(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0089362
(43) 공개일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1078 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7015006
(22) 출원일자(국제) 2022년10월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/039296
(87) 국제공개번호 WO 2023/074569
국제공개일자 2023년05월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-177005 2021년10월28일 일본(JP)
JP-P-2021-189680 2021년11월22일 일본(JP)

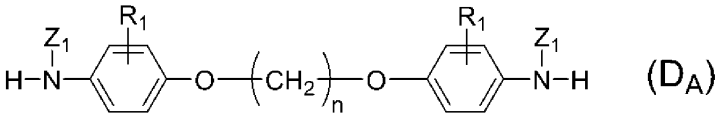
(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
군지 리에
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
하라다 요시카즈
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
아시자와 료이치
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

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

(57) 요 약

액정 배향막면 내에서의 액정의 트위스트 각도의 편차 (불균일성) 가 작은 액정 배향막이 얻어지는 광 조사량의 범위를 확대시키는 액정 배향제이며, 또한, 세정 공정에서 기인하는 표시 불균일을 발생시키지 않는 액정 배향막을 얻기 위한, 높은 물 접촉각을 갖는 액정 배향막을 형성하는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막, 그 액정 배향막을 구비한 고성능의 액정 표시 소자를 제공한다. 하기 식 (D_A) 로 나타내는 신규 디아민 (0) 을 함유하는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (P) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막, 및 그 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.



(D_A)

(각 기호의 정의는 명세서에 기재된 바와 같다.)

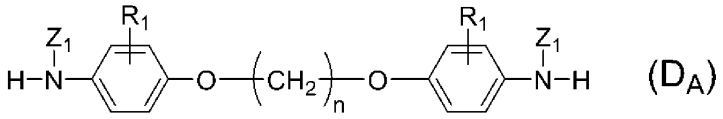
(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
C08G 73/105 (2013.01)
G02F 1/1337 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 식 (D_A) 로 나타내는 디아민 (0) 을 함유하는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (P) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.



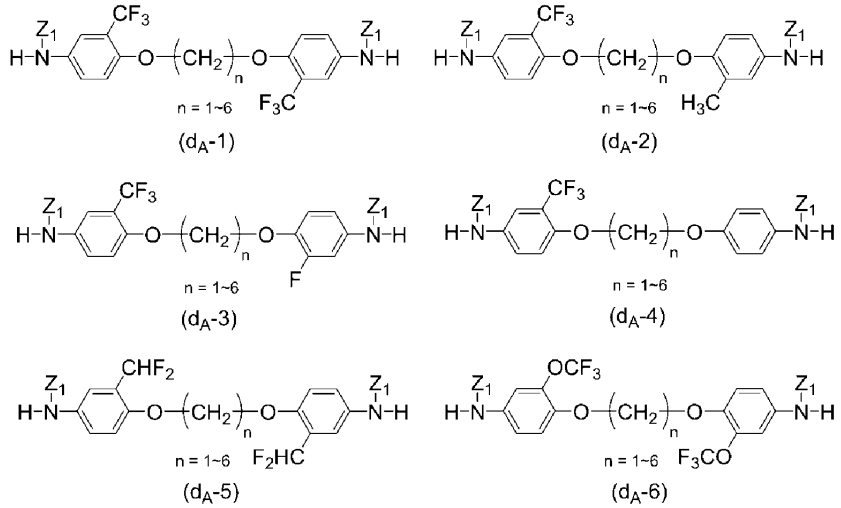
(R_1 은, 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 불소 원자, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기를 나타내고, R_1 의 적어도 1 개는, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기를 나타낸다.

Z_1 은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기를 나타내고, 상기 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기가 갖는 수소 원자는, 1 가의 기로 치환되어도 된다. n 은 1 ~ 6 의 정수이다.)`

청구항 2

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 디아민 (0) 이, 하기 식 (d_A-1) ~ (d_A-6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것의 디아민인, 액정 배향제.

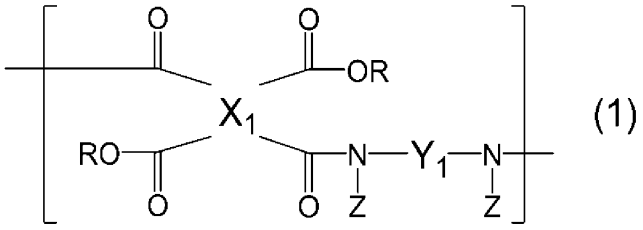


(Z_1 은, 상기 식 (D_A) 에 있어서의 Z_1 과 동일한 의미이다.)

