.
- [0124] 본 발명의 배향 층은 액정 디스플레이 이외의 많은 기타 액정 소자에서 유용하다. 이들은 전자-광학 광변조기, 전-광학 광 변조기, 삭제가능한 판독/기록 광학 데이터 저장 미디어; 격자, 빔 분리기, 렌즈 (예를 들어, 프레넬(Fresnel) 렌즈), 수동형 영상 시스템, 푸리에 (Fourier) 프로세서, 광 디스크 및 방사선 시준기와 같은 회절 광학 요소; 안경, 카메라, 암시 고글, 로봇식 비전 및 입체 영상 표시 장치를 비롯한 굴절 및 회절 광학을 조합하여 형성된 2중 광학 장치; 및 헤드-업(heads-up) 디스플레이 및 광학 스캐너와 같은 홀로그래픽 장치를 포함한다.
- [0125] 전압 보전율 (VHR)은 액정 디스플레이에서 전기적 임계 변수이다. VHR은 픽셀 업데이트 (프레임 시간) 사이의 시간 동안 전압을 유지하는 LCD 능력의 척도가 된다. 액정, 배향 층 및 셀 기하구조의 유형은 모두 측정된 VHR 값에 영향을 미칠 수 있다. 하기 실시예에서는 패턴화 산화 인듐-주석 (ITO) 투명 전극을 갖는 소다-석회 기관을 포함한 액정 시험 셀이 기재되어 있다. 전극의 중첩은 시험 셀이 조립된 후 약 1 cm²였다. 시험 셀 조립 후 충전 전에 초음파 납땜 인두를 사용하여 패턴화 ITO 전극에 대략 2 내지 3 인치의 리드선을 부착하였다. 셀이

충진되고 어닐링된 후에 시험 클립을 이용하여 납을 VHR 측정계 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘(Elsicon) VHR-100 전압 보전을 측정계)에 부착하였다. 실시예의 경우 VHR을 실온 및 75℃에서 1 볼트 인가 신호로 20 msec 프레임 시간 동안 측정하였다.

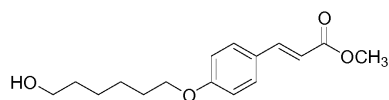
[0126] 하기 실시예는 본 발명을 예시하려는 것이지 한정하려는 것이 아니다.

[0127] 실시예 1 내지 7에서는 본 발명의 하이브리드 중합체에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체의 합성을 기재하고 있다.

[0128] 실시예 1

[0129] 하기 실시예는 본 발명의 하이브리드 중합체의 제조에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체 1의 합성을 기술한다.

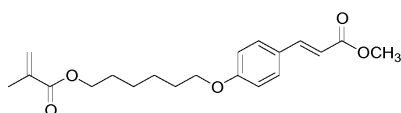
[0130] 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-아크릴산 메틸 에스테르



[0131]

[0132] 메틸 4-히드록시 신나메이트 (40 g, 225 mmol)를 1-메틸-2-피롤리딘은 (NMP, 300 ml)에 용해시켰다. 6-클로로 헥산올 (269 mmol, 36.8 g), 무수 K₂CO₃ (37.2 g, 269 mmol) 및 촉매량의 KI를 첨가하였다. 배치를 90℃에서 32 시간 동안 교반하였다. 물을 냉각된 용액에 첨가하고, 후속적으로 에틸 아세테이트 (EtOAc, 3×200 ml)로 추출하였다. 합한 유기물을 10% KOH (2×100 ml), 염수 용액으로 세척한 후 MgSO₄로 건조시켰다. 그 다음 농축된 생성물을 EtOAc/헥산의 1:1 혼합물로부터 재결정하여 45 g (72% 수율)의 회백색 고형물을 얻었다.

[0133] 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-메톡시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르, 부가 단량체 1



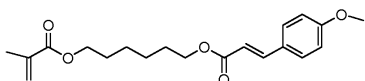
[0134]

[0135] 150 ml의 CH₂Cl₂ 중 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-아크릴산 메틸 에스테르 (20 g, 72 mmol), 트리에틸아민 (Et₃N, 11.7 g, 116 mmol) 및 2,6-디(tert-부틸-4-메틸페놀) (BHT) 4개 결정의 빙냉 용액에 5 ml의 CH₂Cl₂ 중 11.3 g (108 mmol)의 메타크릴로일 클로리드를 적가하였다. 혼합물을 2시간 동안 반응시킨 후, CH₂Cl₂를 감압 하에 제거하였다. 혼합물을 물 (100 ml) 및 EtOAc (3×100 ml) 사이에서 분배하였다. 합한 유기 층을 100 ml 부의 1M HCl, 물, 5% NaHCO₃ 및 염수로 세척한 후, MgSO₄로 건조시키고 농축시켰다. 에탄올로부터 재결정하여 18 g (72% 수율)의 백색 고형물 (부가 단량체 1)을 얻었다.

[0136] 실시예 2

[0137] 하기 실시예는 본 발명의 하이브리드 중합체의 제조에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체 2의 합성을 기술한다.

[0138] 2-메틸-아크릴산 6-[3-(4-메톡시-페닐)-아크릴로일옥시]-헥실 에스테르, 부가 단량체 2



[0139]

[0140] 1 l 둥근-바닥 (RB) 플라스크를 K₂CO₃ (77.5 g, 0.561 mol), 교반-막대(stir-bar), 촉매량의 KI (0.93 g, 5.61 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드 (DMF, 500 ml)로 충전한 후, 4-메톡시신남산 (100 g, 0.561 mol)을 첨가하였다. 6-클로로-1-헥산올 (84.34 g, 0.617 mol)을 첨가하는 동안에 생성된 현탁액을 주위 온도에서 교반 하였다. 그 다음 플라스크에 H₂O 응축기를 장착하고, 반응 혼합물을 90℃에서 N₂ 하에 36 시간 동안 가온시켰다.

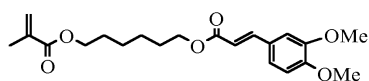
[0141] 그 다음 혼합물을 H₂O (1000 ml)에 붓고, EtOAc (2×500 ml)로 추출하였다. 유기 층을 5% KOH 용액 (300 ml), H₂O (300 ml), 염수 (2×100 ml)로 세척하고, MgSO₄ (100 g)로 건조시켰다. 고형물을 부호너 여과 깔대기로 여과하고 추가 EtOAc (200 ml)로 행구었다. 합한 여과물을 회전 증발에 의해 농축시키고, 잔류물을 진공 속에서

24 시간 동안 40℃에서 추가 건조시켜 밝은 황색 오일 [3-(4-메톡시-페닐)-아크릴산 6-히드록시-헥실 에스테르] (125~140 g, 80~90% 수율)을 수득하였다. 상기 오일 (100 g, 0.36 mol)을 1ℓ RB 플라스크에서 테트라히드로푸란 (THF, 400 ml) 및 Et₃N (60 ml, 0.432 mol)과 혼합하였다. BHT (항산화제) 결정 몇 개를 중합 개시제로서 도입한 후 상기 용액을 N₂ 하에 빙조에서 교반하였다. 갓 증류한 메타크릴로일 클로리드 (37.1 ml, 0.38 mol)를 적하 깔대기를 통해 적가하였다. 백색 현탁액을 주위 온도에서 2 시간 동안 N₂ 분위기 하에 교반한 후 H₂O (300 ml)에 붓고 헥산 (200 ml)으로 추출하였다. 수성 층을 EtOAc/헥산 (1:4, 200 ml)로 한 번 추출하였다. 합한 추출액을 회전 증발에 의해 농축시켜 황색 오일 (~140 g)을 얻었다. 오일을 EtOAc/헥산 (1:9, 500 ml)과 혼합하고, H₂O (100 ml), 5% KOH (100 ml), 1M HCl (100 ml), 염수 (2×100 ml)로 세척한 후, MgSO₄ (30 g)로 건조시켰다. 고형물을 부호너 여과 깔대기에서 SiO₂ 플러그 (300 g)로 여과하고, 추가의 EtOAc/헥산 (1:9, 1500 ml)으로 행귀 생성물을 용리시켰다. 합한 여과물을 회전 증발에 의해 농축시키고, 잔류물을 진공 속에서 16 시간 동안 추가 건조시켜 밝은 황색 오일/고형물 (110~120 g)을 얻고, 이를 헥산 중 5% EtOAc으로부터의 재결정에 의해 추가 정제하여 백색 결정의 부가 단량체 2를 수득할 수 있었다.

