

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0077584
(43) 공개일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 69/26 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 69/26 (2013.01)
G02F 1/1337 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7015908
(22) 출원일자(국제) 2018년12월19일
심사청구일자 2020년06월03일
(85) 번역문제출일자 2020년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/046724
(87) 국제공개번호 WO 2019/146320
국제공개일자 2019년08월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-010895 2018년01월25일 일본(JP)

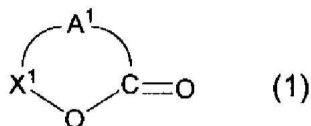
(71) 출원인
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메
9반 2고오
(72) 발명자
오카다 다카시
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시 신바시 1쵸메 9반
2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이
무라카미 요시타카
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시 신바시 1쵸메 9반
2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 액정 배향제, 액정 배향막, 액정 소자 및 액정 소자의 제조 방법

(57) 요약

식 (1)로 나타나는 구조로부터 n개(n은 1 이상의 정수)의 수소 원자를 제거한 부분 구조를 1 분자 내에 2개 이상 갖는 복소환 함유 화합물과, 디아민 화합물과의 반응 생성물인 폴리아미드 [P]를 액정 배향제에 함유시킨다. 식 (1) 중, X^1 은 $-CR^1=CR^2-$ 등이다. A^1 은 2가의 유기기이고, 다른 환 구조에 결합하여 당해 다른 환 구조와 함께 축합환을 형성하고 있어도 좋다. 1분자 내의 복수의 A^1 및 X^1 은, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖는다.

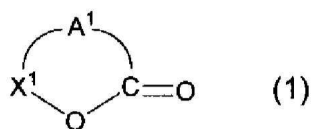


명세서

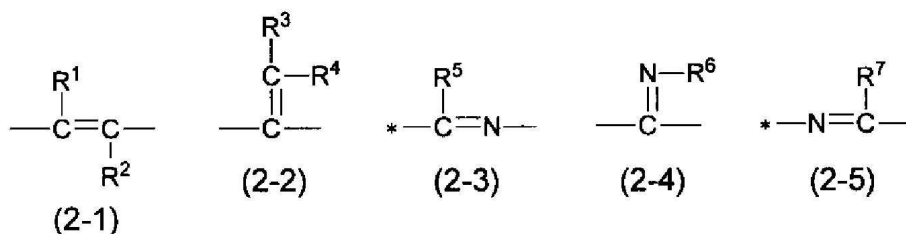
청구범위

청구항 1

하기 식 (1)로 나타나는 구조로부터 n개(n은 1 이상의 정수)의 수소 원자를 제거한 부분 구조를 1분자 내에 2개 이상 갖는 복소환 함유 화합물과, 디아민 화합물과의 반응 생성물인 폴리아미드 [P]를 함유하는, 액정 배향제.



(식 (1) 중, X^1 은, 하기 식 (2-1)~식 (2-5)의 각각으로 나타나는 기의 어느 것이고; A^1 은 2가의 유기기이고, 다른 환 구조에 결합하여 당해 다른 환 구조와 함께 축합환을 형성하고 있어도 좋고; 1분자 내의 복수의 A^1 및 X^1 은, 각각 독립적으로 상기 정의를 가짐)

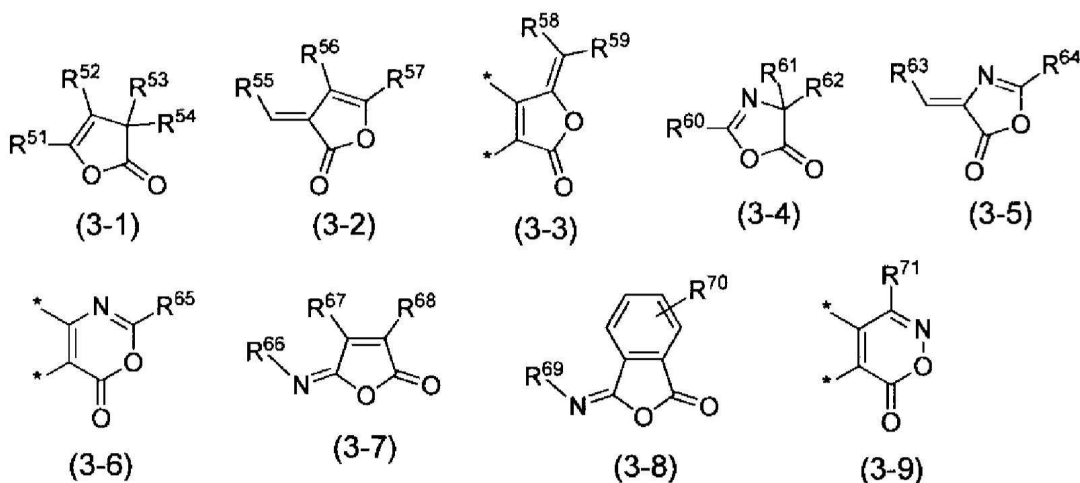


(식 (2-1)~식 (2-5) 중, $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 이상의 1가의 유기기이고; 식 (2-3) 및 식 (2-5) 중의 「*」는, 식 (1) 중의 산소 원자와의 결합손인 것을 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복소환 함유 화합물은, 하기 식 (3-1)~식 (3-9)의 각각으로 나타나는 부분 구조의 어느 것을 1분자 내에 2개 이상 갖는 화합물인, 액정 배향제.



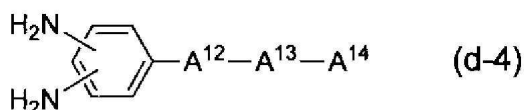
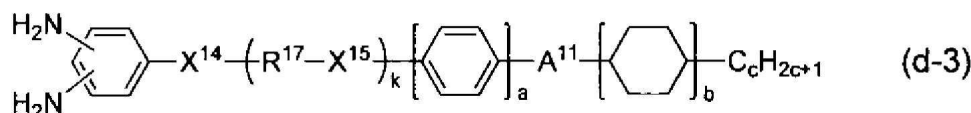
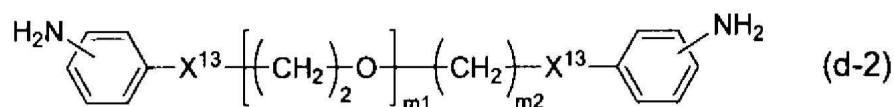
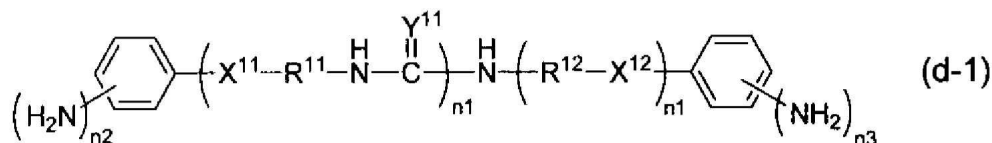
(식 (3-1)~식 (3-9) 중, $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{71}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~24의 1가의 유기기이고; 단, $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ 의 어느 1개, $\text{R}^{55} \sim \text{R}^{57}$ 의 어느 1개, $\text{R}^{60} \sim \text{R}^{62}$ 의 어느 1개, R^{63} 및 R^{64} 의 어느 1개, $\text{R}^{66} \sim \text{R}^{68}$ 의

어느 1개, 그리고 R^{69} 및 R^{70} 의 어느 1개는 결합손이고; 1분자 내의 복수의 $R^{51} \sim R^{71}$ 은, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖고; 「*」는 결합손인 것을 나타냄)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리아미드 [P]는, 하기 식 (d-1)~식 (d-4)의 각각으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물에 유래하는 부분 구조를 갖는, 액정 배향제.



(식 (d-1) 중, X^{11} 및 X^{12} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -S-, -OCO- 또는 -COO-이고, Y^{11} 은, 산소 원자 또는 황 원자이고, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알칸디일기이고; $n1$ 은 0 또는 1이고, $n2$ 및 $n3$ 은, $n1=0$ 인 경우, $n2+n3=2$ 를 충족하는 정수이고, $n1=1$ 인 경우, $n2=n3=1$ 이고;

식 (d-2) 중, X^{13} 은, 단결합, -O- 또는 -S-이고, $m1$ 은 0~3의 정수이고; $m2$ 는, $m1=0$ 인 경우에 1~12의 정수이고, $m1$ 이 1~3의 정수인 경우에 $m2=2$ 이고;

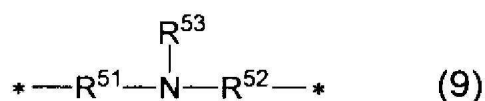
식 (d-3) 중, X^{14} 및 X^{15} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -COO- 또는 -OCO-이고, R^{17} 은, 탄소수 1~3의 알칸디일기이고, A^{11} 은, 단결합 또는 탄소수 1~3의 알칸디일기이고; a 는 0 또는 1이고, b 는 0~2의 정수이고, c 는 1~20의 정수이고, k 는 0 또는 1이고; 단, a 및 b 가 동시에 0이 되는 일은 없고;

식 (d-4) 중, A^{12} 는 단결합, 탄소수 1~12의 알칸디일기 또는 탄소수 1~6의 플루오로알칸디일기를 나타내고, A^{13} 은, -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH- 또는 -CO-를 나타내고, A^{14} 는, 스테로이드 골격을 갖는 1가의 유기기를 나타냄)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 [P]는, 하기 식 (9)로 나타나는 2급 또는 3급 아민 구조 및, 질소 함유 복소환 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 디아민 화합물에 유래하는 부분 구조를 갖는, 액정 배향제.



(식 (9) 중, R^{51} 및 R^{52} 는, 각각 독립적으로 2가의 방향환기이고, R^{53} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상의 1가의 유기기이고; 「*」는 결합손인 것을 나타냄)

청구항 5

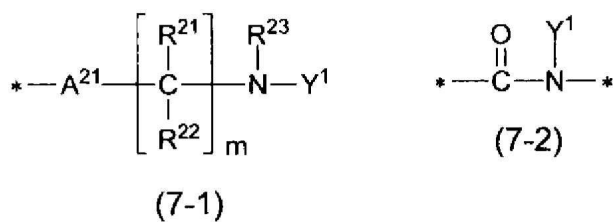
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 [P]는, 카복실기를 갖는 디아민 화합물에 유래하는 부분 구조와, 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물에 유래하는 부분 구조를 갖는, 액정 배향제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 [P]는, 하기 식 (7-1) 또는 식 (7-2)로 나타나는 기를 갖는 디아민 화합물에 유래하는 부분 구조를 갖는, 액정 배향제.

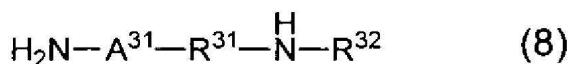


(식 (7-1) 및 식 (7-2) 중, A^{21} 은, 단결합 또는 탄소수 1 이상의 2가의 유기기이고, Y^1 은 보호기이고, $R^{21} \sim R^{23}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 이상의 1가의 유기기이고; m 은 0~6의 정수이고; 「*」는 결합손인 것을 나타냄)

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 [P]는, 하기 식 (8)로 나타나는 디아민 화합물에 유래하는 부분 구조를 갖는, 액정 배향제.



(식 (8) 중, A^{31} 은 2가의 방향환기이고, R^{31} 은 탄소수 1~5의 알칸디일기이고, R^{32} 는 탄소수 1~4의 1가의 탄화수소기임)

청구항 8

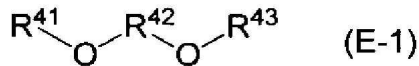
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 [P]는, 사이클로카보네이트기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 블록 이소시아네이트기, 옥세타닐기, 트리알콕시실릴기 및, 중합성 불포화 결합기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 가교성기를 갖는 화합물을 추가로 함유하는, 액정 배향제.

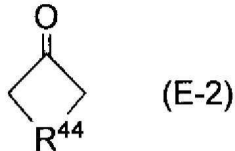
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

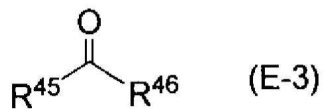
하기 식 (E-1)~식 (E-5)의 각각으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 또한 1기압에서의 비점이 180℃ 이하인 유기 용제를 함유하는, 액정 배향제.



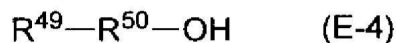
(식 (E-1) 중, R^{41} 은, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 $\text{R}^{40}-\text{CO}-$ (단, R^{40} 은 탄소수 1~3의 알킬기)이고, R^{42} 는, 탄소수 1~4의 알칸디일기 또는 $-(\text{R}^{47}-\text{O})_r-\text{R}^{48}-$ (단, R^{47} 및 R^{48} 은, 각각 독립적으로 탄소수 2 또는 3의 알칸디일기이고, r 은 1~4의 정수임)이고, R^{43} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기임)



(식 (E-2) 중, R^{44} 는, 탄소수 1~4의 알칸디일기임)



(식 (E-3) 중, R^{45} 및 R^{46} 은, 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기임)



(식 (E-4) 중, R^{49} 는, 수소 원자 또는 수산기이고, R^{50} 은, R^{49} 가 수소 원자인 경우, 탄소수 1~9의 2가의 탄화수소기, 또는 탄소수 3~9의 쇠상 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 $-\text{CO}-$ 를 갖는 2가의 기이고, R^{49} 가 수산기인 경우, 탄소수 1~9의 2가의 탄화수소기, 또는 탄소수 2~9의 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 산소 원자를 갖는 2가의 기임)



(식 (E-5) 중, R^{51} 은, 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기, 탄소수 1~6의 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 수산기로 치환된 1가의 기, 또는 탄소수 2~6의 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 $-\text{CO}-$ 를 갖는 1가의 기이고, R^{52} 는, 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기임)

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리아미드 [P]와는 상이한 중합체를 추가로 함유하는, 액정 배향제.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로 형성된 액정 배향막.

청구항 12

제11항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

염료를 함유하는 컬러 필터층을 구비하는, 액정 소자.

청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 이용하여, 도전막을 갖는 한 쌍의 기관의 각각의 상기 도전막 상에 도막을 형성하는 공정과,

상기 도막을 형성한 한 쌍의 기관을, 액정층을 개재하여 상기 도막이 상대하도록 대향 배치하여 액정 셀을 구축하는 공정과,

상기 한 쌍의 기관이 갖는 상기 도전막 간에 전압을 인가한 상태에서 상기 액정 셀에 광 조사하는 공정을 포함하는, 액정 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] (관련 출원의 상호 참조)

[0002] 본 출원은, 2018년 1월 25일에 출원된 일본 특허출원번호 2018-10895호에 기초하는 것으로, 여기에 그의 기재 내용을 인용한다.

[0003] 본 개시는, 액정 배향제, 액정 배향막, 액정 소자 및 액정 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 액정 소자로서는, TN(Twisted Nematic)형, STN(Super Twisted Nematic)형 등으로 대표되는, 정(正)의 유전 이방성을 갖는 네마틱 액정을 이용하는 수평 배향 모드의 액정 소자나, 부(負)의 유전 이방성을 갖는 네마틱 액정을 이용하는 수직(호메오트로픽) 배향 모드의 VA(Vertical Alignment)형의 액정 소자 등, 각종 액정 소자가 알려져 있다. 이들 액정 소자는, 액정 분자를 일정한 방향으로 배향시키는 기능을 갖는 액정 배향막을 구비하고 있다.

[0005] 일반적으로, 액정 배향막은, 중합체 성분이 유기 용매에 용해되어 이루어지는 액정 배향제를 기관에 도포하여, 가열함으로써 형성된다. 액정 배향제의 중합체 성분으로서, 폴리암산, 가용성 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리오르가노실록산 등이 알려져 있고, 특히 폴리암산 및 가용성 폴리이미드는, 내열성, 기계적 강도, 액정 분자와의 친화성이 우수한 점 등에서, 오래전부터 바람직하게 사용되고 있다(특허문헌 1~3 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 평4-153622호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 소56-91277호

(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 평11-258605호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 폴리암산 및 가용성 폴리이미드는 유기 용매에 대한 용해성이 비교적 낮아, 액정 배향제의 용제 성분으로서, 비프로톤성 극성 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 고비점 용제가 일반적으로 사용되고 있다. 여기에서, 양호한 전기 특성 및 신뢰성을 갖는 액정 소자를 얻기 위해서는, 액정 배향막 중의 잔존 용제를 최대한 적게 할 필요가 있다. 그러나, 액정 배향막을 형성할 때에 고온에서의 가열이 필요해지면, 기관의 재료가 제약되는 등의 문제가 발생하고, 예를 들면 액정 소자의 기관으로서 필름 기재를 적용하는 것이 제한되는 경우가 있다. 또한, 컬러 액정 표시 소자에 있어서, 컬러 필터층의 착색제로서 이용되는 염료는 열에 비교적 약하여, 막 형성시

의 가열을 고온으로 행할 필요가 있는 경우에는 염료의 사용이 제한되는 경우가 있다.

이러한 문제를 해소하기 위한 방법으로서, 액정 배향제의 조제시에 고비점 용제의 사용량을 줄이거나, 고비점 용제의 대신에 저비점 용제를 사용하거나 하는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 액정 배향제의 중합체 성분에 대한 용해성이 충분히 높고, 또한 비점이 충분히 낮은 용제는 한정되어 있어, 선택의 폭이 좁다는 실정이 있다. 또한, 중합체 성분이 용제에 균일하게 용해되지 않으면, 기판 상에 형성한 액정 배향막에 도포 불균일(막두께 불균일)이나 핀 홀이 발생하거나, 도포 영역의 단부(端部)에 있어서 직선성을 확보할 수 없거나 평탄면으로 되지 않거나 하는 것이 우려된다. 이 경우, 제품 수율이 저하하거나, 액정 배향성이나 전기 특성 등의 표시 성능에 영향이 미치거나 하는 것이 우려된다.

또한, 폴리암산에 대해서는, 폴리이미드보다도 용해성의 면에서는 양호하기는 하지만, 폴리암산을 폴리이미드로 환화(環化)하여 양호한 전기 특성을 확보하도록 하기 위해서는, 소자 제조시의 가열을 비교적 고온에서 행할 필요가 있다.

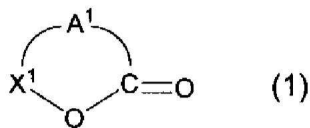
그래서, 액정 배향제의 중합제 성분으로서는, 저비점 용제에 대해서도 고용해성을 나타냄으로써, 액정 배향제로 한 경우에 기관에 대하여 양호한 도포성을 나타내고, 또한 액정 배향성 및 전기 특성이 우수한 새로운 재료가 요구되고 있다. 특히 최근에는, 대화면이고 고정밀한 액정 TV가 주체로 되고, 또한 스마트폰이나 태블릿 PC 등과 같은 소형의 표시 단말의 보급이 진행되어, 액정 패널에 대한 고품질화의 요구는 더욱 높아지고 있다. 그 때문에, 우수한 표시 품질을 확보하는 것이 중요하다.

본 개시는 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 그 하나의 목적은, 기관에 대한 도포성이 양호하고, 또한 액정 배향성 및 전압 보전율이 우수한 액정 소자를 얻을 수 있는 액정 배향제를 제공하는 것에 있다.

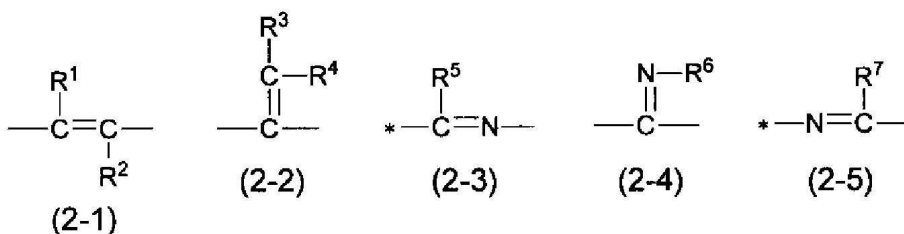
과제의 해결 수단

본 개시에 의하면, 이하의 수단이 제공된다.

[1] 하기 식 (1)로 나타나는 구조로부터 n 개(n 은 1 이상의 정수)의 수소 원자를 제거한 부분 구조를 1분자 내에 2개 이상 갖는 복소환 함유 화합물과, 디아민 화합물과의 반응 생성물인 폴리아미드 [P]를 함유하는, 액정 배향제.



(식 (1) 중, X^1 은, 하기 식 (2-1)~식 (2-5)의 각각으로 나타나는 기의 어느 것이다. A^1 은 2가의 유기기이고, 다른 환 구조에 결합하여 당해 다른 환 구조와 함께 축합환을 형성하고 있어도 좋다. 1분자 내의 복수의 A^1 및 X^1 은, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖는다.)



(식 (2-1)~식 (2-5) 중, $R^1 \sim R^7$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 이상의 1가의 유기기이다. 식 (2-3) 및 식 (2-5) 중의 「*」는, 식 (1) 중의 산소 원자와의 결합손인 것을 나타낸다.)

[2] 상기 [1]의 액정 배향제를 이용하여 형성된 액정 배향막.

[3] 상기 [2]의 액정 배향막을 구비하는 액정 소자.

[4] 상기 [1]의 액정 배향제를 이용하여, 도전막을 갖는 한 쌍의 기관의 각각의 상기 도전막 상에 도막을 형성

하는 공정과, 상기 도막을 형성한 한 쌍의 기관을, 액정층을 개재하여 상기 도막이 상대하도록 대향 배치하여 액정 셀을 구축하는 공정과, 상기 한 쌍의 기관이 갖는 상기 도전막 간에 전압을 인가한 상태에서 상기 액정 셀에 광 조사하는 공정을 포함하는, 액정 소자의 제조 방법.

발명의 효과

[0021] 중합체 성분으로서 폴리아미드 [P]를 함유하는 액정 배향제를 이용함으로써, 액정 배향성 및 전압 보전율이 우수한 액정 소자를 얻을 수 있다. 또한, 당해 액정 배향제는, 기관에 대한 도포성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0023] 이하에, 본 개시의 액정 배향제에 포함되는 각 성분 및, 필요에 따라서 임의로 배합되는 그 외의 성분에 대해서 설명한다.