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체 (P) 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위 (p1) 및 그 반복 단위 (p1) 의 이미드화 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 반복 단위를 갖는 중합체인, 액정 배향제.



(1)

(식 (1) 중, X_1 은 4 가의 유기기를 나타낸다. Y_1 은 상기 식 (D_A) 로 나타내는 디아민 (0) 으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 2 가의 유기기이다. R 및 Z 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다.)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 (P) 가, 상기 디아민 성분과, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물, 지환식 테트라카르복실산 이무수물, 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 또는 이것들의 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 성분의 중축합 반응에 의해 얻어지는, 액정 배향제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 디아민 (0) 의 사용량이, 상기 디아민 성분에 대하여 5 몰% 이상인, 액정 배향제.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 상기 디아민 (0) 을 함유하지 않는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (B) 를 함유하는, 액정 배향제.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막.

청구항 8

제 7 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

청구항 9

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

공정 (1) : 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정

공정 (2) : 도포한 상기 액정 배향제를 소성하여 막을 얻는 공정

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

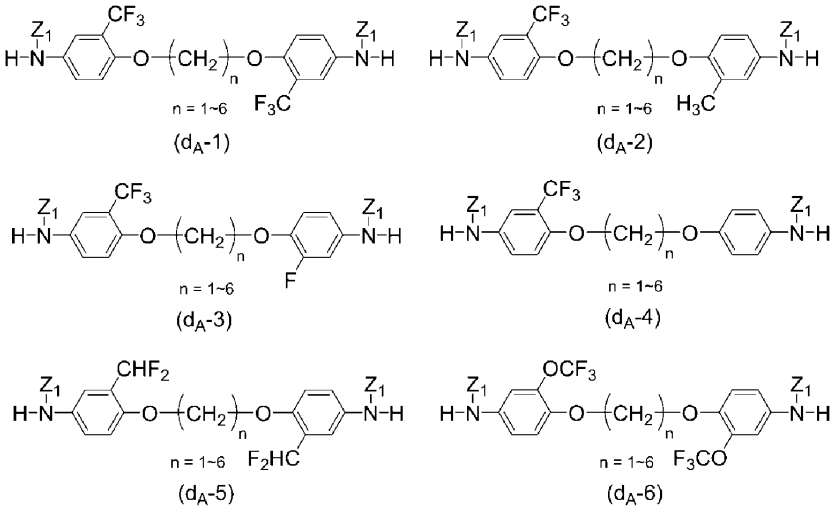
청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 배향 처리가 광 배향 처리인, 액정 표시 소자의 제조 방법.

청구항 11

하기 식 (d_A-1) ~ (d_A-6) 으로 나타내는 디아민.



(Z_1 은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기를 나타내고, 상기 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기가 갖는 수소 원자는, 1 가의 기로 치환되어도 된다. n 은 1 ~ 6 의 정수이다.)

청구항 12

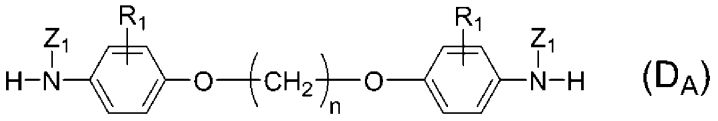
제 11 항에 기재된 디아민을 함유하는 디아민 성분으로부터 얻어지는 중합체.

청구항 13

제 11 항에 기재된 디아민을 함유하는 디아민 성분과 테트라카르복실산 성분의 중축합 반응에 의해 얻어지는 폴리이미드 전구체 또는 그 이미드화물인 폴리이미드.

청구항 14

하기 식 (D_A) 로 나타내는 디아민 (0) 을 함유하는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체.



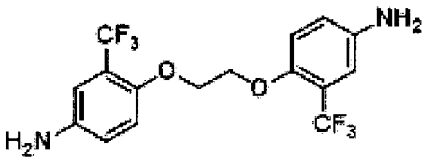
(R_1 은, 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 불소 원자, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기를 나타내고, R_1 의 적어도 1 개는, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기를 나타낸다.

Z_1 은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기를 나타내고, 상기 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기가 갖는 수소 원자는, 1 가의 기로 치환되어도 된다. n 은 1 ~ 6 의 정수이다.)

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 식 (d_A-1) ~ (d_A-6) 이 하기 식 DA-1 인, 디아민.