[0142] 실시예 3

[0143] 하기 실시예는 본 발명의 하이브리드 중합체의 제조에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체 3의 합성을 기술한다.

[0144] 2-메틸-아크릴산 6-[3-(3,4-디메톡시-페닐)-아크릴로일옥시]-헥실 에스테르, 부가 단량체 3



[0145]

[0146] 1ℓ RB 플라스크를 K₂CO₃ (18.243 g, 0.1321 mol), 교반-막대, 촉매량의 KI (0.60 g, 3.60 mmol) 및 DMF (300 ml)로 충전하고, 3,4-디메톡시신남산 (25.0 g, 0.1201 mol)을 첨가하였다. 6-클로로-1-헥산올 (18.03 g, 0.1321 mol)을 첨가하는 동안에 생성된 현탁액을 주위 온도에서 교반하였다. 그 다음 플라스크에 H₂O 응축기를 장착하고, 반응 혼합물을 90℃에서 N₂ 하에 24 시간 동안 가온시켰다. 반응 혼합물은 고체 덩어리로 시작해서 서서히 밝은 황색 슬러리가 되었다.

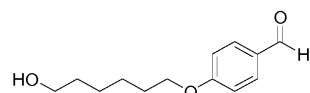
[0147] 그 다음 혼합물을 H₂O (400 ml)에 붓고, EtOAc (3×100 ml)로 추출하였다. 합한 추출액을 Na₂SO₄ (30 g)으로 건조시켰다. 고형물을 부호너 여과 깔대기로 여과하고 추가 EtOAc (200 ml)로 행구었다. 합한 여과물을 회전 증발에 의해 농축시키고, 잔류물을 진공 속에서 24 시간 동안 추가 건조시켜 밝은 황색 고형물 [3-(3,4-디메톡시-페닐)-아크릴산 6-히드록시-헥실 에스테르] (40.56 g)를 수득하였다.

[0148] 상기 고형물 (40.56 g, 0.1201 mol 이론치)을 1ℓ RB 플라스크에서 THF (150 ml) 및 Et₃N (20.1 ml, 0.144 mol)과 혼합하였다. BHT (전체 화학적 명칭) 결정 몇 개를 중합 개시제로서 도입한 후 상기 용액을 N₂ 하에 빙조에서 교반하였다. 갓 증류한 메타크릴로일 클로리드 (12.32 ml, 0.1201 mol)를 적하 깔대기를 통해 적가하였다. 백색 현탁액을 주위 온도에서 2 시간 동안 N₂ 분위기 하에 교반한 후 H₂O (300 ml)에 붓고 EtOAc/헥산 (1:1, 3×150 ml)으로 추출하였다. 합한 추출액을 회전 증발에 의해 농축시켜 황색 오일을 얻고, 이를 플래시 컬럼 크로마토그래피 (SiO₂, 100 g, EtOAc/헥산 1:4)에 의해 정제하였다. 원하는 생성물을 함유한 분획을 모아 농축시켜 밝은 황색 오일 (47.2 g)을 얻었다. 이 오일에 EtOAc/헥산 (1:9, 70 ml)을 첨가하여 약간 흐릿한 용액을 수득하였다. 플라스크를 캡핑한 후 재결정을 위해 냉장고에 두었다. 고형물을 여과하고, EtOAc/헥산 (1:9, ~200 ml)으로 행구고 건조시켜 백색 고형물로서 부가 단량체 3의 생성물 (30.955 g, 68% 두 단계를 거친 수율)을 수득하였다.

[0149] 실시예 4

[0150] 하기 실시예는 본 발명의 하이브리드 중합체의 제조에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체 4의 합성을 기술한다.

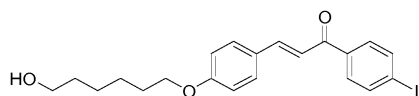
[0151] 4-(6-히드록시-헥실옥시)-벤즈알데히드



[0152]

[0153] 4-히드록시벤즈알데히드 (15 g, 122 mmol)를 150 ml의 NMP에 용해시켰다. 6-클로로헥산을 (20.16 g, 146 mmol), 무수 K_2CO_3 (20.36 g, 146 mmol) 및 촉매량의 KI를 첨가하였다. 배치를 90℃에서 24 시간 동안 교반하였다. 물을 냉각된 용액에 첨가하고, 후속적으로 EtOAc (3×100 ml)로 추출하였다. 합한 추출액을 5% KOH (2×100 ml), 염수 용액으로 세척한 후 $MgSO_4$ 로 건조시켰다. 그 다음 농축된 생성물을 EtOAc/헥산의 1:1 혼합물로부터 재결정하여 14 g의 회백색 고형물을 얻었다.

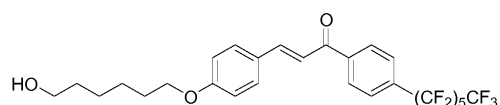
[0154] 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-1-(4-아이오도-페닐)-프로펜은



[0155]

[0156] 4-아이오도아세트페논 (2.46 g, 10 mmol)을 20 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 4-(6-히드록시헥실옥시)벤즈알데히드 (10 mmol, 2.22 g), KOH (15 mmol, 4 ml 물 중 0.84 g) 및 앨리쿼트(Aliquat) 336 (0.2 g)를 첨가하고, 혼합물을 1 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 형성된 침전물을 여과하고, 물 및 톨루엔으로 세척하고, 진공하에 건조시켜 1.9 g의 생성물을 수득하였다.

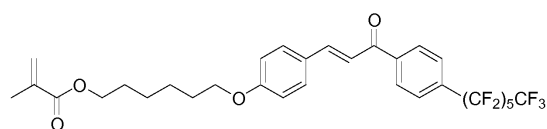
[0157] 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-1-(4-트리데카플루오로헥실-페닐)-프로펜은



[0158]

[0159] 무수 DMSO (10 ml) 중 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-1-(4-아이오도-페닐)-프로펜은 (1.9 g, 4.22 mmol)의 용액에 구리 분말 (0.67 g, 10.55 mmol), 퍼플루오로헥실 아이오다이드 (2.35 g, 5.28 mmol) 및 촉매량의 아이오딘을 첨가하였다. 반응 혼합물을 24시간 동안 105℃로 가열하고, 냉각하고, 100 ml의 물 및 50 ml의 EtOAc와 합하고 여과하여 불용성 구리 염을 제거하였다. 여과물 중 유기 및 수성 층을 분리하고, 수성 층을 EtOAc (50 ml)로 추출하였다. 합한 유기물을 물 및 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 로 건조시키고 농축시켰다. 헥산 중 25% EtOAc로부터 재결정하여 1.6 g의 생성물을 얻었다.