[0024] 또한, 본 명세서에 있어서 「탄화수소기」란, 쇠상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기 및 방향족 탄화수소기를 포함하는 의미이다. 「쇠상 탄화수소기」란, 주쇄에 환상 구조를 포함하지 않고, 쇠상 구조만으로 구성된 직쇄상 탄화수소기 및 분기상 탄화수소기를 의미한다. 단, 포화라도 불포화라도 좋다. 「지환식 탄화수소기」란, 환 구조로서는 지환식 탄화수소의 구조만을 포함하고, 방향환 구조를 포함하지 않는 탄화수소기를 의미한다. 단, 지환식 탄화수소의 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그의 일부에 쇠상 구조를 갖는 것도 포함한다. 「방향족 탄화수소기」란, 환 구조로서 방향환 구조를 포함하는 탄화수소기를 의미한다. 단, 방향환 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없고, 그의 일부에 쇠상 구조나 지환식 탄화수소의 구조를 포함하고 있어도 좋다.

[0025] <<액정 배향제>>

[0026] 본 개시의 액정 배향제는, 중합체 성분으로서, 상기 식 (1)로 나타나는 구조로부터 n 개(n 은 정수)의 수소 원자를 제거한 부분 구조를 1분자 내에 2개 이상 갖는 복소환 함유 화합물(이하, 「복소환 함유 화합물 [A]」라고도 함)과, 디아민 화합물과의 반응 생성물인 폴리아미드 [P]를 함유한다. 여기에서, 폴리아미드는, 모노머끼리의 반응에 의해 발생한 아미드 결합($-NH-CO-$)을 중합체의 주골격 중에 갖는 중합체이다. 또한, 액정 배향제의 중합체 성분으로서 널리 사용되고 있는 폴리아민산은 폴리아미드의 전구체이고, 포스트베이킹시의 가열에 의해 폐환하여 폴리아미드로 되는데 대하여, 폴리아미드는 포스트베이킹시의 가열에 의해서는 폴리아미드로 되지 않는 점에서 폴리아민산과는 구별된다.

[0027] (복소환 함유 화합물 [A])

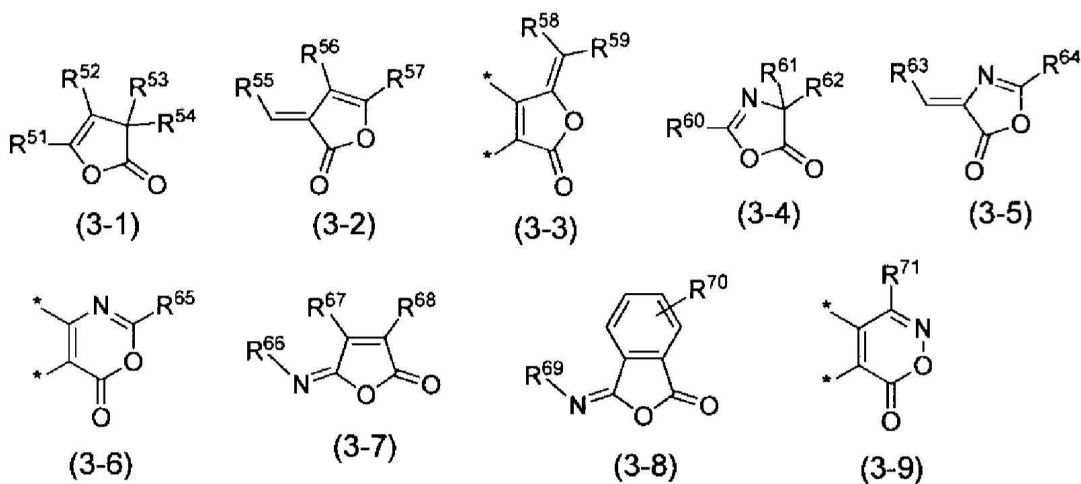
[0028] 복소환 함유 화합물 [A]는, 환 내 엔올에스테르류, 환 외 엔올에스테르류, 환 내 아실아미드에스테르류, 환 외 아실아미드에스테르류 또는 옥심에스테르류이다. 구체적으로는, 상기 식 (1)에 있어서, A^1 의 2가의 유기기로서는, 예를 들면 탄소수 2~20의 탄화수소기, 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 $-O-$ 를 갖는 기 등을 들 수 있다. A^1 은, 바람직하게는 탄소수 2~20의 탄화수소기이다.

[0029] 상기 식 (2-1)~식 (2-5)에 있어서의 $R^1 \sim R^7$ 의 1가의 유기기로서는, 예를 들면 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기, 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 $-O-$ 를 갖는 기 등을 들 수 있다. $R^1 \sim R^7$ 의 1가의 유기기는, 바람직하게는 1가의 탄화수소기이다.

[0030] 복소환 함유 화합물 [A]는, 예를 들면, 상기 식 (1)로 나타나는 구조로부터 임의의 수소 원자를 n 개(n 은, 바람직하게는 1 또는 2임) 제거한 부분 구조가, 직접 또는 연결기를 개재하여 복수개 결합한 화합물이다. 당해 연결기는, 예를 들면 탄소수 1~30의 탄화수소기, 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-CO-$ 를 갖는 기이다. 모노머 합성 및 중합 반응성의 관점에서, X^1 은 상기 식 (2-3)~식 (2-5)의 각각으로 나타나는 기인 것이 바람직하다.

[0031] 상기 식 (1)로 나타나는 부분 구조의 구체예로서는, 하기 식 (3-1)~식 (3-9)의 각각으로 나타나는 부분 구조 등을 들 수 있다. 또한, 하기 식 (3-1) 및 식 (3-2)가, 상기 식 (1) 중의 X^1 이 상기 식 (2-1)인 경우에 대응하고, 하기 식 (3-3)이, 상기 식 (1) 중의 X^1 이 상기 식 (2-2)인 경우에 대응하고, 하기 식 (3-4), 식 (3-5) 및 식 (3-6)이, 상기 식 (1) 중의 X^1 이 상기 식 (2-3)인 경우에 대응한다. 또한, 하기 식 (3-7) 및 식 (3-8)이,

상기 식 (1) 중의 X^1 이 상기 식 (2-4)인 경우에 대응하고, 하기 식 (3-9)가, 상기 식 (2-5)인 경우에 대응하고 있다.



[0032]

[0033]

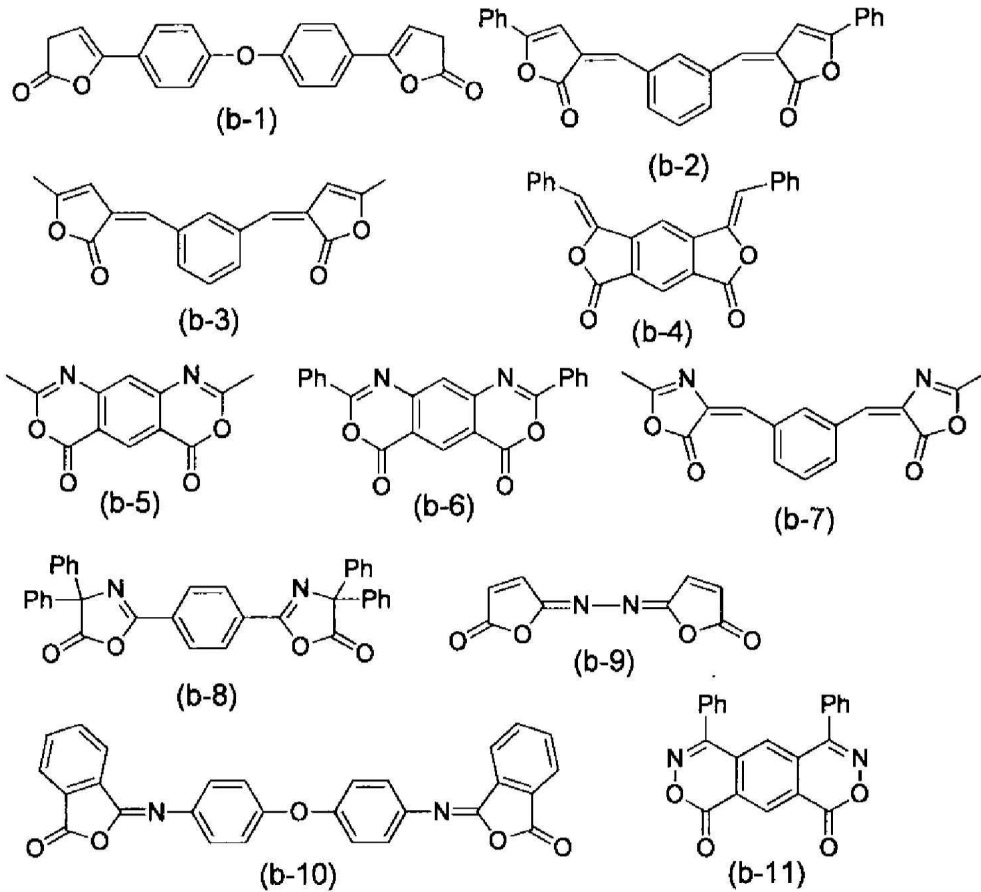
(식 (3-1)~식 (3-9) 중, $R^{51} \sim R^{71}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1~24의 1가의 유기기이다. 단, $R^{51} \sim R^{54}$ 의 어느 1개, $R^{55} \sim R^{57}$ 의 어느 1개, $R^{60} \sim R^{62}$ 의 어느 1개, R^{63} 및 R^{64} 의 어느 1개, $R^{66} \sim R^{68}$ 의 어느 1개, 그리고 R^{69} 및 R^{70} 의 어느 1개는 결합손이다. 1분자 내의 복수의 $R^{51} \sim R^{71}$ 은, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖는다. 「*」는 결합손인 것을 나타낸다.)

[0034]

상기 식 (3-1)~식 (3-9)에 있어서, $R^{51} \sim R^{71}$ 의 1가의 유기기는, 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 페닐기인 것이 보다 바람직하다.

[0035]

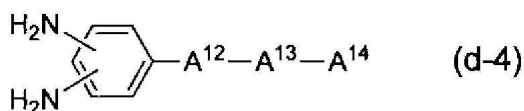
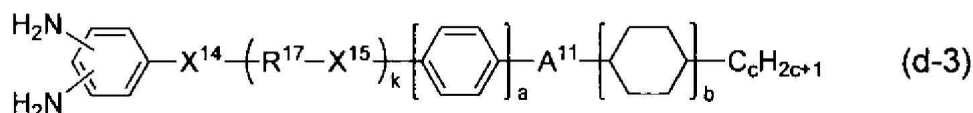
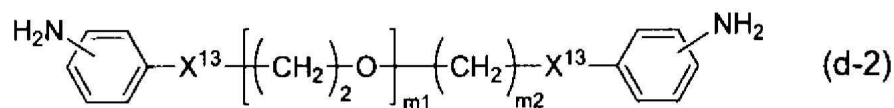
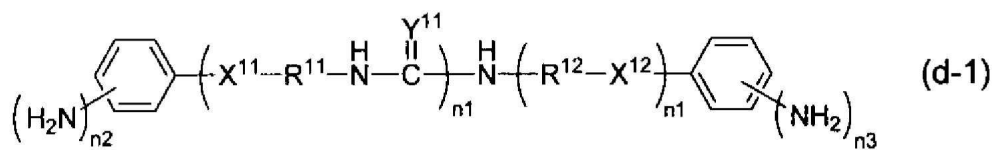
복소환 함유 화합물 [A]의 구체예로서는, 예를 들면 하기 식 (b-1)~식 (b-11)의 각각으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다. 폴리아미드 [P]의 합성에 있어서, 복소환 함유 화합물 [A]는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.



(식 중, 「Ph」는 페닐기임)

(디아민 화합물)

폴리아미드 [P]의 합성에 사용하는 디아민 화합물은 특별히 한정되지 않고, 공지 디아민 화합물을 사용할 수 있다. 폴리아미드 [P]는, 이들 중, 얻어지는 액정 소자의 액정 배향성을 우수한 것으로 할 수 있는 점에서, 하기 식 (d-1)~식 (d-4)의 각각으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 디아민 화합물(이하, 「특정 디아민」이라고도 함)에 유래하는 부분 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다.



(식 (d-1) 중, X^{11} 및 X^{12} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -S-, -OCO- 또는 -COO-이고, Y^{11} 은, 산소 원자 또

는 황 원자이고, R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알칸디일기이다. n_1 은 0 또는 1이고, n_2 및 n_3 은, $n_1=0$ 인 경우, $n_2+n_3=2$ 를 충족하는 정수이고, $n_1=1$ 인 경우, $n_2=n_3=1$ 이다.

[0042] 식 (d-2) 중, X^{13} 은, 단결합, -O- 또는 -S-이고, m_1 은 0~3의 정수이다. m_2 는, $m_1=0$ 인 경우에 1~12의 정수이고, m_1 이 1~3의 정수인 경우에 $m_2=2$ 이다.

[0043] 식 (d-3) 중, X^{14} 및 X^{15} 는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -COO- 또는 -OCO-이고, R^{17} 은, 탄소수 1~3의 알칸디일기이고, A^{11} 은, 단결합 또는 탄소수 1~3의 알칸디일기이다. a 는 0 또는 1이고, b 는 0~2의 정수이고, c 는 1~20의 정수이고, k 는 0 또는 1이다. 단, a 및 b 가 동시에 0이 되는 일은 없다.

[0044] 식 (d-4) 중, A^{12} 는 단결합, 탄소수 1~12의 알칸디일기 또는 탄소수 1~6의 플루오로알칸디일기를 나타내고, A^{13} 은, -O-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH- 또는 -CO-를 나타내고, A^{14} 는, 스테로이드 골격을 갖는 1가의 유기기를 나타낸다.)

[0045] (식 (d-1)로 나타나는 화합물)

[0046] 상기 식 (d-1)에 있어서, R^{11} 및 R^{12} 의 탄소수 1~3의 알칸디일기로서는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-2,3-디일기 등을 들 수 있다. 이들 중, 바람직하게는, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로판-1,3-디일기이다.

[0047] X^{11} 및 X^{12} 는, 단결합, -O- 또는 -S-인 것이 바람직하다.

[0048] Y^{11} 은, 산소 원자 또는 황 원자이고, 바람직하게는 산소 원자이다.

[0049] 식 (d-1)로 나타나는 화합물이 갖는 2개의 1급 아미노기는, $n_1=0$ 인 경우, 동일한 벤젠환에 결합되어 있어도 좋고, 2개의 상이한 벤젠환에 1개씩 결합되어 있어도 좋다. $n_1=1$ 인 경우에는, 2개의 1급 아미노기는 상이한 벤젠환에 각각 1개씩 결합되어 있다.

[0050] 벤젠환상의 1급 아미노기의 결합 위치는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 벤젠환상의 1급 아미노기가 1개인 경우, 그의 결합 위치는, 다른 기에 대하여, 2-위치, 3-위치, 4-위치의 어느 것이라도 좋고, 3-위치 또는 4-위치인 것이 바람직하고, 4-위치인 것이 보다 바람직하다. 또한, 벤젠환상의 1급 아미노기가 2개인 경우, 그의 결합 위치는, 다른 기에 대하여, 예를 들면 2,4-위치, 2,5-위치 등을 들 수 있고, 그 중에서도 2,4-위치가 바람직하다.

[0051] 1급 아미노기가 결합하는 벤젠환상의 수소 원자는, 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기, 혹은 당해 탄화수소기상의 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 1가의 기, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 좋다. 이 경우의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들면 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알케닐기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 5~10의 아릴기(페닐기, 톨릴기 등), 탄소수 5~10의 아르알킬기(벤질기 등) 등을 들 수 있다.

[0052] 상기 식 (d-1)로 나타나는 화합물의 바람직한 구체예로서는, $n_1=0$ 인 화합물로서, 예를 들면 4,4'-디아미노디페닐아민, 2,4-디아미노디페닐아민 등을; $n_1=1$ 인 화합물로서, 예를 들면 1,3-비스(4-아미노벤질)우레아, 1,3-비스(4-아미노페네틸)우레아, 1,3-비스(3-아미노벤질)우레아, 1-(4-아미노벤질)-3-(4-아미노페네틸)우레아, 1,3-비스(2-(4-아미노페녹시)에틸)우레아, 1,3-비스(3-(4-아미노페녹시)프로필)우레아, 1,3-비스(4-아미노벤질)티오우레아, 1,3-비스(2-아미노벤질)우레아, 1,3-비스(2-아미노페네틸)우레아, 1,3-비스(2-(2-아미노벤조일옥시)에틸)우레아, 1,3-비스(3-(2-아미노벤조일옥시)프로필)우레아 등을; 각각 들 수 있다. 또한, 상기 식 (d-1)로 나타나는 화합물로서는, 이들의 화합물을 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0053] (식 (d-2)로 나타나는 화합물)

[0054] 상기 식 (d-2)에 있어서, X^{13} 은, 단결합, -O- 또는 -S-이고, 바람직하게는 단결합 또는 -O-이다.

[0055] $m_1=0$ 인 경우, m_2 는 1~12의 정수이다. 이 경우, 얻어지는 중합체의 내열성을 양호하게 하는 관점에서는, 바람직하게는 m_2 가 1~10이고, 보다 바람직하게는 1~8이다. 또한, 액정 배향막의 용도에 있어서, 양호한 액정 배향성을 보존 유지하면서 러빙 내성을 양호하게 하는 관점에서는, $m_1=0$ 인 것이 바람직하고, 액정 분자의 프리틸

트각을 작게 하는 관점에서는, m1은 1~3의 정수인 것이 바람직하다.

[0056] 벤젠환상의 1급 아미노기의 결합 위치는 특별히 한정되지 않지만, 각각의 1급 아미노기가, 다른 기에 대하여 3-위치 또는 4-위치인 것이 바람직하고, 4-위치가 보다 바람직하다. 또한, 1급 아미노기가 결합하는 벤젠환상의 수소 원자는, 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기, 혹은 당해 탄화수소기상의 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 1가의 기, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 좋다.

[0057] 상기 식 (d-2)로 나타나는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 비스(4-아미노페녹시)메탄, 비스(4-아미노페녹시)에탄, 비스(4-아미노페녹시)프로판, 비스(4-아미노페녹시)부탄, 비스(4-아미노페녹시)펜탄, 비스(4-아미노페녹시)헥산, 비스(4-아미노페녹시)헵탄, 비스(4-아미노페녹시)옥탄, 비스(4-아미노페녹시)노난, 비스(4-아미노페녹시)데칸, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)에탄, 비스(4-아미노페닐)프로판, 비스(4-아미노페닐)부탄, 비스(4-아미노페닐)펜탄, 비스(4-아미노페닐)헥산, 비스(4-아미노페닐)헵탄, 비스(4-아미노페닐)옥탄, 비스(4-아미노페닐)노난, 비스(4-아미노페닐)데칸, 1,3-비스(4-아미노페닐술폰과닐)프로판, 1,4-비스(4-아미노페닐술폰과닐)부탄 등을 들 수 있다. 또한, 상기 식 (d-2)로 나타나는 화합물로서는, 이들 예시의 화합물을 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

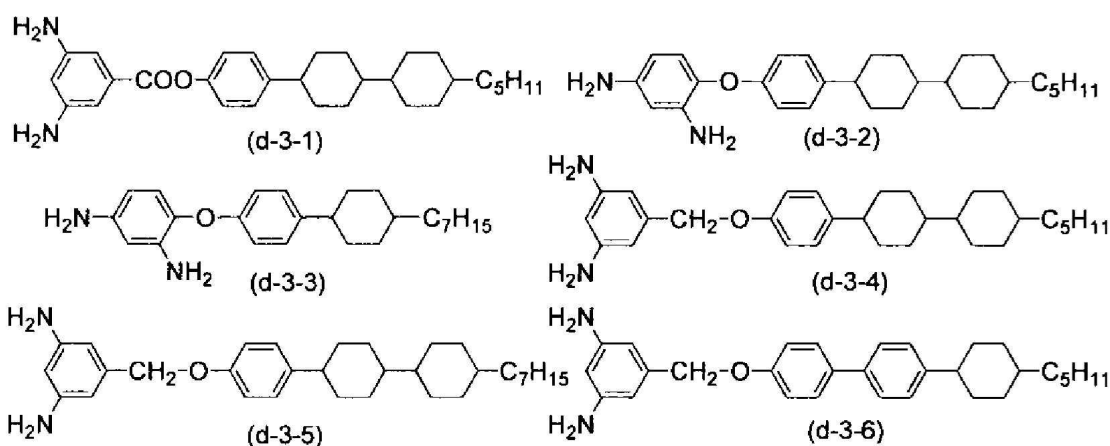
[0058] (식 (d-3)으로 나타나는 화합물)

[0059] 식 (d-3)에 있어서, 「 $-X^{14}-(R^{17}-X^{15})_k-$ 」로 나타나는 2가의 기로서는, 탄소수 1~3의 알칸디일기, *-O-, *-COO- 또는 *-O-C₂H₄-O-(단, 「*」를 붙인 결합손이 디아미노페닐기와 결합함)인 것이 바람직하다.

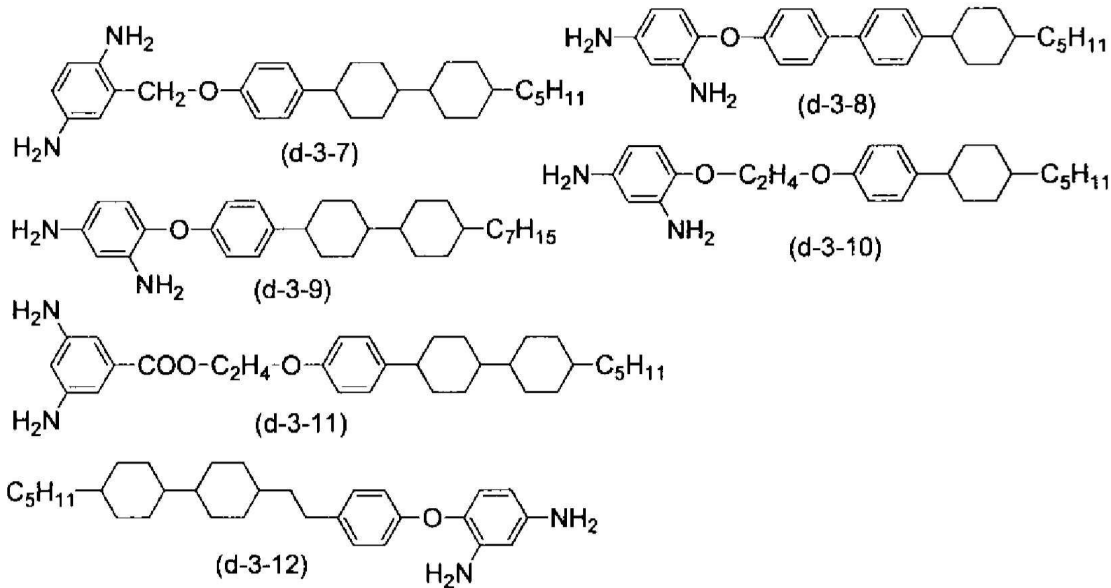
[0060] 기 「-C₆H_{2c+1}」은, 직쇄상인 것이 바람직하고, 그의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기 등을 들 수 있다.