[0160] 2-메틸-아크릴산 6-{4-[3-옥소-3-(4-트리데카플루오로헥실-페닐)-프로펜일]-페녹시}-헥실 에스테르, 부가 단량체 4



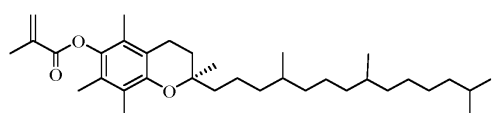
[0161]

[0162] 20 ml의 디클로로메탄 중 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-1-(4-트리데카플루오로헥실-페닐)-프로펜은 (2.3 g, 3.58 mmol), 트리에틸아민 (0.58 g, 5.73 mmol) 및 BHT 4개 결정의 빙냉 용액에 디클로로메탄 (5 ml) 중 메타크릴로일 클로리드 (0.56 g, 5.73 mmol)를 적가하였다. 혼합물을 1 시간 동안 반응시킨 후, 용매를 감압하에 제거하였다. 혼합물을 물 (50 ml) 및 에틸 아세테이트 (50 ml) 사이에서 분배하고, 후속적으로 수성 층을 50 ml 부의 에틸 아세테이트로 2 번 더 추출하였다. 합한 유기 층을 50 ml 부의 1M HCl, 물, 5% 중탄산나트륨 및 염수로 세척한 후 황산 마그네슘으로 건조시키고 농축시켰다. 에틸 아세테이트로부터 재결정하여 1.2 g의 생성물을 얻었다.

[0163] 실시예 5

[0164] 하기 실시예는 본 발명의 하이브리드 중합체의 제조에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체 5의 합성을 기술한다.

[0165] 비타민 E 2-메틸-아크릴레이트, 부가 단량체 5



[0166]

[0167] 250 ml RB 플라스크를 비타민 E (6.51 g, 15.11 mmol), BHT (항산화제) 결정 몇 개, 및 교반-막대로 충전하였

다. 플라스크를 고무 마개로 밀봉하고, 10 분간 N_2 로 플러싱한 후, N_2 하에 THF (100 ml)를 도입하였다. 생성된 밝은 황색 용액을 격렬하게 교반하고, Et_3N (3.16 ml, 22.67 mmol)을 실린지를 통해 적가하였다. 메타크릴로일 클로리드 (2.20 ml, 22.67 mmol, 새로 증류했음)를 실온으로 (약 30분) 가온한 후 격렬한 교반 하에 실린지를 통해 밝은 황색 용액에 적가하였다. 첨가 후, 플라스크 내에 형성된 소량의 백색 연기가 서서히 사라졌다. 생성된 밝은 황색 용액을 알루미늄 포일로 싸고, 실온에서 N_2 하에 16 시간 동안 교반하였다.

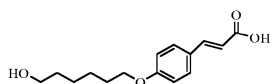
[0168] 대부분의 THF 용매를 회전 증발에 의해 제거하고 잔류 슬러리를 헥산 (100 ml)과 혼합하였다. 혼합물을 H_2O (100 ml)을 포함한 분별 깔대기에 부었다. 1 분간 격렬하게 진탕한 후, 두 개의 층으로 혼합물이 분리되었다. 수성 층을 기울여 따라내고, 상부 층을 20% KOH 용액 (2×50 ml), H_2O (2×50 ml), 염수 (100 ml)로 세척했고, 최종 염수 세척액의 pH는 7였다. 유기 층을 삼각 플라스크 (500 ml)에 옮기고, 격렬하게 스월링한 후 20 분간 무수 $MgSO_4$ (30 g)로 건조시켰다. 그 다음 혼합물을 프릿 필터로 여과하고, 고형물을 2.5% EtOAc/헥산 용액으로 더 행귀 층 부피가 약 500 ml가 되게 하였다. 여과물을 RB 플라스크 (1000 ml)로 옮기고 28 내지 30°C의 조온도를 갖는 회전 증발기 상에서 농축시켜 일부 부동 고형물을 포함한 걸쭉한 밝은 황색 오일을 수득하였다.

[0169] 잔류물을 헥산 (약 50 ml)과 혼합하고 SiO_2 플러그 (SiO_2 , 200 g) 위에 로딩하였다. 플러그를 먼저 헥산 (약 600 ml)으로 용리시켰다. 약 400 ml의 용리액을 모은 후, 2.5% EtOAc/헥산을 사용했고, 용리액은 약 250 ml 분획으로 모아졌다. TLC 분석에 의해 표시된 바와 같이 원하는 생성물을 함유한 분획을 합하고 (약 800 ml) 빗차단하에 진공 속에서 농축시켜 부가 단량체 5를 얻은 황색 오일 (6.92 g, 94%)로서 수득하였다.

[0170] 실시예 6

[0171] 하기 실시예는 본 발명의 하이브리드 중합체의 제조에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체 6의 합성을 기술한다.

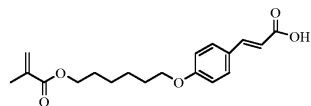
[0172] 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-아크릴산



[0173]

[0174] 1 l 둥근-바닥 플라스크에 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-아크릴산 메틸 에스테르 (27.82 g, 100 mmol) 및 MeOH (250 ml) 및 H_2O (80 ml)를 첨가하여 황색 용액을 만들었다. KOH 펠릿 (8.42 g, 150 mmol)을 조금씩 첨가하였다. 플라스크에 워터 웅추기를 장착한 후 생성된 용액을 N_2 하에 50°C에서 오일조에 두었다. 24 시간 후, HPLC 분석은 95% 초과로 전환을 보여주었다. 용액을 회전 증발에 의해 농축시켜 대부분의 유기 용매를 제거하였다. 남은 용액을 빙냉 H_2O (400 ml)로 희석하고 빙조에서 냉각시켰다. 격렬하게 교반하면서 진한 HCl 용액 (약 12 ml)을 적가하여 백색 슬러리 (pH 3)가 생성되었다. 슬러리를 부호너 깔대기로 여과하고, 고형물을 추가 H_2O (약 500 ml)로 행균 후 재결정 접시로 옮겼다. 공기 중에서 하룻밤동안 건조시킨 후, 고형물을 갈색병으로 옮기고, 드라이아이스 박스에서 1 h 동안 냉각시킨 후 16 h 동안 동결건조시켰다. 히드록시 산의 중량이 24.9 g (94% 수율)였다.

[0175] 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-히드록시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르



[0176]

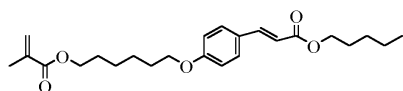
[0177] 2 l 둥근-바닥 플라스크에 분말 3-[4-(6-히드록시-헥실옥시)-페닐]-아크릴산 (63.10 g, 239 mmol), NEt_3 (73.3 ml, 526 mmol) 및 CH_2Cl_2 (500 ml)를 첨가하였다. 생성된 슬러리를 실온에서 1 h 동안 교반하여 미세 현탁액을 수득하였다. 그 다음 플라스크를 N_2 하에 빙조에 두었다. 격렬하게 교반하면서 갓 증류한 메타크릴로일 클로리드 (47.43 ml, 490 mmol)를 적가하였다. 반응 혼합물이 약간 황색의 혼탁액으로 변하였다. 30 분 후, HPLC는 히드록시 산의 완전한 소비를 보여주었다.