[0061] 디아미노페닐기에 있어서의 2개의 1급 아미노기는, 기 「X¹⁴」에 대하여 2,4-위치 또는 3,5-위치인 것이 바람직하고, 2,4-위치인 것이 보다 바람직하다. 또한, 1급 아미노기가 결합되는 벤젠환상의 수소 원자는, 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기, 혹은 당해 탄화수소기상의 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 1가의 기, 또는 불소 원자로 치환되어 있어도 좋다.

[0062] 상기 식 (d-3)으로 나타나는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 하기 식 (d-3-1)~식 (d-3-12)의 각각으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



[0063]



(식 (d-4)로 나타나는 화합물)

상기 식 (d-4)의 A¹²에 있어서의 탄소수 1~12의 알칸디일기로서는, 탄소수 1~4의 알칸디일기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로판디일기, 1,4-부탄디일기가 보다 바람직하다. 탄소수 1~6의 플루오로알칸디일기로서는, 탄소수 1~4의 퍼플루오로알칸디일기가 바람직하고, -CF₂-, 퍼플루오로에틸렌기, 1,3-퍼플루오로프로판디일기, 1,4-퍼플루오로부탄디일기가 보다 바람직하다.

A¹³은 -O-가 바람직하다.

A¹⁴에 있어서의 스테로이드 골격이란, 사이클로펜타노-퍼하이드로페난트렌핵(核)으로 이루어지는 구조 또는 그의 탄소-탄소 결합의 1개 혹은 2개 이상이 이중 결합으로 된 구조를 말한다. 이러한 스테로이드 골격을 갖는 1가의 유기기로서는, 탄소수 17~40인 것이 바람직하다.

상기 식 (d-4)로 나타나는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 액정 배향막의 용도에 있어서 도막에 높은 프리틸트각을 부여하는 점에서, 1-콜레스테릴옥시메틸-2,4-디아미노벤젠, 1-(1-콜레스테릴옥시-1,1-디플루오로메틸)-2,4-디아미노벤젠, 1-(1-콜레스타닐옥시-1,1-디플루오로메틸)-3,5-디아미노벤젠, 3-(2,4-디아미노페닐메톡시)-4,4-디메틸콜레스탄, 3-(3,5-디아미노페닐메톡시)-4,4-디메틸콜레스탄, 3-(1-(3,5-디아미노페닐)-1,1-디플루오로메톡시)-4,4-디메틸콜레스탄, 3-((2,4-디아미노페닐)메톡시)콜란-24-산 헥사데실, 3-(2,4-디아미노페닐메톡시)콜란-24-산 스테아릴, 3-(1-(2,4-디아미노페닐)-1,1-디플루오로메톡시)콜란-24-산 스테아릴, 3-(3,5-디아미노페닐메톡시)콜란-24-산 스테아릴, 1-콜레스테릴옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산 콜레스테릴, 1-콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠 및 3,5-디아미노벤조산 콜레스타닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하고, 추가로 이들 중, 적은 사용 비율로 높은 프리틸트각을 부여하는 점에서, 1-콜레스테릴옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산 콜레스테릴, 1-콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠 및 3,5-디아미노벤조산 콜레스타닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

폴리아미드 [P]의 합성에 있어서, 특정 디아민의 사용 비율은, 사용하는 디아민 화합물에 따라서 임의로 설정할 수 있다. 상기 식 (d-1)로 나타나는 화합물을 사용하는 경우, 그의 사용량은, 전체 디아민에 대하여, 1몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 3몰% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 식 (d-2)로 나타나는 화합물을 사용하는 경우, 액정 분자에 대하여 낮은 경사 배향각을 부여하는 관점에서, 그의 사용량은, 전체 디아민에 대하여, 10몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 30몰% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 50몰% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

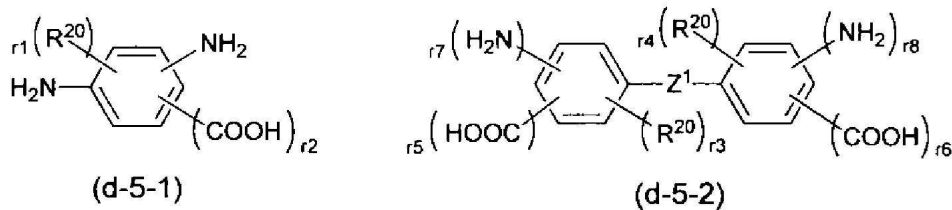
상기 식 (d-3)으로 나타나는 화합물 및 상기 식 (d-4)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 경우, 양호한 배향성을 부여하는 관점에서, 그의 사용 비율(2종 이상의 화합물을 사용하는 경우에는 그의 합계량)은, 전체 디아민에 대하여, 5몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10몰% 이상으로 하는

것이 보다 바람직하다. 또한, 특정 디아민으로서는, 상기에서 예시한 화합물 중의 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0072] 폴리아미드 [P]의 합성에 사용하는 디아민 화합물로서, 상기의 특정 디아민 이외의 디아민 화합물(이하, 「다른 디아민」이라고도 함)을 이용할 수도 있다. 다른 디아민으로서 구체적으로는, 예를 들면 이하에 나타내는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아미드 [P]의 합성에 있어서, 이하에 나타내는 각 디아민 화합물을 이용함으로써, 당해 디아민 화합물에 유래하는 구조 단위를 갖는 폴리아미드 [P]를 얻을 수 있다.

[0073] (카복실기를 갖는 디아민 화합물)

[0074] 카복실기를 갖는 디아민 화합물(이하, 「카복실기 함유 디아민」이라고도 함)은, 얻어지는 액정 소자의 전기 특성(특히 축적 전하의 완화 효과)을 개선하는 것을 목적으로 하여 사용할 수 있다. 카복실기 함유 디아민은, 얻어지는 액정 소자의 전기 특성을 개선하는 효과가 더욱 높아지는 점에서, 후술하는 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물과 병용하는 것이 바람직하다. 사용하는 카복실기 함유 디아민은 방향족 디아민인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면 하기 식 (d-5-1) 및 식 (d-5-2)의 각각으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다.



[0075]

[0076] (식 (d-5-1) 및 식 (d-5-2) 중, R^{20} 은, 할로겐 원자, 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이고, Z^1 은, 단결합, 산소 원자 또는 탄소수 1~3의 알칸디일기이다. r_2 , r_5 및 r_6 은, 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고, r_1 , r_3 및 r_4 는, 각각 독립적으로 0~2의 정수이고, r_7 및 r_8 은, 각각 독립적으로, $r_7 + r_8 = 2$ 를 충족하는 0~2의 정수이다. 단, $r_3 + r_5 + r_7 \leq 5$ 이고, $r_4 + r_6 + r_8 \leq 5$ 이다. 식 중, 복수의 R^{20} 이 존재하는 경우, 그들 R^{20} 은 독립적으로 상기 정의를 갖는다.)

[0077] 식 (d-5-1) 및 식 (d-5-2)에 대해서, R^{20} 에 있어서의 탄소수 1~10의 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있고, 이들은 직쇄상이라도 분기상이라도 좋다. 탄소수 1~10의 알콕시기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 헥실옥시기 등을 들 수 있다.

[0078] Z^1 에 있어서의 탄소수 1~3의 알칸디일기로서는, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0079] r_1 , r_3 및 r_4 는, 바람직하게는 0 또는 1이고, 보다 바람직하게는 0이다.

[0080] 카복실기 함유 디아민의 구체예로서는, 상기 식 (d-5-1)로 나타나는 화합물로서, 예를 들면 3,5-디아미노벤조산, 2,4-디아미노벤조산, 2,5-디아미노벤조산 등을; 상기 식 (d-5-2)로 나타나는 화합물로서, 예를 들면 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카본산, 4,4'-디아미노비페닐-2,2'-디카본산, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디카본산, 3,3'-디아미노비페닐-2,4'-디카본산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3,3'-디카본산, 4,4'-디아미노비페닐-3-카본산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3-카본산, 4,4'-디아미노디페닐에탄-3,3'-디카본산, 4,4'-디아미노디페닐에탄-3-카본산, 4,4'-디아미노디페닐에테르-3,3'-디카본산, 4,4'-디아미노디페닐에테르-3-카본산 등을; 들 수 있다. 또한, 카복실기 함유 디아민으로서는, 이들 중의 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0081] 카복실기 함유 디아민을 사용하는 경우, 그의 사용 비율은, 전체 디아민에 대하여, 2몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 3~90몰%가 보다 바람직하고, 5~70몰%가 더욱 바람직하다.

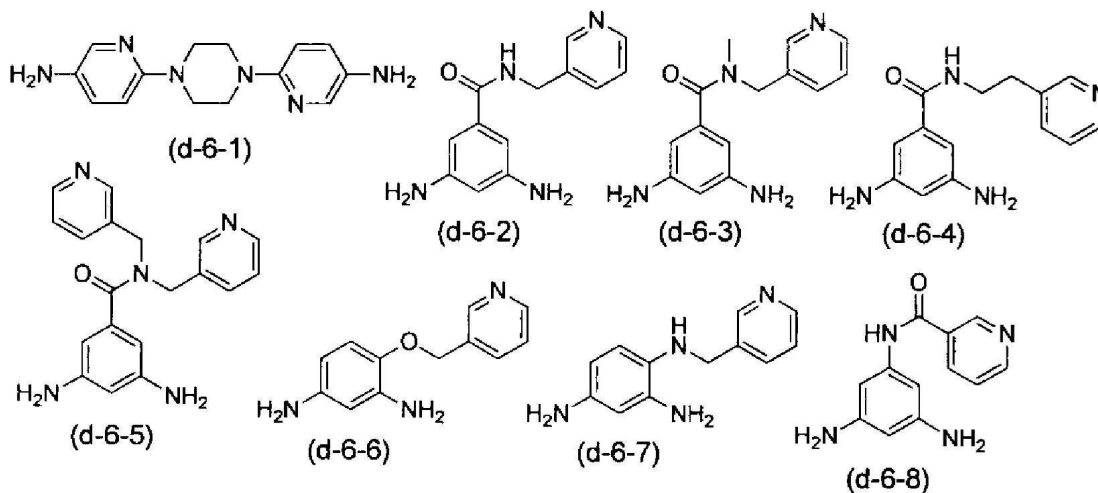
[0082] (질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물)

[0083] 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물은, 얻어지는 액정 소자의 전기 특성(특히, 직류 전압에 의한 소부(燒付) 저감의 효과)을 개선하는 것을 목적으로 하여 사용할 수 있다. 당해 디아민 화합물이 갖는 질소 함유 방향족 복소환으로서, 예를 들면 피롤, 이미다졸, 피라졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아진,

벤조이미다졸, 퓨린, 퀴놀린, 나프틸리딘, 카르바졸, 아크리딘 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 피롤, 피리딘, 피리미딘, 피라진 및 이미다졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다.

[0084]

질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, 3,6-디아미노아크리딘, 하기 식 (d-6-1)~식 (d-6-8)의 각각으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물로서는, 이들 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.



[0085]

[0086]

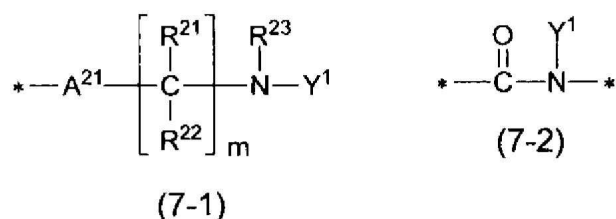
질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물의 사용 비율은, 전체 디아민에 대하여, 2몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 3~50몰%로 하는 것이 보다 바람직하고, 5~40몰%로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0087]

(보호기를 갖는 디아민 화합물)

[0088]

보호기를 갖는 디아민 화합물(이하, 「보호기 함유 디아민」이라고도 함)은, 폴리아미드 [P]의 용제에 대한 용해성을 개선하는 것 및, 폴리아미드 [P]와 다른 중합체를 병용하는 경우에 다른 중합체와의 친화성을 개선하는 것을 목적으로 하여 사용할 수 있다. 보호기 함유 디아민은, 질소 원자에 보호기가 결합된 부분 구조를 갖는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 하기 식 (7-1) 또는 식 (7-2)로 나타나는 기를 갖는 디아민 화합물을 들 수 있다.



[0089]

[0090]

(식 (7-1) 및 식 (7-2) 중, A^{21} 은, 단결합 또는 탄소수 1 이상의 2가의 유기기이고, Y^1 은 보호기이고, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 이상의 1가의 유기기이다. m 은 0~6의 정수이다. 「*」는 결합손인 것을 나타낸다.)

[0091]

상기 식 (7-1) 및 식 (7-2)에 있어서, Y^1 의 보호기는, 열에 의해 탈리하는 기인 것이 바람직하고, 예를 들면 카바메이트계 보호기, 아미드계 보호기, 이미드계 보호기, 술폰아미드계 보호기 등을 들 수 있다. 보호기로서는, 그 중에서도 카바메이트계 보호기가 바람직하고, 그의 구체예로서는, tert-부톡시카보닐기, 벤질옥시카보닐기, 1,1-디메틸-2-할로에틸옥시카보닐기, 1,1-디메틸-2-시아노에틸옥시카보닐기, 9-플루오레닐메틸옥시카보닐기, 알릴옥시카보닐기, 2-(트리메틸실릴)에톡시카보닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, 열에 의한 탈리성이 높은 점 및, 탈보호된 부분의 막 중에서의 잔존량을 보다 적게 할 수 있는 점에서, tert-부톡시카보닐기가 특히 바람직하다.

[0092]

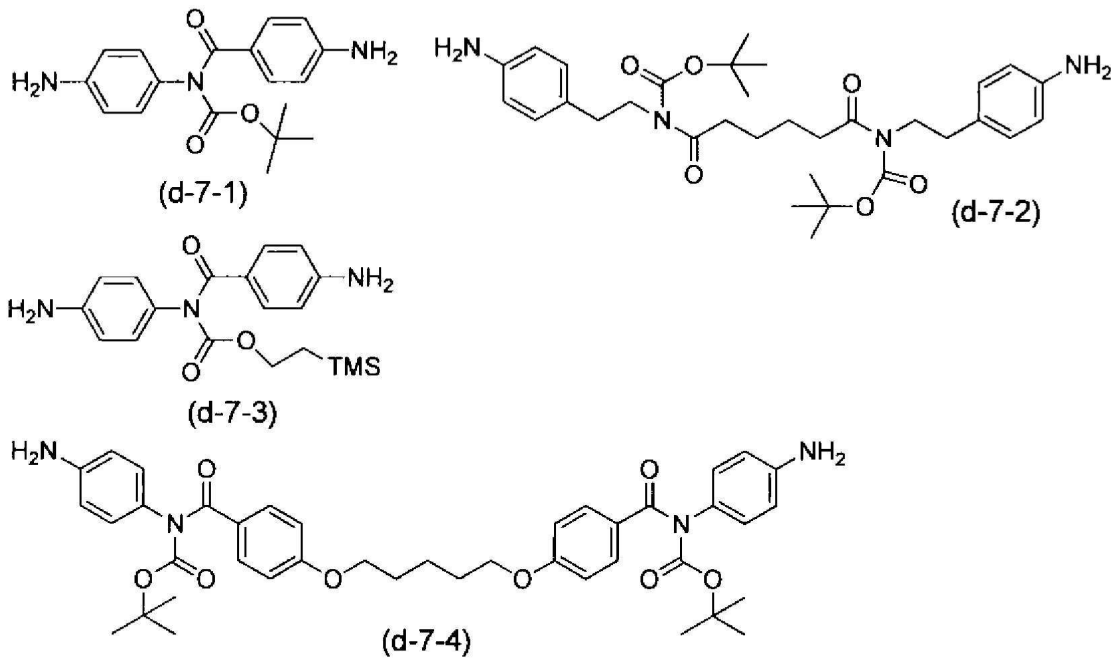
R^{21} 및 R^{22} 의 1가의 유기기는, 탄소수 1~10의 1가의 탄화수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~10의 알킬기 또

는 사이클로알킬기인 것이 보다 바람직하다.

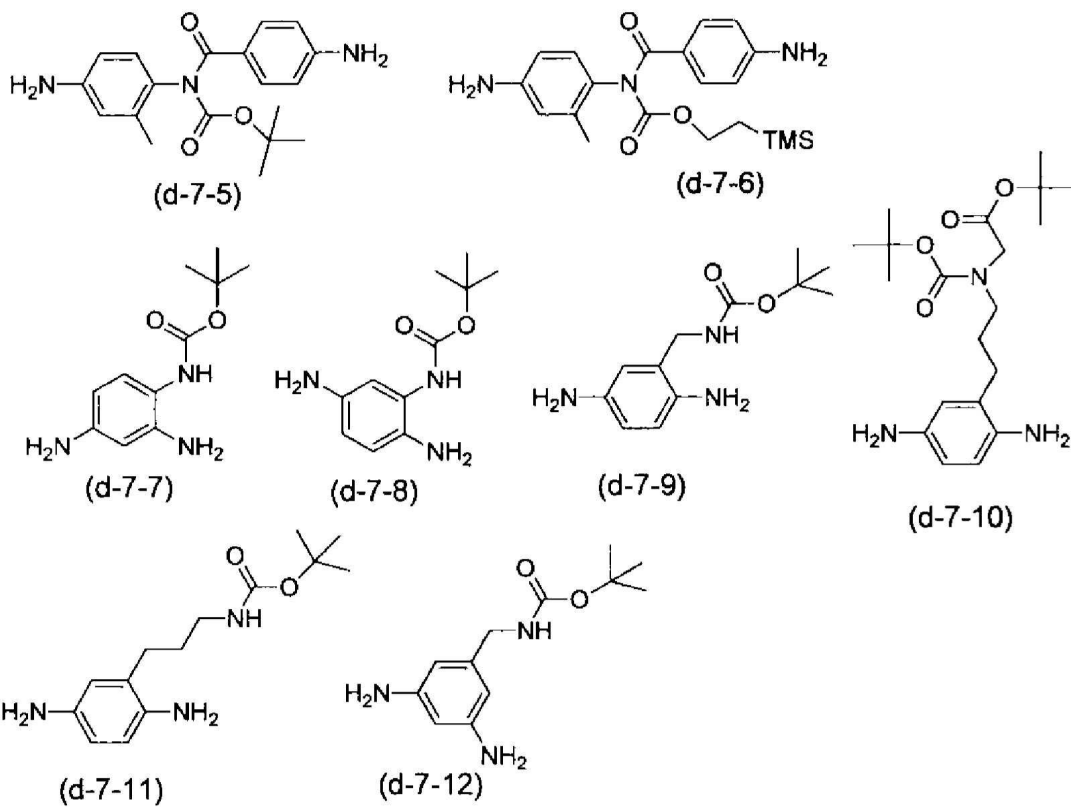
[0093] R^{23} 의 1가의 유기기는, 탄소수 1~10의 1가의 알킬기 또는 보호기인 것이 바람직하다.

[0094] A^{21} 의 2가의 유기기로서는, 예를 들면 2가의 탄화수소기, 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 -O-, -CO-, -COO-, -NH-를 갖는 기 등을 들 수 있다. A^{21} 은, 방향환에 결합하고 있는 것이 바람직하고, 벤젠환에 결합하고 있는 것이 특히 바람직하다.

[0095] 보호기 함유 디아민으로서, 예를 들면 하기 식 (d-7-1)~식 (d-7-12)의 각각으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 보호기 함유 디아민은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.



[0096]



[0097]

[0098]

(식 중, TMS는 트리메틸실릴기를 나타낸다.)

[0099]

보호기 함유 디아민을 사용하는 경우, 그의 사용 비율은, 전체 디아민에 대하여, 2몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 3~80몰%로 하는 것이 보다 바람직하고, 5~70몰%로 하는 것이 더욱 바람직하다.

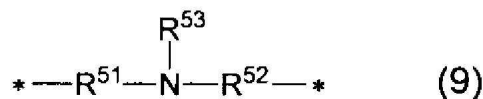
[0100]

(2급 또는 3급 아민 구조/질소 함유 복소환 구조 함유 디아민)

[0101]

폴리아미드 [P]의 합성에 있어서는, 하기 식 (9)로 나타나는 2급 또는 3급 아민 구조 및, 질소 함유 복소환 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 디아민 화합물(이하, 「2급 또는 3급 아민 구조/질소 함유 복소환 구조 함유 디아민」이라고도 함)을 이용해도 좋다. 2급 또는 3급 아민 구조/질소 함유 복소환 구

조 함유 디아민을 이용함으로써, 직류 전압에 의한 소부 저감의 개선 효과를 높일 수 있는 점에서 바람직하다.



[0102]

[0103] (식 (9) 중, R^{51} 및 R^{52} 는, 각각 독립적으로 2가의 방향환기이고, R^{53} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상의 1가의 유기기이다. 「*」는 결합손인 것을 나타낸다.)

[0104]

상기 식 (9)에 있어서, R^{51} 및 R^{52} 의 2가의 방향환기로서는, 방향족 탄화수소기, 질소 함유 방향족 복소환기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 방향족 탄화수소기이고, 예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다. R^{51} 및 R^{52} 는, 페닐렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0105]

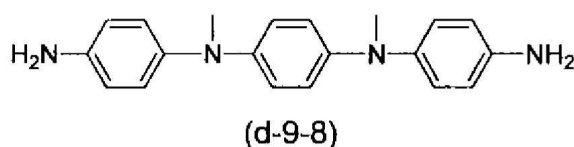
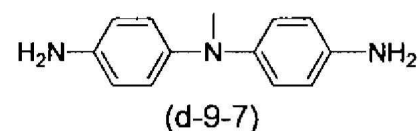
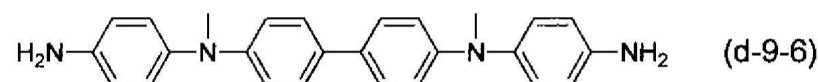
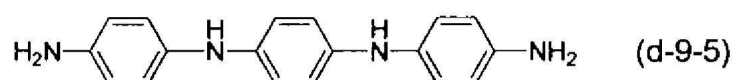
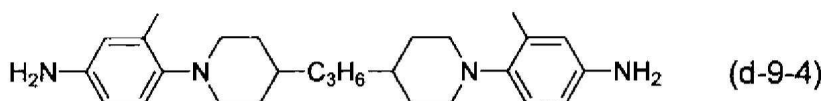
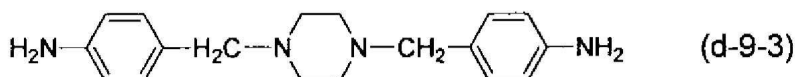
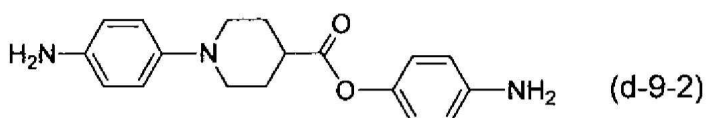
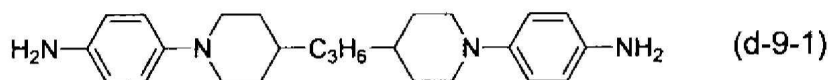
R^{53} 의 1가의 유기기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기; 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기; 페닐기, 메틸페닐기 등의 아릴기, tert-부톡시카보닐기 등의 보호기 등을 들 수 있다. R^{53} 은, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0106]

질소 함유 복소환으로서, 피페리딘, 피페라진, 피롤리딘, 헥사메틸렌이민 등의 질소 함유 복소 지환식 구조, 상기에서 예시한 질소 함유 방향족 복소환 등을 들 수 있다. 이들 중, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 퀴놀린 및 카바졸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 것이 바람직하다.

[0107]

2급 또는 3급 아민 구조/질소 함유 복소환 구조 함유 디아민의 구체예로서는, 예를 들면 비스(4-아미노페닐)아민, 2,4-디아미노피리미딘, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, N,N'-비스(4-아미노페닐)-벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸벤지딘, 질소 함유 방향족 복소환을 갖는 디아민 화합물의 설명에서 예시한 화합물, 하기 식 (d-9-1)~식 (d-9-8)의 각각으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 2급 또는 3급 아민 구조/질소 함유 복소환 구조 함유 디아민은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

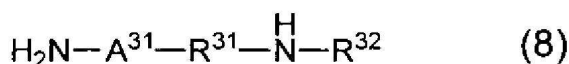


[0108]

[0109] 2급 또는 3급 아민 구조/질소 함유 복소환 구조 함유 디아민을 사용하는 경우, 그의 사용 비율은, 전체 디아민에 대하여, 2몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 3~60몰%로 하는 것이 보다 바람직하고, 5~50몰%로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0110] (2급 아미노기 함유 디아민 화합물)

[0111] 폴리아미드 [P]의 합성에 있어서, 다른 디아민으로서, 하기 식 (8)로 나타나는 디아민 화합물(이하, 「2급 아미노기 함유 디아민 화합물」이라고도 함)을 이용해도 좋다. 2급 아미노기 함유 디아민 화합물을 이용함으로써, 액정 배향제의 중합체 성분으로서 폴리아미드 [P]와 다른 중합체를 병용하는 경우에, 다른 중합체와의 상 분리성을 제어할 수 있는 점에서 바람직하다.



[0112]

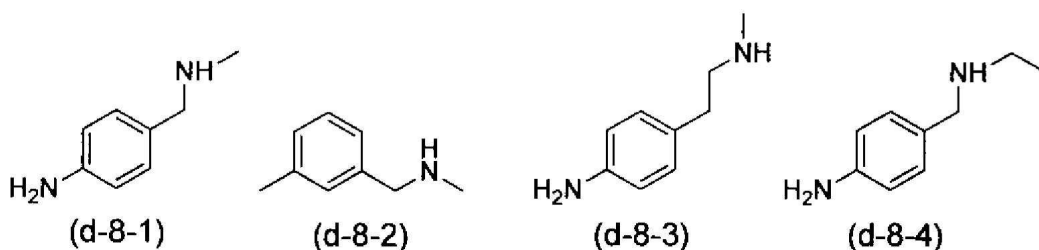
[0113] (식 (8) 중, A^{31} 은 2가의 방향환기이고, R^{31} 은 탄소수 1~5의 알칸디일기이고, R^{32} 는 탄소수 1~4의 1가의 탄화수소기이다.)

[0114] 상기 식 (8)에 있어서, A^{31} 의 2가의 방향환기로서는, 예를 들면 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 등의 방향환의 환 부분으로부터 2개의 수소 원자를 제거한 기를 들 수 있다. A^{31} 은, 바람직하게는 페닐렌기이다.

[0115] R^{31} 의 알칸디일기는, 직쇄상이라도 분기상이라도 좋고, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 프로판디일기, 부탄디일기, 펜탄디일기를 들 수 있다.

[0116] R^{32} 의 1가의 탄화수소기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 알킬기; 비닐기, 프로페닐기 등의 알킬렌기, 등을 들 수 있다. R^{32} 는, 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이다.

[0117] 2급 아미노기 함유 디아민 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 하기 식 (d-8-1)~식 (d-8-4)의 각각으로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 2급 아미노기 함유 디아민 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

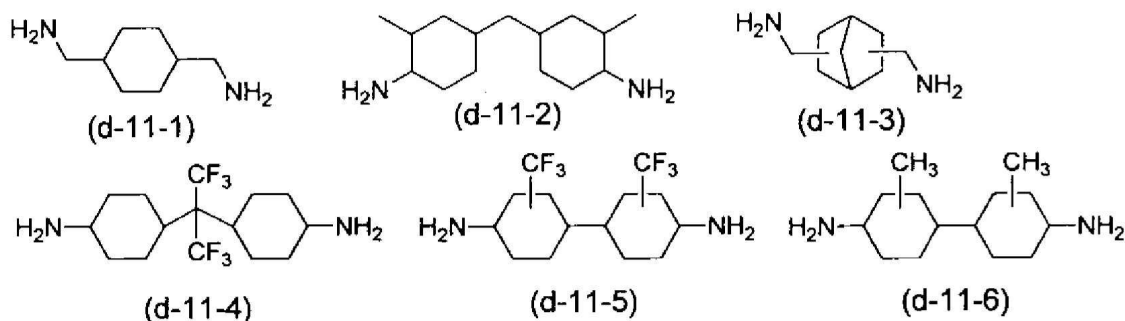


[0118]

[0119] 2급 아미노기 함유 디아민 화합물을 사용하는 경우, 그의 사용 비율은, 전체 디아민에 대하여, 2몰% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 3~90몰%로 하는 것이 보다 바람직하고, 5~70몰%로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0120] 다른 디아민으로서, 상기 외에, 예를 들면, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민;

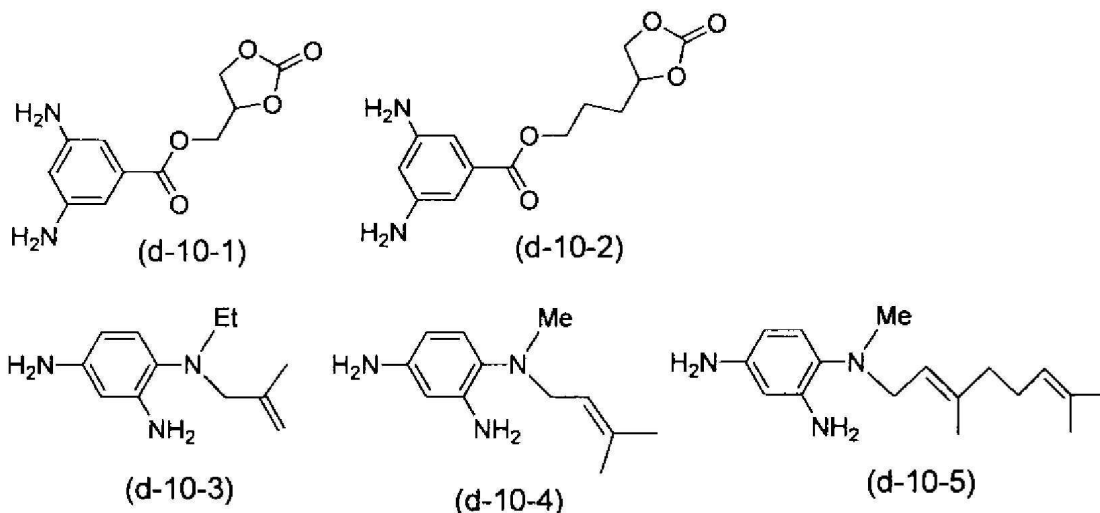
[0121] 1,4-디아미노사이클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실아민), 하기 식 (d-11-1)~식 (d-11-6)



[0122]

[0123] 의 각각으로 나타나는 화합물 등의 지환식 디아민;

[0124] p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐설파이드, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-(p-페닐렌다이소프로필리덴)비스아닐린, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인텐-5-아민, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,4-디아미노-N,N-디알릴아닐린, 2,5-디아미노-N,N-디알릴아닐린, 하기 식 (d-10-1)~식 (d-10-5)



[0125]

[0126] 의 각각으로 나타나는 화합물 등의 방향족 디아민;

[0127] 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라메틸디실록산 등의 디아미노오르가노실록산, 등을 각각 들 수 있는 것 외에, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재된 디아민을 이용할 수 있다. 또한, 다른 디아민은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

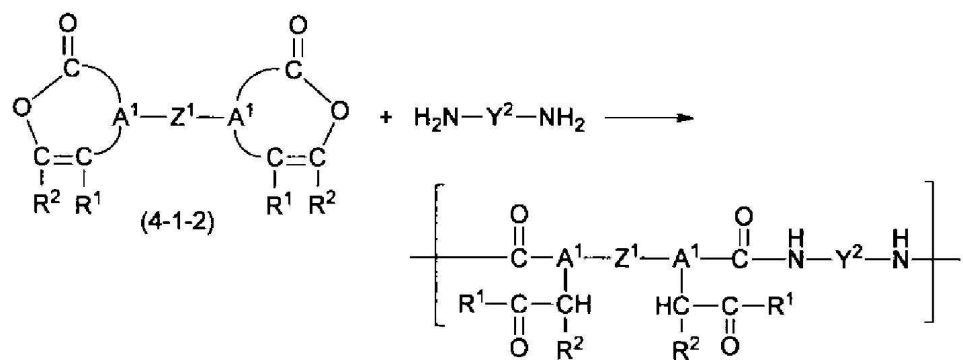
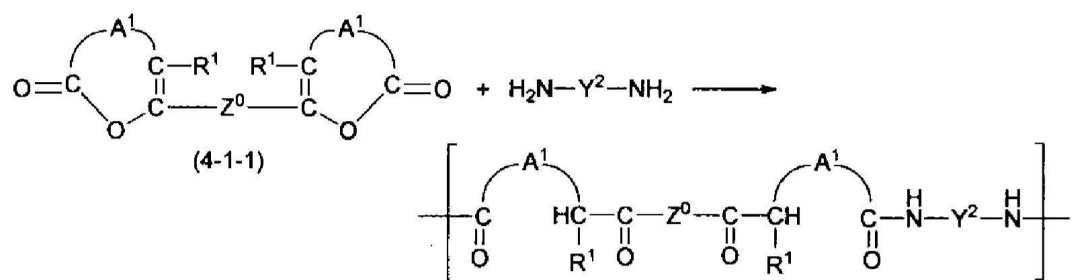
[0128] (그 외의 단량체)

[0129] 폴리아미드 [P]의 합성에 있어서는, 복소환 함유 화합물 [A] 및 디아민 화합물 이외의 그 외의 단량체를 이용해도 좋다. 그 외의 단량체로서는, 테트라카본산 2무수물, 테트라카본산 디에스테르, 테트라카본산 디에스테르디할로젠화물 등을 들 수 있다. 이들 중, 테트라카본산 2무수물을 바람직하게 사용할 수 있다.

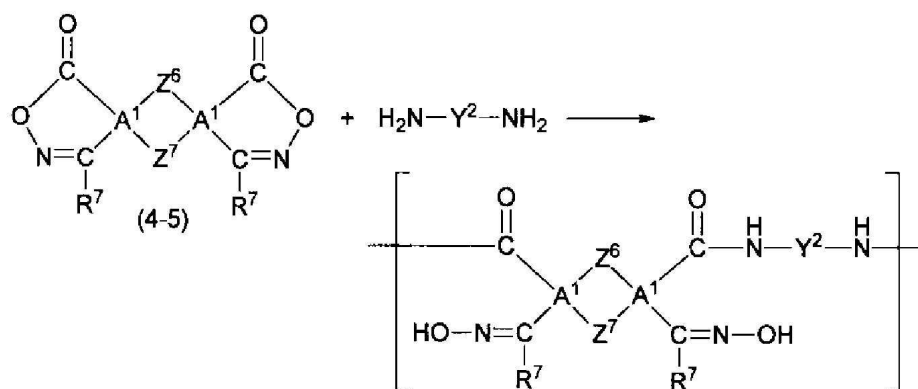
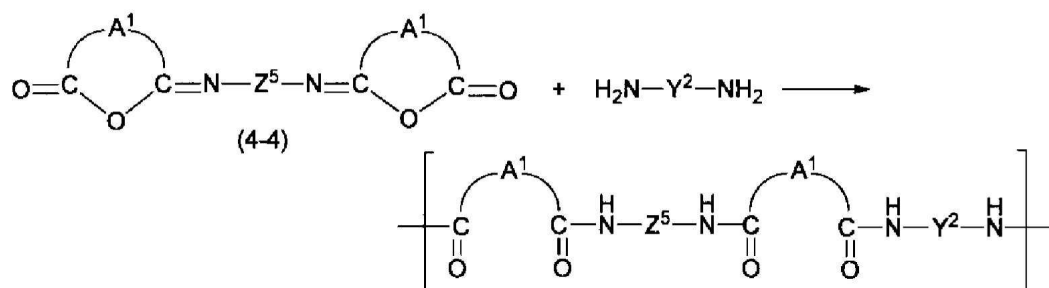
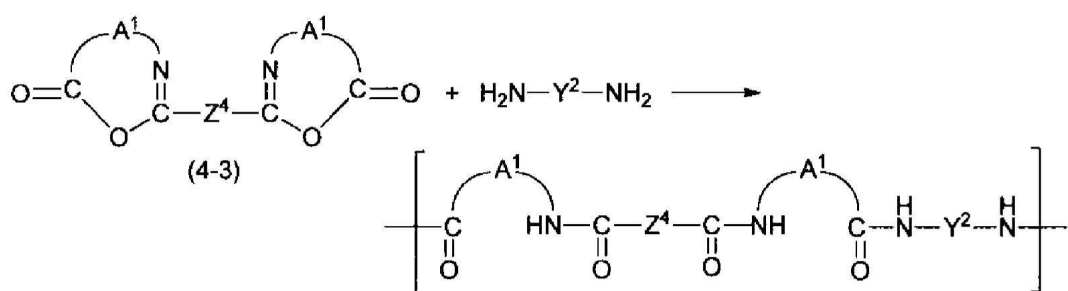
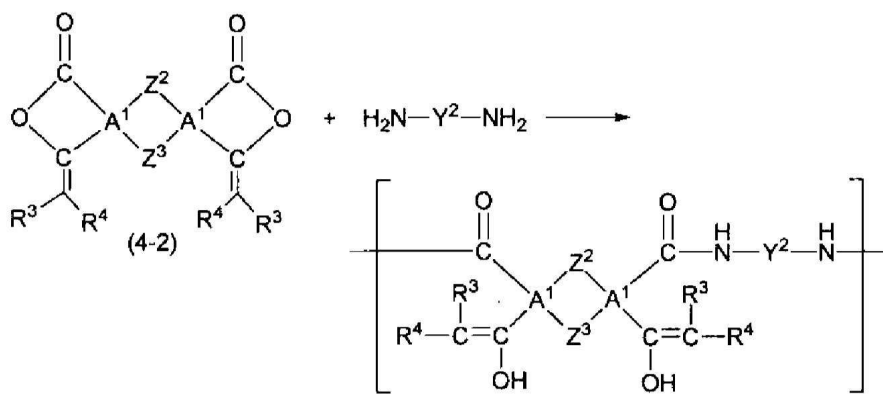
[0130] 테트라카본산 2무수물로서는, 예를 들면, 부탄테트라카본산 2무수물, 에틸렌디아민 4아세트산 2무수물 등의 지방족 테트라카본산 2무수물;

[0131] 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 2,3,5-트리카복시사이클로헥센아세트산 2무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-3a,4,5,9b-테트라하이드로나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-8-메틸-3a,4,5,9b-테트라하이드로나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 2,4,6,8-테트라카복시바이사이클로[3.3.0]옥탄-2:4,6:8-2무수물, 사이클로헥산테트라카본산 2무수물, 사이클로헥산테트라카본산 2무수물 등의 지환식 테트라카본산 2무수물;

- [0132] 피로멜리트산 2무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, p-페닐렌비스(트리멜리트산 모노에스테르 무수물), 에틸렌글리콜비스(안하이드로트리멜리테이트), 1,3-프로필렌글리콜비스(안하이드로트리멜리테이트) 등의 방향족 테트라카본산 2무수물, 등을 들 수 있는 것 외에, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재된 테트라카본산 2무수물을 이용할 수 있다. 또한, 테트라카본산 2무수물은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0133] 테트라카본산 디에스테르로서는, 상기의 테트라카본산 2무수물을, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올류를 이용하여 개환함으로써 얻을 수 있다. 테트라카본산 디에스테르디할로젠화물은, 예를 들면 상기에서 얻은 테트라카본산 디에스테르를, 염화 티오닐 등의 적당한 염소화제와 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0134] 또한, 본 명세서에 있어서 「복소환 함유 화합물 [A]와 디아민 화합물과의 반응 생성물」이란, 본 개시의 효과를 해치지 않는 한, 합성에 사용하는 모노머로서 복소환 함유 화합물 [A] 및 디아민 화합물과 함께, 복소환 함유 화합물 [A] 및 디아민 화합물 이외의 다른 모노머를 병용하는 것을 허용하는 것이다. 다른 모노머(바람직하게는 테트라카본산 2무수물)의 사용 비율은, 폴리아미드 [P]의 합성에 사용하는 모노머의 합계량에 대하여, 40몰% 이하로 하는 것이 바람직하고, 30몰% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0135] (폴리아미드 [P]의 합성 반응)
- [0136] 폴리아미드 [P]는, 복소환 함유 화합물 [A]와 디아민 화합물과의 개환 중부가(重付加) 반응에 의해 합성할 수 있다. 이 합성 반응은, 바람직하게는 유기 용매 중에 있어서 행해진다. 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들면 비프로톤성 극성 용매(N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등), 페놀계 용매(페놀, 크레졸 등), 알코올, 케톤, 에스테르, 에테르, 할로젠화 탄화수소, 탄화수소 등을 들 수 있다. 유기 용매의 사용 비율은, 복소환 함유 화합물 [A] 및 디아민 화합물의 합계량이, 반응 용액의 전체량에 대하여, 0.1~50질량%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 이 때의 반응 온도는 -20℃~150℃가 바람직하고, 반응 시간은 0.1~24시간이 바람직하다.
- [0137] 상기 반응에 의해 폴리아미드 [P]를 용해하여 이루어지는 반응 용액을 얻은 경우, 그의 반응 용액은, 그대로 액정 배향제의 조제에 이용해도 좋고, 혹은, 반응 용액을 대량의 빈용매 중에 부어 얻어지는 석출물을 감압하 진조하는 방법, 반응 용액을 이배포레이터로 감압 증류 제거하는 방법 등의 공지의 단리 방법을 이용하여, 반응 용액 중에 포함되는 폴리아미드 [P]를 단리한 후에 액정 배향제의 조제에 제공해도 좋다.
- [0138] 얻어지는 폴리아미드 [P]의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)는, 바람직하게는 1,000~300,000이고, 보다 바람직하게는 2,000~100,000이다. Mw와, GPC에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)과의 비로 나타나는 분자량 분포(Mw/Mn)은, 바람직하게는 5 이하이고, 보다 바람직하게는 3 이하이다. 또한, 액정 배향제의 조제에 사용하는 폴리아미드 [P]는, 1종만이라도 좋고, 2종 이상을 조합해도 좋다.
- [0139] 액정 배향제 중에 있어서의 폴리아미드 [P]의 함유 비율은, 기판에 대한 도포성을 충분히 높게 하고, 또한 액정 소자의 액정 배향성 및 전압 보전율을 양호하게 하는 관점에서, 액정 배향제에 포함되는 중합체 성분의 전량에 대하여, 20질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 30질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 40질량% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리아미드 [P]의 함유 비율은, 액정 배향제에 포함되는 전체 중합체에 대하여, 90질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 80질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0140] 복소환 함유 화합물 [A]와 디아민 화합물과의 반응에 의하면, 상기 식 (1) 중의 X^1 이 상기 식 (2-1)~식 (2-5)의 어느 경우이나 복소환 함유 화합물 [A]가 카보닐기와 산소 원자와의 결합 부분에서 개환하여 폴리아미드 [P]가 생성된다. 복소환 함유 화합물 [A](환 내 엔올에스테르류, 환 외 엔올에스테르류, 환 내 아실아미드에스테르류, 환 외 아실아미드에스테르류 또는 옥시메스테르류)와 디아민 화합물과의 반응에 의해 폴리아미드 [P]를 얻기 위한 반응식의 일 예를 이하에 나타낸다.