[0178] 용매를 25 내지 30°C의 조온도를 갖는 회전 증발에 의해 제거하였다. 고체 잔류물을 EtOAc (750 ml)와 혼합하고, H_2O (450 ml)를 포함한 2 l 분별 깔대기에 부었다. 플라스크를 H_2O (100 ml)로 더 행구었다. 혼합물을

격렬하게 진탕하고, 약 10 분 후 수성 층을 따라 내고, 우윳빛 유기 층을 2 ℓ 삼각 플라스크에 옮겼다. 수성 층을 EtOAc (250 ml)로 더 추출하였다. 합한 추출액을 1N HCl (150 ml)로 세척하였다. 이 단계에서, 염수 (75 ml)를 첨가하여 에멀전을 파괴하였다. 유기 층을 염수 (2×100 ml)로 더 세척한 후 2 ℓ 둥근-바닥 플라스크에 옮겼다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 일부 고형물을 포함하는 밝은 황색 오일을 수득하였다.

[0179] 이 상기 물질 (약 100 g)을 CH₃CN (400 ml) 및 1N HCl (200 ml)과 혼합하였다. 생성된 혼합물을 50℃에서 오일조에 두었다. H₂O 응축기를 상기 플라스크에 추가 장착하고, 혼합물을 N₂ 하에 격렬하게 교반하였다. 3 h 후, 플라스크를 오일조로부터 제거하고 교반하면서 공기 중에서 실온으로 냉각시켰다. 실온에서 2 h 후, 부호너 깔대기를 사용하여 백색 현탁액을 여과하였다. 고형물을 H₂O (800 ml)로 행구고 공기 중에서 하룻밤동안 건조시킨 후 갈색병에 옮기고, 드라이아이스 박스에서 3 h 동안 냉각시킨 후 24 내지 48 h 동안 동결건조시켰다. 백색 고형물 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-히드록시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르의 중량이 56.58 g (71% 수율)였다.

[0180] 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-펜톡시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르, 부가 단량체 6



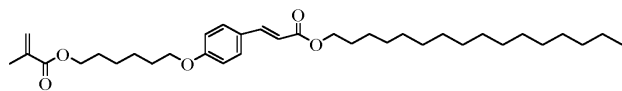
[0181]

[0182] 250 ml 둥근-바닥 플라스크에 고체로서 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-히드록시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르 (4.98 g, 15.0 mmol), 1-펜탄올 (1.785 ml, 16.5 mmol) 및 4-디메틸아미노피리딘 (DMAP, 92 mg, 0.75 mmol)과 교반 막대를 첨가하였다. 플라스크를 N₂로 퍼징하고, CH₂Cl₂ (35 ml)를 첨가하였다. 현탁액을 실온에서 20 분간 교반하여 백색 슬러리를 얻었다. 플라스크를 빙조에서 냉각하고, N,N'-디시클로헥실카르보디이미드 (DCC, 3.25 g, 15.75 mmol)를 도입하였다. 혼합물은 곧 밝은 황색 용액이 되었고, 그 다음에 이를 빙조로부터 제거하고 실온에서 교반하였다. 20 h 후, 생성된 백색 슬러리를 신속한 정제를 위해 SiO₂ 컬럼 (약 100 g) 상에 로딩하였다. 헥산 중 10% EtOAc를 사용하여 생성물을 용리시켰다. 원하는 생성물을 포함한 분획을 합해 농축시킨 후 진공 속에서 건조시켜 투명한 오일을 얻었고, 이는 냉각시 백색 고형물 (부가 단량체 6) (5.45 g, 90%)로 변화하였다.

[0183] 실시예 7

[0184] 하기 실시예는 본 발명의 하이브리드 중합체의 제조에 사용하기 위한 신규한 부가 단량체 7의 합성을 기술한다.

[0185] 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-헥사데실옥시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르, 부가 단량체 7

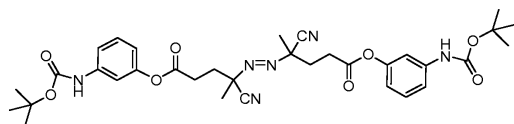


[0186]

[0187] 250 ml 둥근-바닥 플라스크에 고체로서 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-히드록시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르 (4.98 g, 15.0 mmol), 1-헥사데칸올 (4.00 g, 16.5 mmol) 및 DMAP (92 mg, 0.75 mmol)와 교반 막대를 첨가하였다. 플라스크를 N₂로 퍼징하고, CH₂Cl₂ (35 ml)를 첨가하였다. 현탁액을 실온에서 20 분간 교반하여 백색 슬러리를 얻었다. 플라스크를 빙조에서 냉각하고, DCC (3.25 g, 15.75 mmol)를 도입하였다. 혼합물은 곧 밝은 황색 용액이 되었고, 그 다음에 이를 빙조로부터 제거하고 실온에서 교반하였다. 20 h 후, 생성된 백색 슬러리를 신속한 정제를 위해 SiO₂ 컬럼 (약 100 g) 상에 로딩하였다. 헥산 중 10% EtOAc를 사용하여 생성물을 용리시켰다. 원하는 생성물을 포함한 분획을 합해 농축시킨 후 진공 속에서 건조시켜 부가 단량체 7의 백색 고형물 (7.17 g, 86%)을 얻었다.

[0188] 실시예 8

[0189] 하기 실시예는 4-[3-(3-tert-부톡시카르보닐아미노-페녹시카르보닐)-1-시아노-1-메틸-프로필아조]-4-시아노-4-메틸-부티르산 3-tert-부톡시카르보닐아미노-페닐 에스테르, 예비-관능화된 개시제 1의 합성을 기술한다.



[0190]

[0191]

고체 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) (2.512 g, 8.96 mmol), N-Boc-3-아미노페놀 (3.746 g, 17.92 mmol) 및 4-디메틸아미노피리딘 (0.219 g, 1.792 mmol)을 N₂ 하에 둥근-바닥 플라스크에 도입하고, CH₂Cl₂ (80 ml)를 도입하였다. 혼합물을 실온에서 1 h 동안 교반하여 백색 슬러리를 수득했고, 후속적으로 DCC (4.067 g, 19.71 mmol)의 첨가 이전에 빙조에서 냉각시켰다. 그 다음 플라스크를 알루미늄 포일로 덮어 빛을 차단시켰다. 3 h 후, 백색 침전물을 부호너 여과 깔대기를 사용하여 여과하였다. 고형물을 추가 CH₂Cl₂ (40 ml)로 행구었다. 여과물을 약 40 ml까지 농축시켰다. 농축된 여과물을 실리카 겔 컬럼 (SiO₂, 80 g) 위에 로딩하고, CH₂Cl₂ 및 그리고 나서 CH₂Cl₂ 중 5% CH₃CN으로 용리시켰다. 원하는 생성물 (예비-관능화된 개시제 1)을 함유한 분획을 합해 농축시켜 백색 고형물 (4.907 g, 82% 수율)을 얻었고, 이를 사용 전에 4℃에서 저장하였다.

[0192]

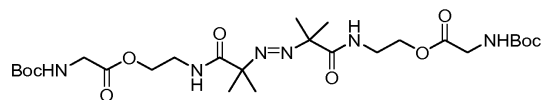
하기 실시예 9, 10, 13, 14 및 18은 본 발명의 다양한 실시양태를 제조하는 방법 및 과정을 기술하기 위해 수록된 논문 실시예들이다.