[0141]



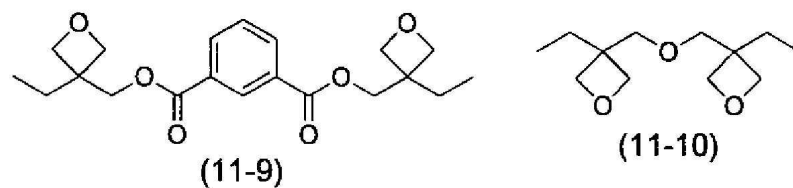
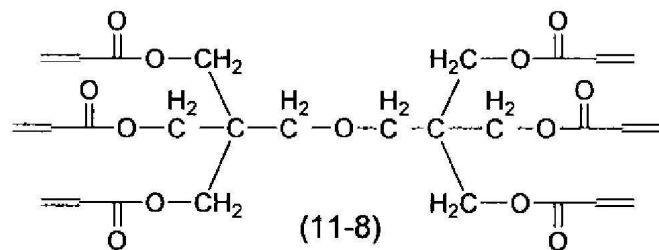
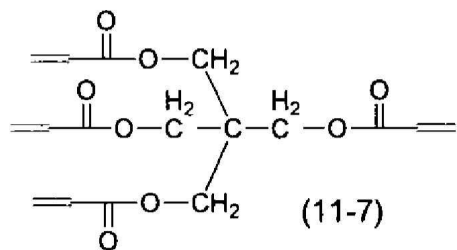
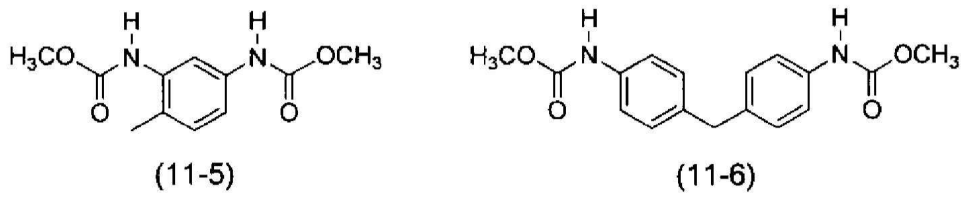
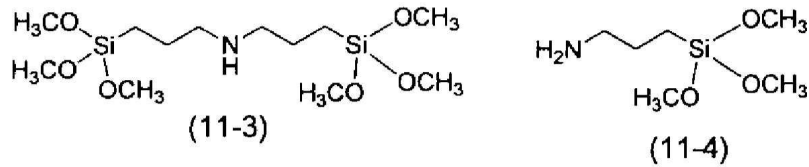
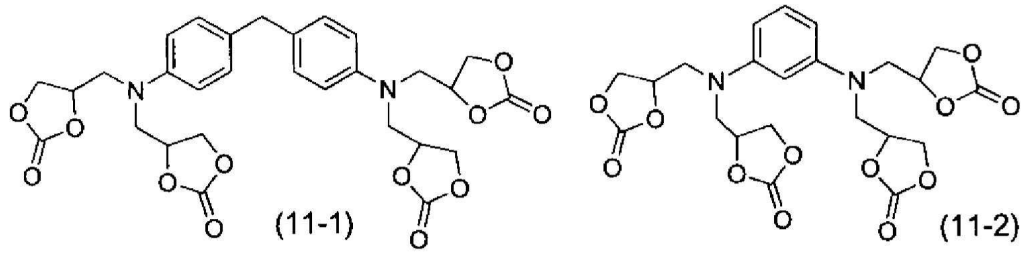
[0142]

[0143] (상기 반응식 중, $Z^0 \sim Z^7$ 은, 각각 독립적으로 2가의 유기기이고, Y^2 는, 디아민 화합물로부터 2개의 1급 아미노기를 제거한 2가의 유기기이다. A^1 , $R^1 \sim R^4$ 및 R^7 은, 각각 상기 식 (1)과 동일한 의미이다.)

[0144] <그 외의 성분>

- [0145] 본 개시의 액정 배향제는, 필요에 따라서 폴리아미드 [P] 이외의 그 외의 성분을 함유하고 있어도 좋다. 그 외의 성분은, 본 개시의 효과를 해치지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 그 외의 성분의 구체예로서는, 폴리아미드 [P]와는 상이한 중합체(이하, 「그 외의 중합체」라고도 함), 가교성기를 갖는 화합물(이하, 「가교성기 함유 화합물」이라고도 함), 관능성 실란 화합물, 산화 방지제, 금속 킬레이트 화합물, 경화 촉진제, 계면 활성제, 충전제, 분산제, 광 증감제, 용제 등을 들 수 있다. 그 외의 성분의 배합 비율은, 본 개시의 효과를 해치지 않는 범위에서, 각 화합물에 따라서 적절히 선택할 수 있다.
- [0146] (그 외의 중합체)
- [0147] 그 외의 중합체는, 용제에 대한 용해성이나 전기 특성을 개선하는 것 등을 목적으로 하여 사용할 수 있다. 그 외의 중합체로서는, 예를 들면, 폴리암산, 폴리암산 에스테르, 폴리아미드, 폴리오르가노실록산, 폴리에스테르, 복소환 함유 화합물 [A]에 유래하는 부분 구조를 갖지 않는 폴리아미드, 폴리엔아민, 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리벤조옥사졸, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, (스티렌-말레이미드)계 중합체, 폴리(메타)아크릴레이트 등을 주골격으로 하는 중합체를 들 수 있다. 또한, (메타)아크릴레이트는, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함하는 것을 의미한다. 액정 배향제의 조제에 있어서, 그 외의 중합체는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0148] 그 외의 중합체는, 폴리아미드 [P]와의 친화성이 양호하고, 또한 얻어지는 액정 소자의 액정 배향성 및 전기 특성을 높게 할 수 있는 점에서, 폴리암산, 폴리암산 에스테르, 폴리아미드, 폴리오르가노실록산 및 (스티렌-말레이미드)계 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다. 이들 중, 액정 배향제를 이용하여 형성된 유기막에 대하여 러빙 처리에 의해 액정 배향능을 부여하는 경우, 본 개시의 액정 배향제는, 그 외의 중합체로서, 폴리암산, 폴리암산 에스테르 및 폴리아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 당해 유기막에 대하여 광 배향 처리에 의해 액정 배향능을 부여하는 경우 또는 PSA 처리에 의해 액정 소자를 얻는 경우, 본 개시의 액정 배향제는, 그 외의 중합체로서, 폴리오르가노실록산 및 (스티렌-말레이미드)계 중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 보다 바람직하다. (스티렌-말레이미드)계 중합체는, 바람직하게는 (스티렌-페닐말레이미드)계 중합체이다.
- [0149] 액정 배향제 중에 그 외의 중합체를 함유시키는 경우, 그 외의 중합체의 배합 비율은, 액정 배향제 중에 함유되는 폴리아미드 [P]의 합계량 100질량부에 대하여, 10~1000질량부로 하는 것이 바람직하고, 30~500질량부로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0150] 액정 배향제의 중합체 성분의 바람직한 태양으로서, 이하의 (I)~(IV)를 들 수 있다.
- [0151] (I) 중합체 성분이, 폴리아미드 [P]와, 폴리암산, 폴리암산 에스테르 및 폴리아미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 태양.
- [0152] (II) 중합체 성분이, 폴리아미드 [P]와, 폴리오르가노실록산으로 이루어지는 태양.
- [0153] (III) 중합체 성분이, 폴리아미드 [P]와, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체로 이루어지는 태양.
- [0154] (IV) 중합체 성분이 폴리아미드 [P]로 이루어지는 태양.
- [0155] 이들 중, 도포성, 액정 배향성 및 전기 특성의 밸런스가 보다 우수한 액정 소자를 얻을 수 있는 점에서 (I)이 특히 바람직하다.
- [0156] (가교성기 함유 화합물)
- [0157] 본 개시의 액정 배향제는, 사이클로카보네이트기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 블록 이소시아네이트기, 옥세타닐기, 트리알콕시실릴기 및, 중합성 불포화 결합기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 가교성기를 갖는 화합물(이하, 「가교성기 함유 화합물」이라고도 함)을 함유하고 있어도 좋다. 가교성기 함유 화합물을 포함함으로써, 액정 배향막의 기관과의 접착성, 액정 소자의 전기 특성 및 신뢰성을 향상시킬 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0158] 가교성기 함유 화합물이 중합성 불포화 결합기를 갖는 경우에 있어서, 당해 중합성 불포화 결합기로서는, (메타)아크릴로일기, 에틸렌성 탄소-탄소 이중 결합, 비닐페닐기, 비닐옥시기($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$), 비닐리덴기, 말레이미드기 등을 들 수 있고, 빛 또는 열에 의한 반응성이 높은 점에서, 사이클로카보네이트기, 에폭시기 또는 (메타)아크릴로일기가 바람직하다. 가교성기 함유 화합물의 분자량은, 보존 안정성의 점에서, 바람직하게는 3,000 이하, 보다 바람직하게는 2,000 이하이다.

- [0159] 가교성기 함유 화합물의 구체예로서는, 사이클로카보네이트기 함유 화합물로서, 예를 들면 하기 식 (11-1)로 나타나는 화합물, 하기 식 (11-2)로 나타나는 화합물 등을;
- [0160] 에폭시기를 갖는 화합물로서, 예를 들면 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리글리시딜이소시아누레이트, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜- α -자일릴렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)사이클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N-디글리시딜-벤질아민, N,N-디글리시딜-아미노메틸사이클로헥산, N,N-디글리시딜-사이클로헥실아민 등을;
- [0161] 트리알콕시실릴기를 갖는 화합물로서, 예를 들면 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 하기 식 (11-3)으로 나타나는 화합물, 하기 식 (11-4)로 나타나는 화합물 등을;
- [0162] 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서, 예를 들면 하기 식 (11-5)로 나타나는 화합물, 하기 식 (11-6)으로 나타나는 화합물 등을;
- [0163] (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물로서, 예를 들면 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 하기 식 (11-7)로 나타나는 화합물, 하기 식 (11-8)로 나타나는 화합물 등을;
- [0164] 옥세타닐기를 갖는 화합물로서, 예를 들면 하기 식 (11-9)로 나타나는 화합물, 하기 식 (11-10)으로 나타나는 화합물 등을, 각각 들 수 있다. 그 외에, 에폭시기 함유 화합물의 예로서는, 국제공개 제2009/096598호 기재의 에폭시기 함유 폴리오르가노실록산을 이용할 수 있다.



[0165]

[0166] 가교성기 함유 화합물을 액정 배향제에 배합하는 경우, 그의 배합 비율은, 액정 배향제 중에 포함되는 중합체의 합계 100질량부에 대하여, 40질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.1~30질량부로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 가교성기 함유 화합물은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

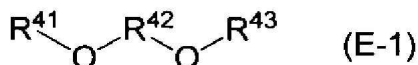
[0167]

(용제)

[0168]

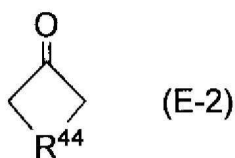
본 개시의 액정 배향제는, 중합체 성분 및, 필요에 따라서 임의로 배합되는 성분이, 바람직하게는 유기 용매에 용해된 용액상의 조성물로서 조제된다. 당해 유기 용매로서는, 예를 들면 비프로톤성 극성 용매, 페놀계 용매, 알코올, 케톤, 에스테르, 에테르, 할로젠화 탄화수소, 탄화수소 등을 들 수 있다. 용제 성분은, 이들의 1종이라도 좋고, 2종 이상의 혼합 용매라도 좋다.

[0169] 본 개시의 액정 배향제의 용제 성분으로서는, 하기 식 (E-1)~식 (E-5)의 각각으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 또한 1기압에서의 비점이 180℃ 이하인 용제(이하, 「특정 용제」라고도 함)를 사용해도 좋다. 용제 성분의 적어도 일부로서 특정 용제를 이용함으로써, 막 형성시의 가열을 저온(예를 들면 200℃ 이하)에서 행한 경우에도 액정 배향성 및 전기 특성이 우수한 액정 소자를 얻을 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 폴리아미드 [P]는, 용제에 대한 용해성이 우수하고, 따라서 용제 성분으로서 특정 용제와 같은 저비점 용제를 이용한 경우에도, 기관에 대한 도포성(막두께 불균일이나 핀 홀의 억제, 도포 영역의 단부의 직선성이나 평탄성의 확보)이 우수하고, 또한 액정 배향성 및 전기 특성의 어느 것이나 양호한 액정 소자를 얻을 수 있는 점에서 적합하다.



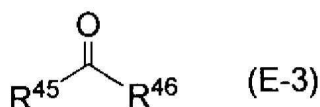
[0170]

[0171] (식 (E-1) 중, R^{41} 은, 탄소수 1~4의 알킬기 또는 $\text{R}^{40}-\text{CO}-$ (단, R^{40} 은 탄소수 1~3의 알킬기)이고, R^{42} 는, 탄소수 1~4의 알칸디일기 또는 $-(\text{R}^{47}-\text{O})_r-\text{R}^{48}-$ (단, R^{47} 및 R^{48} 은, 각각 독립적으로 탄소수 2 또는 3의 알칸디일기이고, r 은 1~4의 정수이다.)이고, R^{43} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1~4의 알킬기이다.)



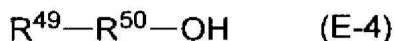
[0172]

[0173] (식 (E-2) 중, R^{44} 는, 탄소수 1~4의 알칸디일기이다.)



[0174]

[0175] (식 (E-3) 중, R^{45} 및 R^{46} 은, 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기이다.)



[0176]

[0177] (식 (E-4) 중, R^{49} 는, 수소 원자 또는 수산기이고, R^{50} 은, R^{49} 가 수소 원자인 경우, 탄소수 1~9의 2가의 탄화수소기, 또는 탄소수 3~9의 쇠상 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 $-\text{CO}-$ 를 갖는 2가의 기이고, R^{49} 가 수산기인 경우, 탄소수 1~9의 2가의 탄화수소기, 또는 탄소수 2~9의 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 산소 원자를 갖는 2가의 기이다.)



[0178]

[0179] (식 (E-5) 중, R^{51} 은, 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기, 탄소수 1~6의 탄화수소기가 갖는 수소 원자가 수산기로 치환된 1가의 기, 또는 탄소수 2~6의 탄화수소기의 탄소-탄소 결합 간에 $-\text{CO}-$ 를 갖는 1가의 기이고, R^{52} 는, 탄소수 1~6의 1가의 탄화수소기이다.)

[0180]

특정 용제의 구체예로서는, 상기 식 (E-1)로 나타나는 화합물로서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 3-메톡시-1-부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜- n -부틸에테르(부틸셀로솔브), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 다가 알코올의 부분 에테르: 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌

글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 다가 알코올의 부분 에스테르 등을;

- [0181] 상기 식 (E-2)로 나타나는 화합물로서, 사이클로부탄온, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온을;
- [0182] 상기 식 (E-3)으로 나타나는 화합물로서, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸-i-부틸케톤, 메틸-n-펜틸케톤, 에틸-n-부틸케톤, 메틸-n-헥실케톤, 디-i-부틸케톤 등을;
- [0183] 상기 식 (E-4)로 나타나는 화합물로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 사이클로헥산올, 메틸사이클로헥산올, 디아세톤알코올 등을;
- [0184] 상기 식 (E-5)로 나타나는 화합물로서, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 t-부틸, 아세트산 3-메톡시부틸, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 이소아밀, 락트산 메틸, 락트산 에틸 등을, 각각 들 수 있다. 또한, 특정 용제로서는, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0185] 액정 배향제의 용제 성분은, 특정 용제만으로 이루어지는 것이라도 좋지만, 특정 용제 이외의 그 외의 용제와 특정 용제와의 혼합 용매라도 좋다. 그 외의 용제로서는, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 1,2-디메틸-2-이미다졸리디논, γ -부티로락톤, γ -부티로락탐, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 고극성 용제; 외에,
- [0186] 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온, 락트산 부틸, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 이소아밀이소부틸레이트, 디이소펜틸에테르, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 사이클로헥산, 옥탄올, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다. 이들은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 그 외의 용제 중, 고극성 용제는, 용해성 및 레벨링성의 한층 더 향상을 목적으로 하여 사용할 수 있다. 또한, 아마이드 구조를 포함하지 않는 탄화수소계의 용제는, 플라스틱 기재로의 적용이나 저온 소성을 가능하게 하는 목적으로 사용할 수 있다.
- [0187] 액정 배향제 중에 포함되는 용제 성분에 대해, 특정 용제의 함유 비율은, 액정 배향제 중에 포함되는 용제의 전체량에 대하여, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 본 개시의 액정 배향제는, 액정 배향제 중의 용제 성분을 특정 용제만으로 한 경우에도, 액정 배향성 및 전기 특성이 우수한 액정 소자가 얻어지는 점에서 적합하다.
- [0188] 본 개시의 액정 배향제는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 실질적으로 포함하고 있지 않은 경우에도, 액정 배향성 및 전기 특성이 우수한 액정 소자가 얻어지는 점에서 적합하다. 또한, 본 명세서에 있어서 「NMP를 실질적으로 포함하고 있지 않다」란, NMP의 함유 비율이, 액정 배향제에 포함되는 용제의 전체량에 대하여, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.
- [0189] 액정 배향제에 있어서의 고형분 농도(액정 배향제의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에 차지하는 비율)는, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절히 선택되지만, 바람직하게는 1~10질량%의 범위이다. 고형분 농도가 1질량% 미만인 경우에는, 도막의 막두께가 과소로 되어 양호한 액정 배향막이 얻어지기 어려워진다. 한편, 고형분 농도가 10질량%를 초과하는 경우에는, 도막의 막두께가 과대로 되어 양호한 액정 배향막이 얻어지기 어렵고, 또한, 액정 배향제의 점성이 증대하여 도포성이 저하하는 경향이 있다.
- [0190] <액정 배향막 및 액정 소자>
- [0191] 본 개시의 액정 배향막은, 상기와 같이 조제된 액정 배향제에 의해 형성된다. 또한, 본 개시의 액정 소자는, 상기에서 설명한 액정 배향제를 이용하여 형성된 액정 배향막을 구비한다. 액정 소자에 있어서의 액정의 동작 모드는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 TN형, STN형, VA형(VA-MVA형, VA-PVA형 등을 포함함), IPS(In-Plane Switching)형, FFS(Fringe Field Switching)형, OCB(Optically Compensated Bend)형, PSA(Polymer Sustained Alignment)형 등 여러 가지의 모드에 적용할 수 있다. 액정 소자는, 예를 들면 이하의 공정 1~공정 3을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 공정 1은, 소망하는 동작 모드에 따라 사용 기관이 상이하다. 공정 2 및 공정 3은 각 동작 모드 공통이다.
- [0192] <공정 1: 도막의 형성>
- [0193] 먼저 기관 상에 액정 배향제를 도포하고, 바람직하게는 도포면을 가열함으로써 기관 상에 도막을 형성한다. 기

판으로서, 예를 들면 플로트 유리, 소다 유리 등의 유리; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 폴리(지환식 올레핀) 등의 플라스틱으로 이루어지는 투명 기판을 이용할 수 있다. 기판의 일면에 형성되는 투명 도전막으로서, 산화 주석(SnO_2)으로 이루어지는 NESA막(미국 PPG사 등록상표), 산화 인듐-산화 주석($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)으로 이루어지는 ITO막 등을 이용할 수 있다. TN형, STN형 또는 VA형의 액정 소자를 제조하는 경우에는, 패터닝된 투명 도전막이 형성되어 있는 기판 2매를 이용한다. 한편, IPS형 또는 FFS형의 액정 소자를 제조하는 경우에는, 빗살형으로 패터닝된 전극이 형성되어 있는 기판과, 전극이 형성되어 있지 않은 대향 기판을 이용한다. 기판으로의 액정 배향제의 도포는, 전극 형성면 상에, 바람직하게는 오프셋 인쇄법, 플렉소 인쇄법, 스핀 코팅법, 롤 코터법 또는 잉크젯 인쇄법에 의해 행한다.

[0194] 액정 배향제를 도포한 후, 도포한 액정 배향제의 액흐름 방지 등의 목적으로, 바람직하게는 예비 가열(프리베이킹)이 실시된다. 프리베이킹 온도는, 바람직하게는 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 이고, 프리베이킹 시간은, 바람직하게는 0.25~10분이다. 그 후, 용제를 완전히 제거하고, 필요에 따라서, 중합체 성분 중의 암산 구조를 열 이미드화하는 것을 목적으로 하여 소성(포스트베이킹) 공정이 실시된다. 이 때의 소성 온도(포스트베이킹 온도)는, 바람직하게는 $80\sim 250^\circ\text{C}$ 이고, 보다 바람직하게는 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 이다. 포스트베이킹 시간은, 바람직하게는 5~200분이다. 특히, 폴리아미드 [P]는 특정 용제에 대한 용해성이 양호하고, 포스트베이킹 온도를 예를 들면 200°C 이하, 바람직하게는 180°C 이하, 보다 바람직하게는 160°C 이하로 한 경우에도, 액정 배향성 및 전기 특성이 우수한 액정 소자를 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 형성되는 막의 막두께는, 바람직하게는 $0.001\sim 1\mu\text{m}$ 이다.

[0195] <공정 2: 배향 처리>

[0196] TN형, STN형, IPS형 또는 FFS형의 액정 소자를 제조하는 경우, 상기 공정 1에서 형성한 도막에 액정 배향능을 부여하는 처리(배향 처리)를 실시한다. 이에 따라, 액정 분자의 배향능이 도막에 부여되어 액정 배향막으로 된다. 배향 처리로서는, 기판 상에 형성한 도막을 예를 들면 나일론, 레이온, 코튼 등의 섬유로 이루어지는 천을 감은 롤로 일정 방향으로 문지르는 러빙 처리나, 기판 상에 형성한 도막에 광 조사를 행하여 도막에 액정 배향능을 부여하는 광 배향 처리 등을 이용할 수 있다. 한편, 수직 배향(VA)형의 액정 소자를 제조하는 경우에는, 상기 공정 1에서 형성한 도막을 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수 있지만, 액정 배향능을 더욱 높이기 위해, 당해 도막에 대하여 배향 처리를 실시해도 좋다. 수직 배향형의 액정 소자에 적합한 액정 배향막은, PSA형의 액정 소자에도 적합하게 이용할 수 있다.