[0193]

실시예 9

[0194]

하기 실시예는 모의실험된 것이고, N-(tert-부톡시카르보닐)글리신 N-(tert-부톡시카르보닐) 글리실옥시에틸렌 아미노카르보닐]-이소프로필아조]-이소부티르아미도에틸 에스테르, 예비-관능화된 개시제2의 합성을 기술한다.



[0195]

[0196]

2,2'-아조비스[N-(2-히드록시에틸)이소부티르아미드] (VA-086, 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)) (3.60 g, 12.50 mmol), N-(tert-부톡시카르보닐)글리신 (4.818 g, 27.50 mmol) 및 4-디메틸아미노피리딘 (0.336 g, 2.75 mmol)을 N₂ 하에 둥근-바닥 플라스크에 도입하고, 무수 THF (120 ml)를 도입하였다. 혼합물을 주위 온도에서 1 h 동안 교반하여 백색 슬러리를 수득하고, 후속적으로 빙조에서 냉각시킨 후 DCC (5.674 g, 27.50 mmol)를 첨가하였다. 실온에서 24 h 후, 백색 침전물을 부호너 여과 깔대기를 사용하여 여과하였다. 고형물을 추가 THF (60 ml)로 행구었다. 합한 여과물을 약 10 ml까지 농축시킨 후, CH₂Cl₂ 중 3% MeOH (20 ml)로 희석시키고, 실리카 겔 컬럼 (SiO₂, 120 g) 위에 로딩하고, CH₂Cl₂ 중 5% MeOH로 용리시켰다. 원하는 생성물 (예비-관능화된 개시제2)을 함유한 분획을 합해 농축시켜 백색 고형물을 얻었고, 이를 사용 전에 4℃에서 저장하였다.

[0197]

실시예 10

[0198]

하기 실시예는 모의실험된 것이고, 폴리아미드산 PAA1의 합성을 기술한다.

[0199]

예비-관능화된 개시제 1, 4-[3-(3-tert-부톡시카르보닐아미노-페녹시카르보닐)-1-시아노-1-메틸-프로필아조]-4-시아노-4-메틸-부티르산 3-tert-부톡시카르보닐아미노-페닐 에스테르 (0.331 g, 0.50 mmol)를 2-가지 둥근-바닥 플라스크에 도입하고, 빙조에서 빛 차단한 채 N₂ 하에 CH₂Cl₂ (2 ml)와 혼합하였다. 그리고 나서 상기 플라스크에 미리-혼합한 트리플루오로아세트산 (TFA)/CH₂Cl₂ (1 ml/1 ml) 용액을 적가하였다. 생성된 용액을 4 h 동안 빙조에서 교반한 후, 대부분의 용매를 N₂ 스트림에 의해 제거하였다. 진공이 약 100 mTorr 이하에 도달할 때까지 잔류물을 진공 속에서 추가 건조시켰다. 잔류물을 이와 같이 N₂ 하에 비스(4-아미노시클로헥실)메탄 (0.735 g, 3.50 mmol)과 혼합하였다. 무수 1-메틸-2-피롤리딘온 (NMP, 8.38 ml)을 혼합물에 도입하여 고체를 용해시켰다. 용액을 빙조에서 5 분간 냉각시킨 후, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 (1.1878 g, 4.04 mmol)을 N₂ 하에 첨가하여 밝은 호박색 용액을 수득했고, 이를 주위 온도에서 18 h 동안 교반하였다. 부가 단량체와의 라디칼 중합에 사용하기 전에 생성된 점성 용액을 DMF (약 34 g)로 5% 용액이 되게 희석하였다.

[0200]

실시예 11

[0201]

하기 실시예는 폴리아미드산 PAA2의 합성을 기술한다.

- [0202] 예비-관능화된 개시제 1, 4-[3-(3-tert-부톡시카르보닐아미노-페녹시카르보닐)-1-시아노-1-메틸-프로필아조]-4-시아노-4-메틸-부티르산 3-tert-부톡시카르보닐아미노-페닐 에스테르 (0.3319 g, 0.5001 mmol)를 2-가지 둥근-바닥 플라스크에 도입하고, 빙조에서 빛 차단한 채 N₂ 하에 CH₂Cl₂ (2 ml)와 혼합하였다. 그리고 나서 상기 플라스크에 미리-혼합한 TFA/CH₂Cl₂ (1 ml/1 ml) 용액을 적가하였다. 생성된 용액을 4 h 동안 빙조에서 교반한 후, 대부분의 용매를 N₂ 스트림에 의해 제거하였다. 진공이 약 100 mTorr에 도달할 때까지 잔류물을 진공 속에서 추가 건조시켰다. 잔류물을 이와 같이 N₂ 하에 4-비닐아닐린 (0.0715 g, 0.60 mmol), 4,4'-메틸렌디아닐린 (1.0302 g, 5.20 mmol)과 혼합하였다. 무수 1-메틸-2-피롤리딘온 (NMP, 11.40 ml)을 혼합물에 도입하여 밝은 황색 용액을 수득하였다. 용액을 빙조에서 5 분간 냉각시킨 후, 이무수물 5-(2,5-디옥소테트라히드롤)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 (에피클론(Epiclon) B-4400, 크리스케브 인크(Chriskev, Inc.)) (1.6009 g, 6.051 mmol)을 N₂ 하에 첨가하여 밝은 호박색 용액을 수득하고, 상기 욕을 주위 온도로 서서히 가온시키면서 18 h 동안 교반하였다. 생성된 PAA2의 점성 용액을 DMF (43.91 g)로 5% PAA2 용액이 되게 희석하고, Ar 하에 냉동고에서 저장하였다.
- [0203] 실시예 12
- [0204] 하기 실시예는 폴리아미드산 (PAA3)의 합성을 기술한다.
- [0205] 예비-관능화된 개시제 1, 4-[3-(3-tert-부톡시카르보닐아미노-페녹시카르보닐)-1-시아노-1-메틸-프로필아조]-4-시아노-4-메틸-부티르산 3-tert-부톡시카르보닐아미노-페닐 에스테르 (0.6627 g, 1.00 mmol)를 2-가지 둥근-바닥 플라스크에 도입하고, 빙조에서 빛 차단한 채 N₂ 하에 CH₂Cl₂ (4 ml)와 혼합하였다. 그리고 나서 상기 플라스크에 미리-혼합한 TFA/CH₂Cl₂ (2 ml/2 ml) 용액을 적가하였다. 생성된 용액을 4 h 동안 빙조에서 교반한 후, 대부분의 용매를 N₂ 스트림에 의해 제거하였다. 진공이 약 100 mTorr에 도달할 때까지 잔류물을 진공 속에서 추가 건조시켰다. 잔류물을 이와 같이 N₂ 하에 1-(N,N-디알릴아미노)-2,4-디아미노벤젠 (1.4230 g, 7.00 mmol)과 혼합하였다. 무수 1-메틸-2-피롤리딘온 (NMP, 13.50 ml)을 혼합물에 도입하여 밝은 황색 용액을 수득하였다. 용액을 빙조에서 5 분간 냉각시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 (1.5846 g, 8.08 mmol)을 N₂ 하에 첨가하여 밝은 호박색 용액을 수득하고, 상기 욕을 주위 온도로 서서히 가온시키면서 18 h 동안 교반하였다. 부가 단량체와의 라디칼 중합에 사용하기 전에 생성된 점성 용액을 DMF (약 52 g)로 5% 용액 (최종 용액의 총 중량: 69.402 g)이 되게 희석하였다.
- [0206] 실시예 13
- [0207] 하기 실시예는 모의실험된 것이고, 폴리아미드산 (PAA4)의 합성을 기술한다.
- [0208] 예비-관능화된 개시제2, N-(tert-부톡시카르보닐)글리신 N-(tert-부톡시카르보닐) 글리실옥시에틸렌아미노카르보닐)-이소프로필아조]-이소부티르아미도에틸 에스테르 (0.3014 g, 0.50 mmol)를 2-가지 둥근-바닥 플라스크에 도입하고, 빙조에서 빛 차단한 채 N₂ 하에 CH₂Cl₂ (2 ml)와 혼합하였다. 그리고 나서 상기 플라스크에 미리-혼합한 TFA/CH₂Cl₂ (1 ml/1 ml) 용액을 적가하였다. 생성된 용액을 4 h 동안 빙조에서 교반한 후, 대부분의 용매를 N₂ 스트림에 의해 제거하였다. 진공이 약 100 mTorr에 도달할 때까지 잔류물을 진공 속에서 추가 건조시켰다. 잔류물을 이와 같이 N₂ 하에 1-(N,N-디알릴아미노)-2,4-디아미노벤젠 (0.7115 g, 3.50 mmol)과 혼합하였다. 무수 1-메틸-2-피롤리딘온 (NMP, 6.63 ml)을 혼합물에 도입하여 밝은 황색 용액을 수득하였다. 용액을 빙조에서 5 분간 냉각시킨 후, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물 (0.7923 g, 4.04 mmol)을 N₂ 하에 첨가하여 밝은 호박색 용액을 수득하고, 상기 욕을 주위 온도로 서서히 가온시키면서 18 h 동안 교반하였다. 부가 단량체와의 라디칼 중합에 사용하기 전에 생성된 점성 용액을 DMF (약 26 g)로 5% 용액이 되게 희석하였다.
- [0209] 실시예 14
- [0210] 하기 실시예는 모의실험된 것이고, 하이브리드 중합체 1의 제조를 기술한다.
- [0211] 하이브리드 중합체 1
- [0212] 부가 단량체 비타민 E 2-메틸-아크릴레이트 (약 0.035 g)를 먼저 DMF에 용해하여 갈색 바이알 내에 5% 스톱