[0197] 광 배향을 위한 광 조사는, 포스트베이킹 공정 후의 도막에 대하여 조사하는 방법, 프리베이킹 공정 후이며 포스트베이킹 공정 전의 도막에 대하여 조사하는 방법, 프리베이킹 공정 및 포스트베이킹 공정의 적어도 어느 것에 있어서 도막의 가열 중에 도막에 대하여 조사하는 방법, 등에 의해 행할 수 있다. 도막에 조사하는 방사선으로서, 예를 들면 $150\sim 800\text{nm}$ 의 파장의 빛을 포함하는 자외선 및 가시광선을 이용할 수 있다. 바람직하게는, $200\sim 400\text{nm}$ 의 파장의 빛을 포함하는 자외선이다. 방사선이 편광인 경우, 직선 편광이라도 부분 편광이라도 좋다. 이용하는 방사선이 직선 편광 또는 부분 편광인 경우에는, 조사는 기판면에 수직의 방향으로부터 행해도 좋고, 경사 방향으로부터 행해도 좋고, 또는 이들을 조합하여 행해도 좋다. 비편광의 방사선인 경우의 조사 방향은 경사 방향으로 한다.

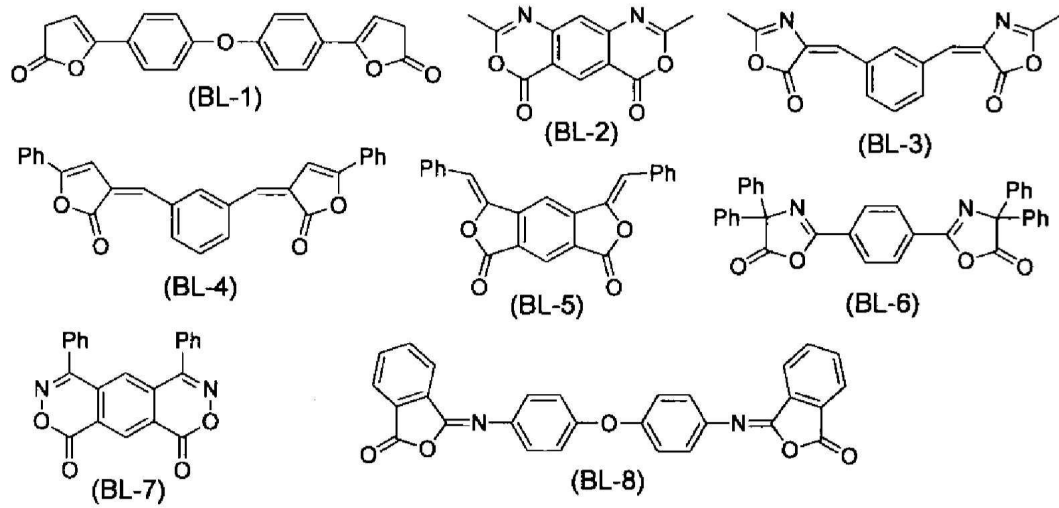
[0198] 사용하는 광원으로서, 예를 들면 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 증수소 램프, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 제논 램프, 엑시머 레이저 등을 들 수 있다. 방사선의 조사량은, 바람직하게는 $400\sim 50,000\text{J}/\text{m}^2$ 이고, 보다 바람직하게는 $1,000\sim 20,000\text{J}/\text{m}^2$ 이다. 배향능 부여를 위한 광 조사 후에 있어서, 기판 표면을 예를 들면 물, 유기 용매(예를 들면, 메탄올, 이소프로필알코올, 1-메톡시-2-프로판올아세테이트 등) 또는 이들의 혼합물을 이용하여 세정하는 처리나, 기판을 가열하는 처리를 행해도 좋다.

[0199] <공정 3: 액정 셀의 구축>

[0200] 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2매 준비하고, 대향 배치한 2매의 기판 간에 액정을 배치함으로써 액정 셀을 제조한다. 액정 셀을 제조하기 위해서는, 예를 들면, 액정 배향막이 대향하도록 간극을 개재하여 2매의 기판을 대향 배치하고, 2매의 기판의 주변부를 시일제를 이용하여 접합하고, 기판 표면과 시일제로 둘러싸인 셀 겹 내에 액정을 주입 충전하여 주입공을 봉지하는 방법, ODF 방식에 의한 방법 등을 들 수 있다. 시일제로서는, 예를 들면 경화제 및 스페이서로서의 산화 알루미늄류를 함유하는 에폭시 수지 등을 이용할 수 있다. 액정으로서, 네마틱 액정 및 스멕틱 액정을 들 수 있고, 그 중에서도 네마틱 액정이 바람직하다. PSA 모드에서는, 액정 셀의 구축 후에, 한 쌍의 기판이 갖는 도전막 간에 전압을 인가한 상태에서 액정 셀에 광 조사하는 처리를 행한다.

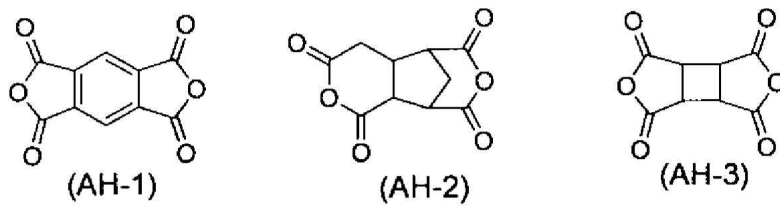
- [0201] PSA형의 액정 소자를 제조하는 경우에는, 액정과 함께 광 중합성 화합물을 주입 또는 적하하는 점 이외는 상기와 마찬가지로 하여 액정 셀을 구축한다. 그 후, 한 쌍의 기판이 갖는 도전막 간에 전압을 인가한 상태에서 액정 셀에 광 조사한다. 여기에서 인가하는 전압은, 예를 들면 5~50V의 직류 또는 교류로 할 수 있다. 또한, 조사하는 빛으로서, 예를 들면 150~800nm의 파장의 빛을 포함하는 자외선 및 가시광선을 이용할 수 있지만, 300~400nm의 파장의 빛을 포함하는 자외선이 바람직하다. 조사광의 광원으로서, 예를 들면 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 중수소 램프, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 제논 램프, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다. 빛의 조사량으로서, 바람직하게는 1,000~200,000J/m²이고, 보다 바람직하게는 1,000~100,000J/m²이다.
- [0202] 계속하여, 필요에 따라서 액정 셀의 외측 표면에 편광판을 접합하고, 액정 소자로 한다. 편광판으로서, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 「H막」이라고 칭해지는 편광 필름을 아세트산 셀룰로오스 보호막으로 사이에 끼운 편광판 또는 H막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.
- [0203] 액정 소자의 제조 프로세스에서는, 기계 트러블이나 택트 조정 등에 의해, 기판 상에 액정 배향막을 형성한 후에 기판이 그대로 방치되는(두어지는) 경우가 있다. 그 때, 공기 중의 수분이 액정 배향막에 흡착 또는 흡수되는 경우가 있어, 구축된 액정 소자에 있어서 전기 특성이 저하하여, 표시 불균일 등을 초래하는 경우가 있다. 이 점, 상기 액정 배향제를 이용하여 얻어지는 액정 배향막은, 액정 배향막이 형성된 상태인 채로 기판이 방치된 경우에도, 전기 특성이 양호한(방치 내성이 양호한) 액정 소자를 얻을 수 있는 점에서 우수하다.
- [0204] 본 개시의 액정 소자는 여러 가지의 용도에 유효하게 적용할 수 있고, 예를 들면, 시계, 휴대형 게임, 워드프로세서, 노트북 컴퓨터, 카 내비게이션 시스템, 캠코더, PDA, 디지털 카메라, 휴대 전화, 스마트폰, 각종 모니터, 액정 TV, 인포메이션 디스플레이 등의 각종 표시 장치나, 조광 필름, 위상차 필름 등에 적용할 수 있다. 또한, 본 개시의 액정 소자는, 컬러 필터층의 착색제로서 염료를 이용한 액정 소자에도 적합하게 이용된다. 여기에서 염료로서는, 액정 소자에 사용될 수 있는 공지의 염료를 이용할 수 있다.
- [0205] 실시예
- [0206] 이하, 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 개시의 내용은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0207] 이하의 예에 있어서, 중합체의 중량 평균 분자량 (Mw), 수 평균 분자량 (Mn) 및 분자량 분포 (Mw/Mn)는 이하의 방법에 의해 측정했다.
- [0208] <중량 평균 분자량, 수 평균 분자량 및 분자량 분포>
- [0209] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해, 하기 조건으로 Mw 및 Mn을 측정했다. 또한, 분자량 분포 (Mw/Mn)은, 얻어진 Mw 및 Mn에서 산출했다.
- [0210] GPC 칼럼: 토소(주) 제조, TSKgelGRCXL II
- [0211] 이동상(相): 리튬브로마이드 및 인산 함유의 N,N-디메틸포름아미드 용액
- [0212] 칼럼 온도: 40℃
- [0213] 유속: 1.0mL/분
- [0214] 압력: 68kgf/cm²
- [0215] 하기의 예에서 사용한 화합물의 약칭을 이하에 나타낸다. 또한, 이하에서는 편의상, 「식 (X)로 나타나는 화합물」을 간단히 「화합물 (X)」로 나타내는 경우가 있다.

[0216] (복소환 함유 화합물 [A])



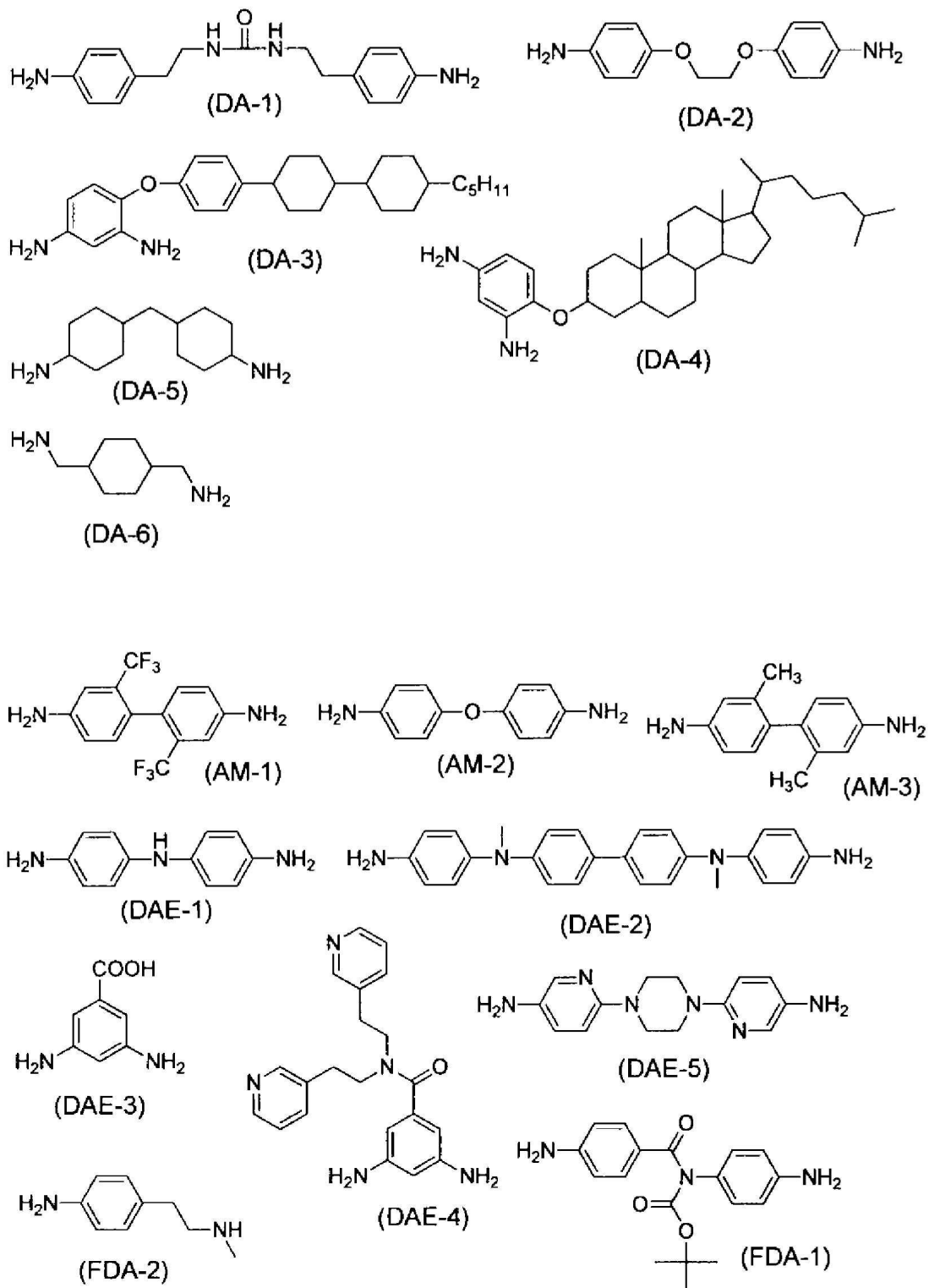
[0217]

[0218] (테트라카본산 2부수물)



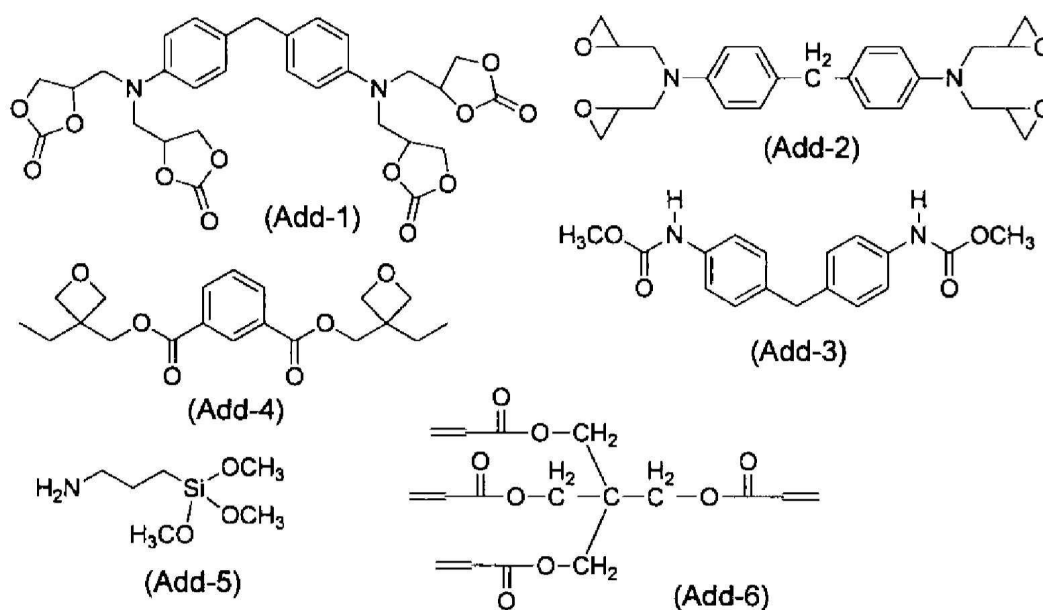
[0219]

[0220] (디아민 화합물)



[0221]

[0222] (가교제)



[0223]

[0224] <복소환 함유 화합물 [A]의 합성>

[0225] [합성예 1-1~1-8]

[0226] 화합물 (BL-1)~(BL-8)을 하기 문헌에 기재된 방법에 따라서 각각 합성했다.

[0227] · 화합물 (BL-1): Endo-enol ester; M. Ueda, M. Yabuuchi, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 323(1977)

[0228] · 화합물 (BL-2): Endo-acyl imidate; M. Ueda, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 1163(1979)

[0229] · 화합물 (BL-3): Endo-acyl imidate; M. Ueda, K. Kino, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 659(1975)

[0230] · 화합물 (BL-4): Endo-enol ester; M. Ueda, T. Takahashi, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2641(1977)

[0231] · 화합물 (BL-5): Exo-enol ester; M. Ueda, T. Takahashi, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 591(1976)

[0232] · 화합물 (BL-6): Endo-acyl imidate; M. Ueda, K. Kino, K. Yamaki, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 155(1978)

[0233] · 화합물 (BL-7): Oxime ester; M. Ueda, H. Hazome, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 1127(1976)

[0234] · 화합물 (BL-8): Exo-acyl imidate; M. Ueda, S.Kanno, Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym.

[0235] <폴리아미드 [P]의 합성>

[0236] [합성예 2-1]

[0237] 질소하, 100mL 2구 플라스크에, 화합물 (BL-1) 3.34g(10mmol), 피로멜리트산 2무수물 2.18(10mmol)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 60g에 용해하고, 디아민 화합물로서 화합물 (DA-1) 1.19g(2mmol) 및, 화합물 (DA-2) 4.39g(18mmol)을 더하여, 60℃에서 4시간 반응을 행했다. 얻어진 폴리아미드(이것을 중합체 (P-1)로 함)를 NMP에서 10질량%로 되도록 조제했다. 이 용액의 점도를 측정한 결과 1030mPa·s였다.

[0238] [합성예 2-2~2-13, 2-20, 2-21]

[0239] 사용하는 모노머의 종류 및 양을 하기 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 합성예 2-1과 마찬가지로의 조작

을 행하여, 폴리아미드(각각 중합체 (P-2)~(P-15)로 함)를 함유하는 용액을 얻었다. 또한, 중합시에 있어서, 모노머의 용해성이 부족한 경우는, NMP 또는 m-크레졸에 의해 희석하고, 중합 속도가 느린 경우는 오일 배스에 서 60℃ 이상으로 가열함으로써 목적의 중합체를 합성했다.

[0240] <폴리아민산의 합성>

[0241] [합성예 2-14~2-19]

[0242] 사용하는 모노머의 종류 및 양을 하기 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 합성예 2-1과 마찬가지로 조작을 행하여, 폴리아민산(각각 중합체 (C-1)~(C-6)으로 함)을 함유하는 용액을 얻었다.

[0243] 또한, 합성예 2-1~2-21에서는, 복소환 함유 화합물 및 테트라카본산 2무수물을 「단량체군 A」, 디아민 화합물을 「단량체군 B」로 하고, 단량체군 A로서 2종류 이상의 모노머를 이용하는 경우에는, 단량체군 A의 모노머의 합계가 20mmol이 되도록 이용하고, 단량체군 B로서 2종류 이상의 디아민 화합물을 이용하는 경우에는, 디아민 화합물의 합계가 20mmol이 되도록 이용했다. 또한 표 1에는, 단량체군 A에 있어서의 복소환 함유 화합물 및 테트라카본산 2무수물의 몰비를 나타내고, 단량체군 B에 있어서의 디아민 화합물의 몰비를 나타냈다.

표 1

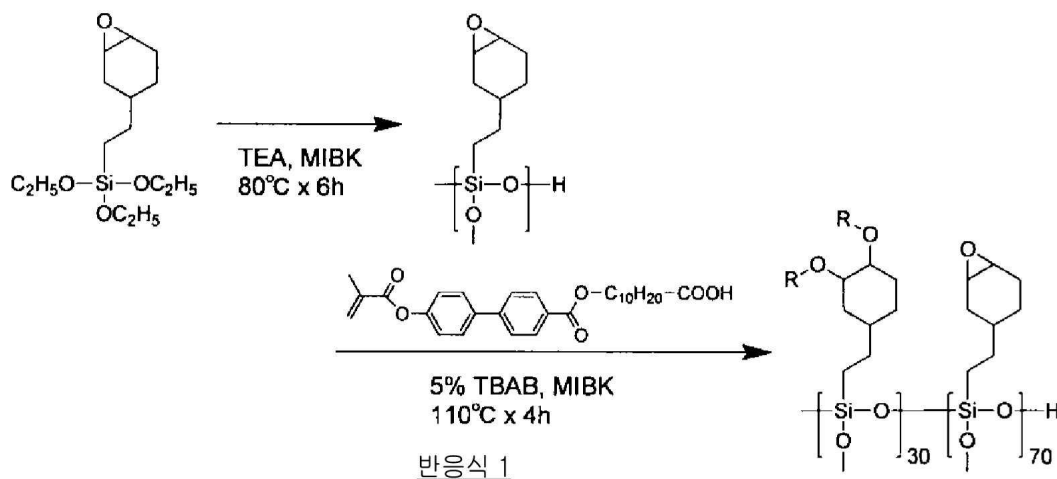
	명칭	복소환 함유 화합물							테트라카본산 2무수물			디아민 화합물															
		BL-1	BL-2	BL-3	BL-4	BL-5	BL-6	BL-7	AH-1	AH-2	AH-3	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	DAE-1	DAE-2	DAE-3	DAE-4	DAE-5	FDA-1	FDA-2	AM-1	AM-2	AM-3	DA-5	DA-6
합성예 2-1	P-1	50	-	-	-	-	-	-	50	-	-	10	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
합성예 2-2	P-2	50	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
합성예 2-3	P-3	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
합성예 2-4	P-4	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
합성예 2-5	P-5	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-
합성예 2-6	P-6	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	10	70	-	-	-	-
합성예 2-7	P-7	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10	-	-	70	-	-	-	-
합성예 2-8	P-8	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10	-	-	80	-	-	-	-
합성예 2-9	P-9	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
합성예 2-10	P-10	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
합성예 2-11	P-11	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
합성예 2-12	P-12	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
합성예 2-13	P-13	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
합성예 2-14	C-1	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	10	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
합성예 2-15	C-2	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
합성예 2-16	C-3	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
합성예 2-17	C-4	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	80	-	-	-	-
합성예 2-18	C-5	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	10	70	-	-	-	-
합성예 2-19	C-6	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
합성예 2-20	P-14	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	40	-	40	-	-
합성예 2-21	P-15	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	40	-	-	40	-

[0245] 표 1에 있어서, 액정 배향제의 고형분 농도는 어느 예나 동일(4.0질량%)하게 했다. 「-」은, 해당하는 란의 화합물을 사용하지 않은 것을 의미한다.