(stock) 용액 (약 0.70 g)을 생성하였다. 고체 단량체 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-메톡시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르 (1.200 g)를 중합 플라스크에 도입하고, 비타민 E 2-메틸-아크릴레이트 스톡 용액 (DMF 중 5%, 0.616 g), PAA1 용액 (DMF/NMP 중 5%, 15.384 g) 및 DMF (2.80 g)를 첨가하였다. 생성된 용액을 3 회의 일련의 냉동-펌프-해동 사이클에 의해 탈기시키고, 진공 하에 밀봉한 후, 60℃에서 24 h 동안 교반하였다.

[0213] 조질 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시켰다. 점성 용액을 격렬하게 교반하면서 EtOAc/헥산 (3:2 v/v, 삼각 플라스크 내 164 ml)에 피펫으로 적가하면서 옮겼다. 반응 플라스크를 DMF (0.5 ml)로 더 행구고, 용액을 또한 침전시켰다. 삼각 플라스크 내의 생성된 혼합물을 주위 온도에서 5 분간 교반한 후, 투명한 상청액을 기울여 따라냈다. 남은 현탁액을 EtOAc/헥산/DMF (54/36/10 v/v/v, 2×50 ml)의 혼합 용매 및 EtOAc/헥산 (3:2 v/v, 2×50 ml)으로 더 행구었다. 최종 현탁액을 부호너 여과 깔대기를 사용하여 여과하였다. 고형물을 추가의 EtOAc/헥산 (3:2 v/v, 3×30 ml)으로 행구고, 갈색 바이알로 옮겨 진공이 55 mTorr 이하에 도달할 때까지 진공 속에서 건조시켰다. 얻은 밝은 호박색 고형물을 하이브리드 중합체 1로서 표기하였다. 고형물 일부 (0.50 g)를 시클로헥산온 (6.6429 g)과 혼합하여 18 h 동안 텀블링 후 7% 스톡을 생성하였다. 상기 스톡을 스핀-코팅 및/또는 프린팅 용도에 바람직한 농도까지 시클로헥산온 및 에탄올로 더 희석시켰다.

[0214] 실시예 15

[0215] 하기 실시예는 하이브리드 중합체 2의 제조를 기술한다.

[0216] 하이브리드 중합체 2

[0217] 부가 단량체 도데실 2-메틸-아크릴레이트 (약 0.035 g)를 DMF에 용해하여 갈색 바이알 내에 5% 스톡 용액 (약 0.70 g)을 생성하였다. 고체 단량체 2-메틸-아크릴산 6-[3-(4-메톡시-페닐)-아크릴로일옥시]-헥실 에스테르 (1.200 g)를 중합 플라스크에 도입하고, 도데실 2-메틸-아크릴레이트 스톡 용액 (DMF 중 5%, 0.616 g), PAA2 용액 (DMF/NMP 중 5%, 15.384 g) 및 DMF (2.80 g)를 첨가하였다. 생성된 용액을 3 회의 일련의 냉동-펌프-해동 사이클에 의해 탈기시키고, 진공 하에 밀봉한 후, 60℃에서 24 h 동안 교반하였다.

[0218] 조질 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시켰다. 점성 용액을 격렬하게 교반하면서 (교반 속도 4) EtOAc/헥산 (3:2 v/v, 삼각 플라스크 내 164 ml)에 피펫으로 적가하면서 옮겼다. 반응 플라스크를 DMF (0.5 ml)로 더 행구고, 용액을 또한 침전시켰다. 삼각 플라스크 내의 생성된 혼합물을 주위 온도에서 30 분간 교반한 후, 투명한 상청액을 조심스럽게 기울여 따라냈다. 남은 현탁액을 EtOAc/헥산/DMF (54/36/10 v/v/v, 2×50 ml)의 혼합 용매 및 EtOAc/헥산 (3:2 v/v, 2×50 ml)으로 행구었다. 최종 현탁액을 부호너 여과 깔대기를 사용하여 여과하였다. 고형물을 추가의 EtOAc/헥산 (3:2 v/v, 3×30 ml)으로 행구고, 갈색 바이알로 옮기고 진공이 55 mTorr 이하에 도달할 때까지 진공 속에서 건조시켜 밝은 호박색 고형물 (약 1.80 g) (하이브리드 중합체 2)을 얻었다. 고형물 일부 (0.50 g)를 시클로헥산온 (6.6429 g)과 혼합하여 18 h 동안 텀블링 후 7% 스톡 용액을 생성하였다. 상기 스톡 용액을 스핀-코팅 및/또는 프린팅 용도에 바람직한 농도까지 시클로헥산온 및 에탄올로 더 희석시켰다.

[0219] 실시예 16

[0220] 하기 실시예는 하이브리드 중합체 3의 제조를 기술한다.