[0246] <폴리오르가노실록산의 합성>

[0247] [합성예 3-1]

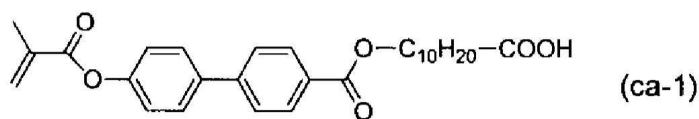
[0248] 하기 반응식 1에 따라서 중합체 (C-7)을 합성했다.



[0249]

[0250] 1000ml 3구 플라스크에 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 90.0g, 메틸이소부틸케톤 500g 및 트리 에틸아민 10.0g을 넣고, 실온에서 혼합했다. 이어서, 탈이온수 100g을 적하 깔때기로부터 30분에 걸쳐 적하한 후, 환류하에서 혼합하면서, 80℃에서 6시간 반응을 행했다. 반응 종료 후, 유기층을 취출하여, 이것을 0.2질량% 질산 암모늄 수용액에 의해 세정 후의 물이 중성이 될 때까지 세정한 후, 감압하에서 용매 및 물을 증류 제거했다. 메틸이소부틸케톤을 적당량 첨가하여, 에폭시기를 갖는 폴리오르가노실록산 (E-1)의 50질량% 용액을 얻었다.

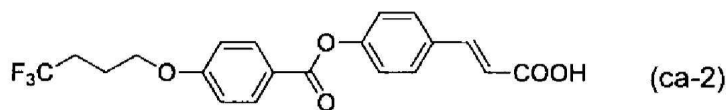
[0251] 500ml 3구 플라스크에, 하기에 나타내는 측쇄 카본산 (ca-1) 26.69g(0.3mol 당량), 테트라부틸암모늄브로마이드 2.00g, 폴리오르가노실록산 (E-1) 함유 용액 80g 및, 메틸이소부틸케톤 239g을 더하여, 110℃에서 4시간 교반했다. 실온까지 냉각한 후, 증류수로 분액 세정 조작을 10회 반복했다. 그 후, 유기층을 회수하여, 로터리 이베 포레이터에 의해 농축과 NMP 희석을 2회 반복하여, 중합체 (C-7) 중간체의 15질량% NMP 용액을 얻었다. 이 중간체 용액 50g에, 트리멜리트산 무수물 0.45g(0.1mol 당량)을 더한 후, NMP를 이용하여 고형분 농도가 10질량% 가 되도록 조제한 후, 실온에서 4시간 교반함으로써, 중합체 (C-7)의 NMP 용액을 얻었다.



[0252]

[0253] [합성예 3-2]

[0254] 합성예 3-1에 있어서, 측쇄 카본산 (ca-1)의 대신에, 하기에 나타내는 측쇄 카본산 (ca-2)를 이용한 이외는 합성예 3-1과 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 중합체 (C-8)을 함유하는 NMP 용액을 얻었다.

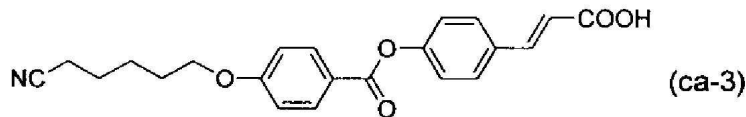


[0255]

[0256] [합성예 3-3]

[0257] 합성예 3-1에 있어서, 측쇄 카본산 (ca-1)의 대신에, 하기에 나타내는 측쇄 카본산 (ca-3)을 이용한 이외는 합

성에 3-1과 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 중합체 (C-9)를 함유하는 NMP 용액을 얻었다.

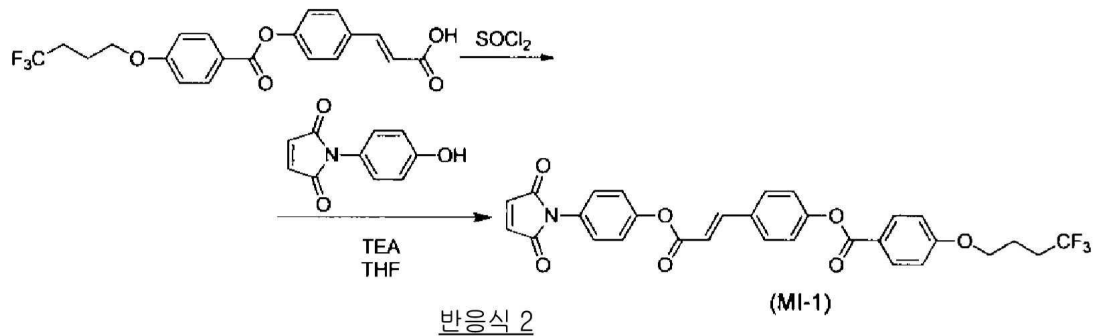


<스티렌-말레이미드 공중합체의 합성>

[합성예 3-4]

1. 화합물 (MI-1)의 합성

하기 반응식 2에 따라서 화합물 (MI-1)을 합성했다.



교반자를 넣은 100mL 가지형 플라스크에 (E)-3-(4-((4-(4,4,4-트리플루오로부톡시)벤조일)옥시)페닐)아크릴산 11.8g, 염화 티오닐 20g, N,N-디메틸포름아미드 0.01g을 더하여, 80℃에서 1시간 교반했다. 그 후, 과잉의 염화 티오닐을 다이어프램 펌프로 제거하고, 테트라하이드로푸란을 100g 더하여, 용액 A로 했다. 새롭게, 교반자를 넣은 500mL 3구 플라스크에 4-하이드록시페닐말레이미드를 5.67g, 테트라하이드로푸란 200g, 트리에틸아민 12.1g을 더하여, 병용했다. 여기에 용액 A를 적하하여, 실온에서 3시간 교반했다. 반응액을 물 800mL에서 재 침전하여, 얻어진 백색 고체를 진공 건조함으로써 화합물 (MI-1)을 13.3g 얻었다.

2. 중합체의 합성

질소하, 100mL 2구 플라스크에, 중합 모노머로서, 상기에서 얻어진 화합물 (MI-1) 5.00g(8.6mmol), 4-비닐벤조산 0.64g(4.3mmol), 4-(2,5-디옥소-3-피롤린-1-일)벤조산 2.82g(13.0mmol) 및, 4-(글리시딜옥시메틸)스티렌 3.29g(17.2mmol), 라디칼 중합 개시제로서 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 0.31g(1.3mmol), 연쇄 이동제로서 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐 0.52g(2.2mmol), 그리고 용매로서 테트라하이드로푸란 25ml를 더하여, 70℃에서 5시간 중합했다. n-헥산에 재침전한 후, 침전물을 여과하여, 실온에서 8시간 진공 건조함으로써 목적의 중합체 (C-10)을 얻었다. GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량 Mw는 30000, 분자량 분포 Mw/Mn은 2였다.

<러빙 수평형 액정 표시 소자의 제조 및 평가>

[실시예 1]

1. 액정 배향제 (AL-1)의 조제

상기 합성예 2-1에서 얻은 중합체 (P-1) 100질량부를 포함하는 용액에, 중합체 (C-4) 200질량부, 그리고 용제로서 NMP 및 부틸셀로솔브(BC)를 더하여, 용매 조성이 NMP/BC=50/50(질량비), 고형분 농도가 4.0질량%의 용액으로 했다. 이 용액을 공경 1μm의 필터로 여과함으로써 액정 배향제 (AL-1)을 조제했다.

2. 도포성(막두께 불균일·핀 홀, 엷지 형상 및 막두께 균일성)의 평가

상기에서 조제한 액정 배향제 (AL-1)을, 유리 기판 상에 스피너를 이용하여 도포하고, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행한 후, 고 내를 질소 치환한 230℃의 오븐에서 30분간 가열(포스트베이킹)함으로써, 평균 막두께 0.1μm의 도막을 형성했다. 이 도막을 배율 100배 및 10배의 현미경으로 관찰하여 막두께 불균일 및 핀 홀의 유무를 조사했다. 평가는, 100배의 현미경으로 관찰해도 막두께 불균일 및 핀 홀의 양쪽 모두 관찰되지

않은 경우에 「양호(A)」, 100배의 현미경에서는 막두께 불균일 및 핀 홀의 적어도 어느 것이 관찰되었지만, 10배의 현미경에서는 막두께 불균일 및 핀 홀의 양쪽 모두 관찰되지 않은 경우에 「가능(B)」, 10배의 현미경에서 막두께 불균일 및 핀 홀의 적어도 어느 것이 명확하게 관찰된 경우에 「불량(C)」로 했다. 이 실시예에서는, 100배의 현미경에서도 막두께 불균일 및 핀 홀의 양쪽 모두 관찰되지 않아, 도포성은 「양호(A)」의 평가였다.

[0273] 추가로 상세한 도포성의 평가로서, 엣지 부분(형성된 도막의 외연(外緣) 부분)에서의 도포성의 평가를 실시했다. 상기에서 조제한 액정 배향제 (AL-1)을, 액정 배향막 도포용 인쇄기를 이용하여, ITO막으로 이루어지는 투명 전극 부착 유리 기판의 위에 투명 전극면에 도포하고, 상기의 요령으로 건조시켰다. 엣지 부분의 형상 및 평탄성을 관찰하여, 직선성이 높고 또한 평탄면인 경우에 「양호(A)」, 직선성은 높지만 요철이 있는 경우에 「가능(B)」, 요철이 있고, 또한 엣지로부터의 액 리턴이 있는(직선성이 낮은) 경우에 「불량(C)」로 했다. 그 결과, 이 실시예에서는 「양호(A)」로 판단되었다.

[0274] 또한 추가로, 측정식 막두께계를 이용하여, 도막의 면 내의 4점에 있어서 막두께를 측정하고, 측정값의 편차(평균 막두께 δ (실시예 1은 $\delta = 0.1\mu\text{m}$)와의 차)에 의해 막두께 균일성을 평가했다. 평가는, 4점의 측정값이 평균 막두께 δ 에 대하여 $\pm 25\text{\AA}$ 의 범위 내에 있고, 균일한 막두께가 얻어진 경우에 「양호(A)」, 평균 막두께 δ 에 대하여 $\pm 25\text{\AA}$ 의 범위로부터 벗어난 측정값이 있기는 하지만, 4점의 측정값 모두가 평균 막두께 δ 에 대하여 $\pm 50\text{\AA}$ 의 범위 내에 있는 경우에 「가능(B)」, 평균 막두께 δ 에 대하여 $\pm 50\text{\AA}$ 의 범위로부터 벗어난 측정값이 있고, 측정값의 편차가 큰 경우에 「불량(C)」로 했다. 그 결과, 이 실시예에서는, 「양호(A)」의 평가였다.

[0275] 3. 러빙 수평형 액정 표시 소자의 제조

[0276] ITO막으로 이루어지는 투명 전극 부착 유리 기판의 투명 전극면 상에, 상기에서 조제한 액정 배향제 (AL-1)을, 스핀너를 이용하여 도포하고, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행했다. 그 후, 고 내를 질소 치환한 오븐 중, 230℃에서 1시간 가열하여 막두께 0.1 μm 의 도막을 형성했다. 이 도막에 대하여, 레이온포를 감은 물을 갖는 러빙 머신에 의해, 물 회전수 400rpm, 스테이지 이동 속도 3cm/초, 모족(毛足) 압입 길이 0.1mm로 러빙 처리를 행했다. 그 후, 초순수 중에서 1분간 초음파 세정을 행하고, 이어서 100℃ 클린 오븐 중에서 10분간 건조함으로써, 액정 배향막을 갖는 기판을 얻었다. 이 일련의 조작을 반복함으로써, 액정 배향막을 갖는 기판을 한 쌍(2매) 작성했다.

[0277] 상기 기판 중 1매의 액정 배향막을 갖는 면의 외주에, 직경 3.5 μm 의 산화 알루미늄구를 넣은 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄에 의해 도포한 후, 각각의 액정 배향막면이 상대하도록 중합하고 압착하여, 접착제를 경화했다. 이어서, 액정 주입구에서, 한 쌍의 기판 간에 네마틱 액정(메르크사 제조, MLC-6221)을 충전한 후, 아크릴계 광 경화 접착제로 액정 주입구를 봉지하여, 기판의 외측의 양면에 편광판을 접합함으로써, 수평 배향형의 액정 표시 소자를 제조했다.

[0278] 4. 액정 배향성의 평가

[0279] 상기에서 제조한 러빙 수평형 액정 표시 소자에 대해, 5V의 전압을 ON·OFF(인가·해제)했을 때의 명암의 변화에 있어서의 이상 도메인의 유무를 광학 현미경에 의해 관찰하고, 이상 도메인이 없는 경우를 「A」, 일부에 이상 도메인이 있는 경우를 「B」, 전체적으로 이상 도메인이 있는 경우를 「C」로 하여 액정 배향성을 평가했다. 그 결과, 이 실시예에서는 액정 배향성은 「A」였다.

[0280] 5. 전압 보전율(VHR)의 평가

[0281] 상기에서 제조한 러빙 수평형 액정 표시 소자에 대해, 5V의 전압을 60마이크로초의 인가 시간, 167밀리초의 스캔으로 인가한 후, 인가 해제로부터 167밀리초 후의 전압 보전율을 측정했다. 측정 장치는 (주) 토요테크니커 제조 VHR-1을 사용했다. 이 때, 전압 보전율이 95% 이상인 경우에 「A」, 80% 이상 95% 미만인 경우에 「B」, 50% 이상 80% 미만인 경우에 「C」, 50% 미만인 경우에 「D」로 했다. 그 결과, 이 실시예에서는 전압 보전율은 「A」의 평가였다.

[0282] 6. 방치 내성의 평가

[0283] 상기의 「3. 러빙 수평형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 액정 배향막을 갖는 한 쌍의 기판을 2조(組)(합계 4매) 작성했다.

[0284] 스테인리스제 배트(약 20cm×약 30cm) 중에, 상기에서 작성한 기판 중 한 쌍의 기판(2매)과, NMP를 넣은 살레를 넣고, 기판 및 살레를 넣은 스테인리스제 배트를 알루미늄 호일로 덮어, 25℃에서 2시간 정지한 후에 기판을 취출했다. 이러한 조작에 의해, 한 쌍의 기판(2매)을 NMP 분위기에 폭로했다. 그 후, 이 한 쌍의 기판을 이용하

여, 상기의 「3. 러빙 수평형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 A」로 함)를 제조했다.

[0285] 또한, 다른 1조의 한 쌍의 기관(2매)에 대해서는 NMP 분위기에 폭로하는 일 없이, 상기의 「3. 러빙 수평형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 B」로 함)를 제조했다.

[0286] 계속하여, 2개의 액정 표시 소자의 프리틸트각을, 비특허문헌(T. J. Scheffer et. al. J. Appl. Phys. vo. 19. p2013(1980))에 기재된 방법에 준거하여, He-Ne 레이저광을 이용하는 결정 회전법에 의해 각각 측정하여, 하기 수식 (2)에 의해 틸트차 $\Delta\theta$ [%]를 구했다.

[0287]
$$\Delta\theta = ((\theta_1 - \theta_2) / \theta_1) \times 100 \quad \cdots (2)$$

[0288] (수식 (2) 중, θ_1 은 소자 B의 프리틸트각이고, θ_2 는 소자 A의 프리틸트각이다.)

[0289] $\Delta\theta$ 가 5% 미만인 경우에 「A」, 5% 이상 10% 미만인 경우에 「B」, 10% 이상인 경우에 「C」로 했다. 그 결과, 이 실시예에서는 방치 내성은 「A」의 평가였다.

[0290] [실시예 5~7, 14~20 및 비교예 1]

[0291] 배합 조성을 하기 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 고형분 농도로 조제를 행하여, 액정 배향제를 각각 얻었다. 또한, 각각의 액정 배향제를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 1과 마찬가지로 하여 러빙 수평형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그들의 결과를 하기 표 3에 나타냈다. 또한, 하기 표 3에서는, 막두께 불균일 및 핀 홀의 관찰 결과를 「도포성」의 란에 나타내고, 엷지 부분의 관찰 결과를 「엷지 형상」의 란에 나타내고, 막두께의 편차에 기초하는 평가 결과를 「막두께 균일성」의 란에 나타내고 있다. 실시예 6, 7에서는, 중합체 성분과 함께 가교제를 배합했다. 또한, 표 2 중, 「-」은, 해당하는 란의 중합체를 사용하지 않은 것을 의미한다.

[0292] <광 FFS형 액정 표시 소자의 제조 및 평가>

[0293] [실시예 2]

[0294] 1. 액정 배향제 (AL-2)의 조제

[0295] 사용하는 중합체를, 중합체 (P-2) 100질량부 및 중합체 (C-9) 50질량부로 변경한 이외는 상기 실시예 1과 동일한 용매 조성 및 고형분 농도로 액정 배향제 (AL-2)를 조제했다.

[0296] 2. 도포성의 평가

[0297] 액정 배향제를 (AL-1)의 대신에 (AL-2)를 이용한 이외는 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 도포성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는, 막두께 불균일·핀 홀, 엷지 형상 및 막두께 균일성의 평가 결과는 모두 「A」였다.

[0298] 3. 광 FFS형 액정 표시 소자의 제조

[0299] 평판 전극, 절연층 및 빗살 형상 전극이 이 순서로 편면에 적층된 유리 기관과, 전극이 형성되어 있지 않은 대향 유리 기관과의 각각의 면 상에, 상기에서 조제한 액정 배향제 (AL-2)를, 스피너를 이용하여 도포하고, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 가열(프리베이킹)했다. 그 후, 고 내를 질소 치환한 230℃의 오븐에서 30분간 건조(포스트베이킹)를 행하여, 평균 막두께 0.1 μ m의 도막을 형성했다. 이 도막 표면에, Hg-Xe 램프를 이용하여, 직선 편광된 254nm의 휘선을 포함하는 자외선 1,000J/m²를 기관 법선 방향으로부터 조사하여 광 배향 처리를 행하여, 기관 상에 액정 배향막을 형성했다.

[0300] 이어서, 액정 배향막을 갖는 한 쌍의 기관에 대해, 액정 배향막을 형성한 면의 가장자리에 액정 주입구를 남기고 직경 5.5 μ m의 산화 알루미늄을 넣은 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄 도포한 후, 광 조사시의 편광축의 기관면으로의 투영 방향이 역평행이 되도록 기관을 중합하여 압착하고, 150℃에서 1시간에 걸쳐 접착제를 열경화시켰다. 이어서, 한 쌍의 기관 간에 액정 주입구에서 네마틱 액정(메르크사 제조, MLC-7028)을 충전한 후, 에폭시계 접착제로 액정 주입구를 봉지했다. 추가로, 액정 주입구의 유동 배향을 제거하기 위해, 이것을 120℃에서 가열하고 나서 실온까지 서냉하여, 액정 셀을 제조했다. 다음으로, 기관의 외측 양면에, 편광판을, 그의 편광 방향이 서로 직교하고, 또한, 액정 배향막의 자외선의 광축의 기관면으로의 투영 방향과 90°의 각도를 이루도록 접합함으로써 액정 표시 소자를 제조했다.

- [0301] 4. 액정 배향성의 평가
- [0302] 상기에서 제조한 광 FFS형 액정 표시 소자에 대해, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향성을 평가했다. 그 결과, 이 실시예에서는 액정 배향성은 「A」 였다.
- [0303] 5. 전압 보전율(VHR)의 평가
- [0304] 상기에서 제조한 광 FFS형 액정 표시 소자에 대해, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 전압 보전율의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 전압 보전율은 「A」의 평가였다.
- [0305] 6. 방치 내성의 평가
- [0306] 상기의 「3. 광 FFS형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 액정 배향막을 갖는 한 쌍의 기판을 2조(합계 4매) 작성했다. 이들 중 1조의 한 쌍의 기판에 대해서는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 NMP 분위기에 폭로하고, 그 후, 이 한 쌍의 기판을 이용하여 상기의 「3. 광 FFS형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 A」로 함)를 제조했다. 또한, 다른 1조의 한 쌍의 기판(2매)에 대해서는 NMP 분위기에 폭로하는 일 없이, 상기의 「3. 광 FFS형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 B」로 함)를 제조했다. 이들 소자 A 및 소자 B를 이용하여, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 방치 내성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 방치 내성은 「A」의 평가였다.
- [0307] [비교예 2]
- [0308] 배합 조성을 하기 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 고형분 농도로 조제를 행하여, 액정 배향제 (BL-2)를 얻었다. 또한, 액정 배향제 (BL-2)를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 2와 마찬가지로 하여 광 FFS형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그들의 결과를 하기 표 3에 나타냈다.
- [0309] <VA형 액정 표시 소자의 제조 및 평가>
- [0310] [실시예 3]
- [0311] 1. 액정 배향제 (AL-3)의 조제
- [0312] 사용하는 중합체를, 중합체 (P-3) 100질량부 및 중합체 (C-6) 300질량부로 변경한 이외는 상기 실시예 1과 동일한 용매 조성 및 고형분 농도로 액정 배향제 (AL-3)을 조제했다.
- [0313] 2. 도포성의 평가
- [0314] 액정 배향제를 (AL-1)의 대신에 (AL-3)을 이용한 이외는 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 도포성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는, 막두께 불균일·핀 홀, 엣지 형상 및 막두께 균일성의 평가 결과는 모두 「A」였다.
- [0315] 3. VA형 액정 표시 소자의 제조
- [0316] ITO막으로 이루어지는 투명 전극 부착 유리 기판의 투명 전극면 상에, 상기에서 조제한 액정 배향제 (AL-3)을, 스핀너를 이용하여 도포하고, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행했다. 그 후, 고 내를 질소 치환한 오븐 중, 230℃에서 1시간 가열하여 막두께 0.1 μ m의 도막을 형성했다. 이 조작을 반복함으로써, 액정 배향막을 갖는 기판을 한 쌍(2매) 작성했다.
- [0317] 상기 기판 중 1매의 액정 배향막을 갖는 면의 외주에, 직경 3.5 μ m의 산화 알루미늄구를 넣은 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄에 의해 도포한 후, 각각의 액정 배향막면이 상대하도록 중합하고 압착하여, 접착제를 경화했다. 이어서, 액정 주입구에서, 한 쌍의 기판 간에 네거티브형 액정(메르크사 제조, MLC-6608)을 충전한 후, 아크릴계 광 경화 접착제로 액정 주입구를 봉지하여, 기판의 외측의 양면에 편광판을 접합함으로써 VA형 액정 표시 소자를 제조했다.
- [0318] 4. 액정 배향성의 평가
- [0319] 상기에서 제조한 VA형 액정 표시 소자에 대해, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향성을 평가했다. 그 결과, 이 실시예에서는 액정 배향성은 「A」였다.