[0221] 하이브리드 중합체 3

[0222] 부가 단량체 도데실 2-메틸-아크릴레이트 (약 0.25 g)를 DMF에 용해하여 갈색 바이알 내에 5% 스톡 용액 (약 5.00 g)을 생성하였다. 고체 단량체 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-메톡시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르 (3.4440 g)를 중합 플라스크에 도입하고, 도데실 2-메틸-아크릴레이트 용액 (DMF 중 5%, 4.92 g) 및 PAA3 용액 (DMF/NMP 중 5%, 46.200 g)을 첨가하였다. 추가 DMF (5.436 g)를 중합 플라스크에 도입하여 총 중량 60.00 g의 반응 용액을 얻었다. 생성된 용액을 아세트산 무수물 (Ac₂O, 2.1968 g) 및 피리딘 (3.403 g)으로 추가 처리한 후, 3 회의 일련의 냉동-펌프-해동 사이클에 의해 탈기시키고, 진공 하에 밀봉한 후, 60℃에서 24 h 동안 교반하였다.

[0223] 점성 반응 용액을 주위 온도로 냉각시키고, 격렬하게 교반하면서 EtOAc/헥산 (3:2 v/v, 500 ml)을 적가하여 침전시켜 약간 흐릿한 현탁액을 생성하였다. 반응 플라스크를 추가 DMF (1.0 ml)로 행구고, 행균 용액을 흐릿한 혼합물에 첨가하였다. 30 분간 교반한 후, 헥산 (200 ml)을 상기 용액에 적가하여 생성물을 숨털 고형물로서 침전시켰다. 혼합물을 주위 온도에서 10 분간 교반하였다. 5 분간 방치한 후, 상청액을 기울여 따라냈다. 잔류물을 [(EtOAc/헥산/DMF) (108 ml/144 ml/28 ml) (v/v/v), 2×280 ml] 및 EtOAc/헥산 (3:4 v/v, 2×200 ml)

으로 세척하고, 부흐너 여과 깔대기를 사용하여 여과하였다. 고형물을 EtOAc/헥산 (3:4, 300 ml)으로 더 행구고, 중량표기된 갈색 바이알 (40 ml)로 옮기고, 진공 (최종 진공 < 100 mTorr) 속에서 건조시켜 밝은 호박색 고형물 (5.3083 g, 88.5% 수율) (하이브리드 중합체 3)을 얻었다. 고형물 일부를 γ -부티롤락톤과 혼합하여 실온에서 18 h 이상 동안 텀블링 후 7% 스톱 용액을 생성하였다. 상기 스톱 용액을 스핀-코팅 용도에 바람직한 농도까지 γ -부티롤락톤으로 더 희석시켰다.

[0224] 실시예 17

[0225] 하기 실시예는 하이브리드 중합체 4의 제조를 기술한다.

[0226] 하이브리드 중합체 4

[0227] 부가 단량체 비타민 E 2-메틸-아크릴레이트 (2.4054 g)를 DMF에 용해하여 갈색 바이알 내에 5% 스톱 용액을 생성하였다. 단량체 2-메틸-아크릴산 6-[4-(2-메톡시카르보닐-비닐)-페녹시]-헥실 에스테르 (15.81 g) 및 옥타데실 2-메틸-아크릴레이트 (3.00 g)를 중합 플라스크에 도입하고, 비타민 E 2-메틸-아크릴레이트 용액 (DMF 중 5%, 46.80 g) 및 PAA3 용액 (DMF/NMP 중 5%, 177.0 g)을 첨가하였다. 추가 DMF (57.39 g)를 중합 플라스크에 도입하여 총 중량 300.00 g의 반응 용액을 얻었다. 생성된 용액을 Ac₂O (8.45 g) 및 피리딘 (13.19 g)으로 추가 처리한 후, 3 회의 일련의 냉동-펌프-해동 사이클에 의해 탈기시키고, 진공 하에 밀봉한 후, 60℃에서 24 h 동안 교반하였다.

[0228] 점성 용액을 주위 온도로 냉각시키고, 격렬하게 교반하면서 EtOAc/헥산 (1:2 v/v, 2.5 l)을 적가하여 침전시켜 약간 흐릿한 용액을 생성하였다. 반응 플라스크를 추가 DMF (8 ml)로 행구고, 행균 용액을 흐릿한 혼합물에 첨가하였다. 그리고 나서 헥산 (850 ml)을 상기 용액에 적가하여 생성물을 밝은 호박색 고형물로서 침전시켰다. 혼합물을 주위 온도에서 15 분간 교반하였다. 5 분간 방치한 후, 상청액을 기울여 따라냈다. 고형물을 EtOAc/헥산 (1:3, 3×300 ml)으로 행구고, 부흐너 여과 깔대기를 사용하여 여과하였다. 고형물을 EtOAc/헥산 (1:4, 200 ml)으로 더 행구고, 중량표기된 갈색 바이알로 옮기고, 진공 (최종 진공 < 100 mTorr) 속에서 건조시켜 밝은 호박색 고형물 (24.92 g, 83% 수율) (하이브리드 중합체 4)을 얻었다. 고형물 일부 (0.8908 g)를 γ -부티롤락톤 (11.8361 g)과 혼합하여 실온에서 18 h 이상 동안 텀블링 후 7% 스톱 용액을 생성하였다. 상기 스톱 용액을 스핀-코팅 용도에 바람직한 농도까지 γ -부티롤락톤으로 더 희석시켰다.

[0229] 실시예 18

[0230] 하기 실시예는 모의실험된 것이고, 하이브리드 중합체 5의 제조를 기술한다.

[0231] 하이브리드 중합체 5

[0232] 단량체 2-메틸-아크릴산 6-[3-(4-메톡시페닐)아크릴로일옥시]-헥실 에스테르 (1.562 g)를 중합 플라스크에 도입하고, PAA4 용액 (DMF/NMP 중 5%, 8.76 g)을 첨가하였다. 추가 DMF (9.678 g)를 중합 플라스크에 도입하여 총 중량 20.00 g의 반응 용액을 얻었다. 생성된 용액을 Ac₂O (0.42 g) 및 피리딘 (0.653 g)으로 추가 처리한 후, 3 회의 일련의 냉동-펌프-해동 사이클에 의해 탈기시키고, 진공 하에 밀봉한 후, 80℃에서 24 h 동안 교반하였다.

[0233] 점성 용액을 주위 온도로 냉각시키고, 격렬하게 교반하면서 EtOAc/헥산 (1:2 v/v, 167 ml)을 적가하여 침전시켜 약간 흐릿한 용액을 생성하였다. 반응 플라스크를 추가 DMF (0.5 ml)로 행구고, 행균 용액을 흐릿한 혼합물에 첨가하였다. 그리고 나서 헥산 (55 ml)을 상기 용액에 적가하여 생성물을 백색 고형물로서 침전시켰다. 혼합물을 주위 온도에서 15 분간 교반하였다. 5 분간 방치한 후, 상청액을 기울여 따라냈다. 고형물을 EtOAc/헥산 (1:3, 3×50 ml)으로 행구고, 부흐너 여과 깔대기를 사용하여 여과하였다. 고형물을 EtOAc/헥산 (1:4, 50 ml)으로 더 행균 후, 중량표기된 갈색 바이알로 옮기고, 진공 (최종 진공 < 100 mTorr) 속에서 건조시켜 밝은 호박색 고형물 (하이브리드 중합체 5)을 얻었다. 고형물 일부 (0.8246 g)를 γ -부티롤락톤 (10.9554 g)과 혼합하여 실온에서 18 h 이상 동안 텀블링 후 7% 스톱 용액을 생성하였다. 상기 스톱 용액을 스핀-코팅 용도에 바람직한 농도까지 γ -부티롤락톤으로 더 희석시켰다.

[0234] 실시예 19

[0235] 하이브리드 중합체 2를 사용한 배향 층의 제조

[0236] 스핀-코팅 용액을 시클로헥산온/에탄올 (시클로헥산온:에탄올 4.2:1) 중 1.8 중량%의 하이브리드 중합체 2로 제조하였다. 투명 산화 인듐-주석 (ITO) 코팅물 (르벡사 KS 66219 소재 디씨아이 인크.(DCI, Inc.))을 갖는 0.9

인치 × 1.2 인치 × 1 mm 두께의 소다 석회 유리 기판 2개를 시클로헥산온/에탄올 중 1.8 중량% 하이브리드 중합체 2로 스핀-코팅하였다. 스핀-코팅은 하이브리드 중합체 용액을 기판의 표면 위에서 0.45 마이크로미터 테플론(Teflon) 필터 막을 통해 여과함으로써 달성되었다. 균일한 박막을 만들기 위해 기판을 1 분간 2500 RPM으로 회전시켰다. 코팅된 기판을 100 내지 110℃에서 15 분간 경화하였다.

[0237] 그리고 나서 기판을 옵토얼라인™(OptoAlign™) 모델 E3-UV-600-A 램프 노광 기기 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)에서 편광 자외선 (UV) 광에 노광시켰다.

[0238] 노광 후, 기판을 광학적으로 생성된 배향 방향의 평행한 배향으로 조립하였다. 이 경우, 배향 방향은 편광 방향에 평행한 것으로 가정되었다. 셀 두께는 약 3.4 마이크로미터였다. 셀은 후속적으로 활성 매트릭스 액정 디스플레이에 적절한 네마틱 액정으로 모세관 충전하였다. 예상한 바와 같이, 액정은 편광자 사이로 볼 때 역-평행(anti-parallel) 네마틱 배향으로 배향된 것으로 관찰되었다. 액정 셀을 액정 등방점 위로 어닐링 (120℃, 30 분간) 시, 배향의 균일성이 향상된 것으로 관찰되었다.

[0239] 신규한 하이브리드 중합체 2로 제조된 어닐링된 역-평행 셀에 대한 프리틸트는 PAS-301 측정계 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)를 사용하여 측정되었고, VHR은 VHR-100 측정계 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)를 사용하여 측정되었다.

[0240] 0.61 J/cm²에 노광된 기판으로부터 생성된 셀은 우수한 배향 품질, -0.7 도의 프리-틸트 및 0.96의 60℃에서의 VHR을 보여 주었다.

[0241] 실시예 20

[0242] 하이브리드 중합체 3을 사용한 배향 층의 제조

[0243] 스핀-코팅 용액을 γ-부티롤락톤 (BL) 중 4.5 중량%의 하이브리드 중합체 3으로 제조하였다. 투명 산화 인듐-주석 (ITO) 코팅물 (르넥사 KS 66219 소재 디씨아이 인크.)을 갖는 0.9 인치 × 1.2 인치 × 1 mm 두께의 소다 석회 유리 기판 2개를 BL 중 4.5 중량% 하이브리드 중합체 3으로 스핀-코팅하였다. 스핀-코팅은 하이브리드 중합체 용액을 기판의 표면 위에서 0.45 마이크로미터 테플론 필터 막을 통해 여과함으로써 달성되었다. 균일한 박막을 만들기 위해 기판을 1 분간 2500 RPM으로 회전시켰다. 코팅된 기판을 80℃에서 10 분간 경화하였다.

[0244] 그리고 나서 기판을 옵토얼라인™ 모델 E3-UV-600-A 램프 노광 기기 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)에서 편광 자외선 (UV) 광에 노광시켰다.

[0245] 노광 후, 기판을 180℃에서 1 시간 동안 가열하였다. 그리고 나서 기판을 광학적으로 생성된 배향 방향의 평행한 배향으로 조립하였다. 이 경우, 배향 방향은 편광 방향에 평행한 것으로 가정되었다. 셀 두께는 약 4 마이크로미터였다. 셀은 후속적으로 활성 매트릭스 액정 디스플레이에 적절한 네마틱 액정으로 모세관 충전하였다. 예상한 바와 같이, 액정은 편광자 사이로 볼 때 역-평행 배향으로 배향된 것으로 관찰되었다. 액정 셀을 액정 등방점 위로 어닐링 (120℃, 30 분간) 시, 배향의 균일성이 향상된 것으로 관찰되었다.

[0246] 신규한 하이브리드 중합체 3으로 제조된 어닐링된 역-평행 셀에 대한 프리틸트는 PAS-301 측정계 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)를 사용하여 측정되었고, VHR은 VHR-100 측정계 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)를 사용하여 측정되었다.

[0247] 0.61 J/cm²에 노광된 기판으로부터 생성된 셀은 우수한 배향 품질, -1.0 도의 프리-틸트 및 0.98의 60℃에서의 VHR을 보여 주었다.

[0248] 실시예 21

[0249] 하이브리드 중합체 4를 사용한 배향 층의 제조

[0250] 스핀-코팅 용액을 γ-부티롤락톤 (BL) 중 2.5 중량%의 하이브리드 중합체 4로 제조하였다. 투명 산화 인듐-주석 (ITO) 코팅물 (르넥사 KS 66219 소재 디씨아이 인크.)을 갖는 0.9 인치 × 1.2 인치 × 1 mm 두께의 소다 석회 유리 기판 2개를 BL 중 2.5 중량% 하이브리드 중합체 4로 스핀-코팅하였다. 스핀-코팅은 하이브리드 중합체 용액을 기판의 표면 위에서 0.45 마이크로미터 테플론 필터 막을 통해 여과함으로써 달성되었다. 균일한 박막을 만들기 위해 기판을 1 분간 2500 RPM으로 회전시켰다.

[0251] 코팅된 기판을 80℃에서 15 분간 경화하였다. 그리고 나서 기판을 옵토얼라인™ 모델 E3-UV-600-A 램프 노광 기기 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)에서 편광 자외선 (UV) 광에 노광시켰다.

- [0252] 노광 후, 기판을 180℃에서 1 시간 동안 가열하였다. 그리고 나서 기판을 광학적으로 생성된 배향 방향의 평행한 배향으로 조립하였다. 이 경우, 배향 방향은 편광 방향에 평행한 것으로 가정되었다. 셀 두께는 약 4 마이크로미터였다. 셀은 후속적으로 활성 매트릭스 액정 디스플레이에 적절한 네마틱 액정으로 모세관 충전하였다. 예상한 바와 같이, 액정은 편광자 사이로 볼 때 수직 배향 (VA) 배향으로 배향된 것으로 관찰되었다. 액정 셀을 액정 등방점 위로 어닐링 (120℃, 30 분간) 시, 배향의 균일성이 향상된 것으로 관찰되었다.
- [0253] 신규한 하이브리드 중합체 4로 제조된 어닐링된 VA 셀에 대한 프리틸트는 PAS-301 측정계 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)를 사용하여 측정되었고, VHR은 VHR-100 측정계 (텔라웨어주 뉴어크 소재 엘시콘 인크.)를 사용하여 측정되었다.
- [0254] 0.61 J/cm²에 노광된 기판으로부터 생성된 셀은 우수한 배향 품질, -89.3 도의 프리-틸트 및 0.96의 60℃에서의 VHR을 보여 주었다.

도면

도면1