[0320] 5. 전압 보전율(VHR)의 평가

[0321] 상기에서 제조한 VA형 액정 표시 소자에 대해, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 전압 보전율의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 전압 보전율은 「A」의 평가였다.

[0322] 6. 방치 내성의 평가

[0323] 상기의 「3. VA형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 액정 배향막을 갖는 한 쌍의 기판을 2조(합계 4매) 작성했다. 이들 중 1조의 한 쌍의 기판에 대해서는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 NMP 분위기에 폭로하고, 그 후, 이 한 쌍의 기판을 이용하여 상기의 「3. VA형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 A」로 함)를 제조했다. 또한, 다른 1조의 한 쌍의 기판(2매)에 대해서는 NMP 분위기에 폭로하는 일 없이, 상기의 「3. VA형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 B」로 함)를 제조했다. 이들 소자 A 및 소자 B를 이용하여, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 방치 내성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 방치 내성은 「A」의 평가였다.

[0324] [실시예 4 및 비교예 3]

[0325] 배합 조성을 하기 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 고형분 농도로 조제를 행하여, 액정 배향제를 각각 얻었다. 또한, 각각의 액정 배향제를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 3과 마찬가지로 하여 VA형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그들의 결과를 하기 표 3에 나타냈다.

[0326] <PSA형 액정 표시 소자의 제조 및 평가>

[0327] [실시예 9]

[0328] 1. 액정 배향제 (AL-9)의 조제

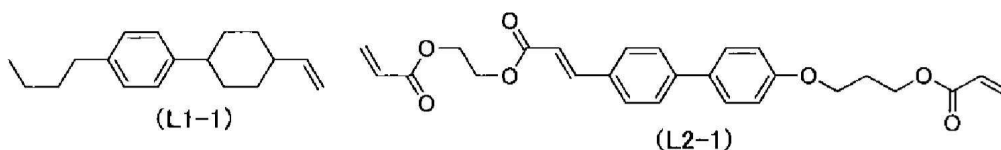
[0329] 사용하는 중합체를, 중합체 (P-6) 200질량부 및 중합체 (C-7) 50질량부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 용매 조성 및 고형분 농도로 액정 배향제 (AL-9)를 조제했다.

[0330] 2. 도포성의 평가

[0331] 액정 배향제를 (AL-1)의 대신에 (AL-9)를 이용한 이외는 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 도포성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는, 막두께 불균일·핀 홀, 엣지 형상 및 막두께 균일성의 평가 결과는 모두 「A」였다.

[0332] 3. 액정 조성물의 조제

[0333] 네마틱 액정(메르크사 제조, MLC-6608) 10g에 대하여, 하기 식 (L1-1)로 나타나는 액정성 화합물을 5질량% 및, 하기 식 (L2-1)로 나타나는 광 중합성 화합물을 0.3질량% 첨가하여 혼합함으로써 액정 조성물(LC1)을 얻었다.



[0334]

[0335] 4. PSA형 액정 표시 소자의 제조

[0336] 상기에서 조제한 액정 배향제 (AL-9)를, ITO 전극으로 이루어지는 도전막을 각각 갖는 유리 기판 2매의 각 전극 면 상에, 액정 배향막 인쇄기(니폰샤신인사츠(주) 제조)를 이용하여 도포하여, 80℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 가열(프리베이킹)하여 용매를 제거한 후, 230℃의 핫 플레이트 상에서 10분간 가열(포스트베이킹)하여, 평균 막두께 0.06μm의 도막을 형성했다. 이들 도막에 대해, 초순수 중에서 1분간 초음파 세정을 행한 후, 100℃ 클린 오븐 중에서 10분간 건조함으로써, 액정 배향막을 갖는 기판을 한 쌍(2매) 얻었다. 또한, 사용한 전극의 패턴은, PSA 모드에 있어서의 전극 패턴과 동종의 패턴이다.

[0337] 이어서, 상기 한 쌍의 기판 중 한쪽의 기판의 액정 배향막을 갖는 면의 외연에, 직경 5.5μm의 산화 알루미늄구를 넣은 에폭시 수지 접착제를 도포한 후, 액정 배향막면이 상대하도록 중합하고 압착하여, 접착제를 경화했다. 이어서, 액정 주입구에서 한 쌍의 기판 간에, 상기에서 조제한 액정 조성물(LC1)을 충전한 후, 아크릴계 광 경

화 접착제로 액정 주입구를 봉지함으로써, 액정 셀을 제조했다. 그 후, 액정 셀의 도전막 간에 주파수 60Hz의 교류 10V를 인가하여, 액정이 구동하고 있는 상태에서, 광원에 메탈 할라이드 램프를 사용한 자외선 조사 장치를 이용하여, 100,000J/m²의 조사량으로 자외선을 조사했다. 또한, 이 조사량은, 파장 365nm 기준으로 측정되는 광량계를 이용하여 측정한 값이다. 그 후, 기관의 외측 양면에, 편광판을, 그의 편광 방향이 서로 직교하고, 또한, 액정 배향막의 자외선의 광축의 기관면으로의 투영 방향과 45°의 각도를 이루도록 접합함으로써 액정 표시 소자를 제조했다.

[0338] 5. 액정 배향성의 평가

[0339] 상기에서 제조한 PSA형 액정 표시 소자에 대해, 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향성을 평가했다. 그 결과, 이 실시예에서는 액정 배향성은 「A」였다.

[0340] 6. 전압 보전율(VHR)의 평가

[0341] 상기에서 제조한 PSA형 액정 표시 소자에 대해, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전압 보전율의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 전압 보전율은 「A」의 평가였다.

[0342] 7. 방치 내성의 평가

[0343] 상기의 「4. PSA형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 액정 배향막을 갖는 한 쌍의 기관을 2조(합계 4매) 작성했다. 이들 중 1조의 한 쌍의 기관에 대해서는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 NMP 분위기에 폭로하고, 그 후, 이 한 쌍의 기관을 이용하여 상기의 「4. PSA형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 A」로 함)를 제조했다. 또한, 다른 1조의 한 쌍의 기관(2매)에 대해서는 NMP 분위기에 폭로하는 일 없이, 상기의 「4. PSA형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 B」로 함)를 제조했다. 이들 소자 A 및 소자 B를 이용하여, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 방치 내성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 방치 내성은 「A」의 평가였다.

[0344] [실시예 10, 11 및 비교예 5]

[0345] 배합 조성을 하기 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 고형분 농도로 조제를 행하여, 액정 배향제를 각각 얻었다. 또한, 얻어진 액정 배향제를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 9와 마찬가지로 하여 PSA형 액정 표시 소자를 제조하여, 실시예 1과 마찬가지로 하여 각종 평가를 행했다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타냈다. 실시예 10, 11에서는, 중합체 성분과 함께 가교제를 배합했다.

[0346] <광 수직형 액정 표시 소자의 제조 및 평가>

[0347] [실시예 8]

[0348] 1. 액정 배향제 (AL-8)의 조제

[0349] 사용하는 중합체를, 중합체 (P-7) 200질량부 및 중합체 (C-8) 50질량부로 변경한 점 이외는 실시예 1과 동일한 용매 조성 및 고형분 농도로 액정 배향제 (AL-8)을 조제했다.

[0350] 2. 도포성의 평가

[0351] 액정 배향제를 (AL-1)의 대신에 (AL-8)을 이용한 이외는 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 도포성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는, 막두께 불균일·핀 홀, 엣지 형상 및 막두께 균일성의 평가 결과는 모두 「A」였다.

[0352] 3. 광 수직형 액정 표시 소자의 제조

[0353] ITO막으로 이루어지는 투명 전극 부착 유리 기관의 투명 전극면 상에, 상기에서 조제한 액정 배향제 (AL-8)을, 스피너를 이용하여 도포하고, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행했다. 그 후, 고 내를 질소 치환한 오븐 중, 230℃에서 1시간 가열하여 막두께 0.1μm의 도막을 형성했다. 이어서, 이 도막 표면에, Hg-Xe 램프 및 글렌 테일러 프리즘을 이용하여 313nm의 회선을 포함하는 편광 자외선 1,000J/m²를, 기관 법선으로부터 40° 기울어진 방향으로부터 조사하여 액정 배향능을 부여했다. 동일한 조작을 반복하여, 액정 배향막을 갖는 기관을 한 쌍(2매) 작성했다.

[0354] 상기 기관 중 1매의 액정 배향막을 갖는 면의 외주에, 직경 3.5μm의 산화 알루미늄구를 넣은 에폭시 수지 접착제를 스크린 인쇄에 의해 도포한 후, 한 쌍의 기관의 액정 배향막면을 대향시켜, 각 기관의 자외선의 광축의 기

판면으로의 투영 방향이 역평행이 되도록 압착하고, 150℃에서 1시간에 걸쳐 접착제를 열 경화시켰다. 이어서, 액정 주입구에서 기관 간의 간극에 네거티브형 액정(메르크사 제조, MLC-6608)을 충전한 후, 에폭시계 접착제로 액정 주입구를 봉지했다. 추가로, 액정 주입시의 유동 배향을 제거하기 위해, 이것을 130℃로 가열하고 나서 실온까지 서냉했다. 다음으로, 기관의 외측 양면에, 편광판을, 그의 편광 방향이 서로 직교하고, 또한, 액정 배향막의 자외선의 광축의 기관면으로의 투영 방향과 45°의 각도를 이루도록 접합함으로써 액정 표시 소자를 제조했다.

[0355] 4. 액정 배향성의 평가

[0356] 상기에서 제조한 광 수직형 액정 표시 소자에 대해, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향성을 평가했다. 그 결과, 이 실시예에서는 액정 배향성은 「A」였다.

[0357] 5. 전압 보전율(VHR)의 평가

[0358] 상기에서 제조한 광 수직형 액정 표시 소자에 대해, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 전압 보전율의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 전압 보전율은 「A」의 평가였다.

[0359] 6. 방치 내성의 평가

[0360] 상기의 「3. 광 수직형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 조작을 행함으로써, 액정 배향막을 갖는 한 쌍의 기관을 2조(합계 4매) 작성했다. 이들 중 1조의 한 쌍의 기관에 대해서는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 NMP 분위기에 폭로하고, 그 후, 이 한 쌍의 기관을 이용하여 상기의 「3. 광 수직형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 A」로 함)를 제조했다. 또한, 다른 1조의 한 쌍의 기관(2매)에 대해서는 NMP 분위기에 폭로하는 일 없이, 상기의 「3. 광 수직형 액정 표시 소자의 제조」와 마찬가지로의 방법에 의해 액정 표시 소자(이것을 「소자 B」로 함)를 제조했다. 이들 소자 A 및 소자 B를 이용하여, 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여 방치 내성의 평가를 행했다. 그 결과, 이 실시예에서는 방치 내성은 「A」의 평가였다.

[0361] [실시예 12, 13 및 비교예 4, 6]

[0362] 배합 조성을 하기 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 1과 동일한 고형분 농도로 조제를 행하여, 액정 배향제를 각각 얻었다. 또한, 각각의 액정 배향제를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 8과 마찬가지로 하여 광 수직형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그들의 결과를 하기 표 3에 나타냈다. 실시예 12, 13에서는, 중합체 성분과 함께 가교제를 배합했다.

표 2

	액정 배향제	폴리아미드[P]		그 외의 중합체 1		그 외의 중합체 2		가교제	
		종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부
실시예 1	AL-1	P-1	100	C-4	200	—	—	—	—
실시예 2	AL-2	P-2	100	C-9	50	—	—	—	—
실시예 3	AL-3	P-3	100	C-6	300	—	—	—	—
실시예 4	AL-4	P-4	100	C-6	300	—	—	—	—
실시예 5	AL-5	P-5	200	C-1	100	—	—	—	—
실시예 6	AL-6	P-5	200	C-1	100	—	—	Add-5	5
실시예 7	AL-7	P-5	200	C-1	100	—	—	Add-6	5
실시예 8	AL-8	P-7	200	C-8	50	—	—	—	—
실시예 9	AL-9	P-6	200	C-7	50	—	—	—	—
실시예 10	AL-10	P-6	200	C-7	50	—	—	Add-3	5
실시예 11	AL-11	P-6	200	C-7	50	—	—	Add-4	5
실시예 12	AL-12	P-8	200	C-10	50	—	—	Add-1	5
실시예 13	AL-13	P-8	200	C-10	50	—	—	Add-2	5
실시예 14	AL-14	P-9	300	C-1	100	—	—	—	—
실시예 15	AL-15	P-10	300	C-1	100	—	—	—	—
실시예 16	AL-16	P-11	300	C-1	100	—	—	—	—
실시예 17	AL-17	P-12	300	C-1	100	—	—	—	—
실시예 18	AL-18	P-13	300	C-1	100	—	—	—	—
실시예 19	AL-19	P-14	200	C-1	100	—	—	—	—
실시예 20	AL-20	P-15	200	C-1	100	—	—	—	—
비교예 1	BL-1	—	—	C-1	100	C-4	200	—	—
비교예 2	BL-2	—	—	C-9	50	C-4	200	—	—
비교예 3	BL-3	—	—	C-3	100	C-6	300	—	—
비교예 4	BL-4	—	—	C-8	50	C-5	300	—	—
비교예 5	BL-5	—	—	C-7	50	C-5	300	—	—
비교예 6	BL-6	—	—	C-10	50	C-5	300	—	—

[0363]

표 3

	평가 프로세스	도포성	엣지 형상	막두께 균일성	액정 배향성	VHR	방치 내성
실시에 1	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 2	광 FFS	A	A	A	A	A	A
실시에 3	VA	A	A	A	A	A	A
실시에 4	VA	A	A	A	A	A	A
실시에 5	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 6	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 7	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 8	광 VA	A	A	A	A	A	A
실시에 9	PSA	A	A	A	A	A	A
실시에 10	PSA	A	A	A	A	A	A
실시에 11	PSA	A	A	A	A	A	A
실시에 12	광 VA	A	A	A	A	A	A
실시에 13	광 VA	A	A	A	A	A	A
실시에 14	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 15	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 16	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 17	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 18	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 19	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 20	러빙	A	A	A	A	A	A
비교예 1	러빙	A	B	B	A	A	A
비교예 2	광 FFS	A	B	A	A	C	A
비교예 3	VA	A	B	A	A	A	A
비교예 4	광 VA	A	B	A	A	B	B
비교예 5	PSA	A	A	A	A	A	B
비교예 6	광 VA	A	B	A	A	A	B

[0364]

[0365] [실시에 21~23]

[0366] 실시예 9에 있어서, 용제 조성을 NMP/BC=50/50(질량비)의 대신에 하기 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 9와 마찬가지로 하여 액정 배향제 (AL-21)~(AL-23)를 각각 조제했다. 또한, 사용하는 액정 배향제를 변경한 점 및 포스트베이킹 온도를 230℃로부터 200℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 9와 마찬가지로 하여 PSA형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그들의 결과를 하기 표 5에 나타냈다.

[0367] [비교예 7~9]

[0368] 실시예 21~23에 있어서, 중합체 (P-6) 200질량부의 대신에 중합체 (C-5) 300질량부를 이용한 이외는 실시예 21~23과 마찬가지로 하여 액정 배향제 (BL-7)~(BL-9)를 각각 조제했다(하기 표 4 참조). 또한, 사용하는 액정 배향제를 변경한 점 및 포스트베이킹 온도를 230℃로부터 200℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 9와 마찬가지로 하여 PSA형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그들의 결과를 하기 표 5에 나타냈다. 또한, 표 5에서는, 용제에 대한 중합체의 용해성 부족이 보여지고, 이에 따라 평가할 수 없는 항목에 「-」로 나타냈다(비교예 10, 11에 대해서도 동일).

[0369] [실시예 24]

[0370] 실시예 1에 있어서, 용제 조성을 NMP/BC=50/50(질량비)의 대신에 하기 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제 (AL-24)를 조제했다. 또한, 얻어진 액정 배향제를 이용한 점 및 포스트베이킹 온도를 230℃로부터 200℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 1과 마찬가지로 하여 러빙 수평형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행

했다. 그 결과를 하기 표 5에 나타냈다.

[비교예 10]

실시에 24에 있어서, 중합체 조성을 하기 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 24와 마찬가지로 하여 액정 배향제 (BL-10)을 조제했다. 또한, 얻어진 액정 배향제를 이용한 점 및 포스트베이킹 온도를 230℃로부터 200℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 1과 마찬가지로 하여 러빙 수평형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그의 결과를 하기 표 5에 나타냈다.

[실시에 25]

실시에 8에 있어서, 용제 조성을 NMP/BC=50/50(질량비)의 대신에 하기 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 8과 마찬가지로 하여 액정 배향제 (AL-25)를 조제했다. 또한, 얻어진 액정 배향제를 이용한 점 및 포스트베이킹 온도를 230℃로부터 200℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 8과 마찬가지로 하여 광 수직형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그의 결과를 하기 표 5에 나타냈다.

[비교예 11]

실시에 25에 있어서, 중합체 조성을 하기 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 이외는 실시예 25와 마찬가지로 하여 액정 배향제 (BL-11)을 조제했다. 또한, 얻어진 액정 배향제를 이용한 점 및 포스트베이킹 온도를 230℃로부터 200℃로 변경한 점 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 액정 배향제의 도포성의 평가를 행함과 함께, 실시예 8과 마찬가지로 하여 광 수직형 액정 표시 소자를 제조하여 각종 평가를 행했다. 그의 결과를 하기 표 5에 나타냈다.

표 4

	액정 배향제	폴리아미드[P]		그 외의 중합체 1		그 외의 중합체 2		용제 조성(질량비)
		종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	
실시에 21	AL-21	P-6	200	C-7	50	—	—	CHN/DIBK/BC=50/20/30
실시에 22	AL-22	P-6	200	C-7	50	—	—	PGMEA/BC=30/70
실시에 23	AL-23	P-6	200	C-7	50	—	—	EDM/PGME=50/50
실시에 24	AL-24	P-1	100	C-4	200	—	—	CHN/DIBK/BC=50/20/30
실시에 25	AL-25	P-7	200	C-8	50	—	—	PGMEA/BC=30/70
비교예 7	BL-7	—	—	C-7	50	C-5	300	CHN/DIBK/BC=50/20/30
비교예 8	BL-8	—	—	C-7	50	C-5	300	PGMEA/BC=30/70
비교예 9	BL-9	—	—	C-7	50	C-5	300	EDM/PGME=50/50
비교예 10	BL-10	—	—	C-1	100	C-4	200	CHN/DIBK/BC=50/20/30
비교예 11	BL-11	—	—	C-8	50	C-5	300	PGMEA/BC=30/70

표 4 중, 용제 조성의 수치는, 액정 배향제의 조제에 사용한 용제의 전체량에 대한 질량비(질량%)를 나타낸다. 용제의 약칭은 이하의 의미이다.

CHN: 사이클로헥산온

DIBK: 디이소부틸케톤

BC: 부틸셀로솔브

PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르

PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

EDM: 디에틸렌글리콜메틸에테르

표 5

	평가 프로세스	도포성	젯지 형상	막두께 균일성	액정 배향성	VHR	방치 내성
실시에 21	PSA	A	A	A	A	B	A
실시에 22	PSA	A	A	B	A	B	B
실시에 23	PSA	B	B	B	B	B	B
실시에 24	러빙	A	A	A	A	A	A
실시에 25	광 VA	A	A	A	A	A	A
비교예 7	PSA	C	C	C	-	-	-
비교예 8	PSA	-	-	-	-	-	-
비교예 9	PSA	-	-	-	-	-	-
비교예 10	러빙	C	C	C	-	-	-
비교예 11	광 VA	C	C	C	-	-	-

[0385]

[0386] 표 3에 나타내는 바와 같이, 폴리아미드 [P]를 함유하는 액정 배향제를 이용한 실시예 1~20에서는, 도포성(젯지 형상 및 막두께 균일성을 포함함)은 모두 「A」의 평가였다. 또한, 실시예 1~20에서는, 얻어진 액정 표시 소자의 액정 배향성 및 전압 보전율에 대해서도 양호하여, 모든 실시예에서 「A」의 평가였다.

[0387] 추가로 표 4에 나타내는 바와 같이, 폴리아미드 [P]는 아미드계 극성 용매(NMP)를 포함하지 않는 용제 조성에 대해서도 용해성이 충분히 높고, 도포성(젯지 형상 및 막두께 균일성을 포함함), 액정 배향성 및 전압 보전율에서는 「A」 또는 「B」의 평가이며, 양호한 결과가 얻어졌다(실시예 21~25). 이 결과로부터, 내열성이 뒤떨어지는 염료를 착색제로서 이용하여 액정 소자의 컬러 필터층을 작성한 경우에도, 적합하게 이용할 수 있다고 할 수 있다.

[0388] 이에 대하여, 중합체 성분으로서 폴리아미드 [P]를 함유하지 않는 액정 배향제를 이용한 비교예에서는, 아미드계 극성 용매(NMP)를 이용한 예 중 비교예 1~4, 6에서는, 젯지 형상의 평가가 「B」이며, 실시예보다도 뒤떨어져 있었다. 추가로 비교예 1에 대해서는, 막두께 균일성의 평가도 「B」였다. 또한, 비교예 2에서는, 전압 보전율의 평가가 「C」였다. 또한, 표 5에 나타내는 바와 같이, 비교예에서는, 아미드계 극성 용매(NMP)를 포함하지 않는 용제 조성에 대해서는 용해성이 부족하여, 양호한 결과가 얻어지지 않았다(비교예 7~11).

[0389] 이들 결과로부터, 폴리아미드 [P]를 포함하는 액정 배향제는, 도포성, 액정 배향성 및 전압 보전율이 우수한 것을 알았다. 더하여, 폴리아미드 [P]를 포함하는 액정 배향제는 방치 내성도 우수했다.