DA-1

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막, 및 그 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자, 그리고 그것들에 적합한 신규 디아민, 및 중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정 표시 소자는, 휴대 전화, 스마트폰 등의 소형 용도에서부터 텔레비전용, 모니터용 등의 비교적 대형 용도까지 폭넓게 사용되고 있다. 또한, 전극 구조나, 사용하는 액정 분자의 물성 등이 상이한 다양한 구동 방식이 개발되어, 예를 들어 TN (Twisted Nematic) 방식, STN (Super Twisted Nematic) 방식, VA (Vertical Alignment) 방식, IPS (In-Plane Switching) 방식, FFS (Fringe Field Switching) 방식 등의 각종의 모드를 사용한 액정 표시 소자가 알려져 있다. 이들 액정 표시 소자는, 일반적으로 액정 분자의 배열 상태를 제어하기 위해서 불가결한 액정 배향막을 갖는다. 액정 배향막의 재료로서는, 내열성, 기계적 강도, 액정과의 친화성 등의 각종 특성이 양호하다는 점에서, 폴리아믹산이나 폴리이미드가 일반적으로 사용되고 있다.

[0003] 현재, 공업적으로 가장 널리 보급되어 있는 액정 배향막은, 전극 기판 상에 형성된 폴리이미드 등의 수지막의 표면을, 면, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 한 방향으로 문지르는, 이른바 러빙 배향 처리를 실시함으로써 제조되고 있다. 러빙 배향 처리는, 간편하며 생산성이 우수한 유용한 방법이다. 러빙 배향 처리를 대신하는 배향 처리 방법으로서는, 편광된 방사선을 조사함으로써, 액정 배향능을 부여하는 광 배향 처리법이 알려져 있다. 광 배향 처리법은, 광 이성화 반응을 이용한 것, 광 가교 반응을 이용한 것, 광 분해 반응을 이용한 것 등이 제안되어 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1, 특허문헌 1, 특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평9-297313호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-206091호

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 「액정 광 배향막」, 기능 재료, 1997년 11월호 Vol.17, No.11, 13 ~ 22 페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 최근, 액정 표시 소자의 고성능화에 수반되어, 대화면이며 고정세의 액정 텔레비전 등에 추가하여, 차재용, 예를 들어 카 내비게이션 시스템이나 미터 패널, 감시용 카메라나 의료용 카메라의 모니터 등으로의 적용이 검토되고 있다. 그래서, 액정 표시 소자의 특히 고정세화 등의 고성능화에 대한 요구는 더욱 높아지고 있으며, 액정 배향막으로서는 액정 표시 소자에 있어서의 각종 특성을 더욱 양호하게 할 수 있는 것이 요구되고 있다.

[0007] 또한, 액정 표시 소자가 대형화됨에 따라, 제조 공정에서의 편차로 인해 액정 표시 소자면 내에서의 액정의 트위스트각에 약간 편차가 생겨 버린다는 문제가 발생하게 되었다. 이와 같은 편차는, 액정 표시 소자에서는 흑색 표시로 했을 때에 밝기가 면내에서 불균일해져, 액정 표시 소자의 품위를 저하시키는 것으로 이어진다.

[0008] 또한, 상기 러빙 배향 처리나 광 배향 처리에서는, 불순물을 제거하기 위해, 상기 배향 처리 후에 용매에 의한 세정 공정을 실시하는 경우가 있다. 이 세정 공정에서는, 용매의 크레이터링이나 에어 나이프 건조 시의 액적 발생 등을 발생시켜, 막 표면이 국소적으로 불균일한 세정이 행해져, 얻어지는 액정 표시 소자에서는, 에어 나이프 방향을 따른 선상 (線狀) 의 표시 불균일을 발생시켜 버리는 경우가 있다.

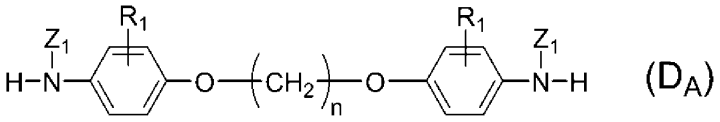
[0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 액정 배향막면 내에서의 액정의 트위스트 각도의 편차 (불균일성) 가 작은 액정 배향막이 얻어지는 광 조사량의 범위를 확대시키는 액정 배향제이며, 또한, 세정 공정에서 기인하는 표시 불균일을 발생시키지 않는 액정 배향막을 얻기 위한, 높은 물 접촉각을 갖는 액정 배향막을 형성할 수 있는 액정 배향제, 및 그 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는 상기 과제를 달성하기 위해서 예의 연구를 행한 결과, 특정한 구조를 갖는 신규 디아민을 사용하는 중합체를 함유하는 액정 배향제가 상기 목적을 달성하기 위해서 유효한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 본 발명은, 하기 식 (D_A) 로 나타내는 디아민 (0) 을 함유하는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (P) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막, 및 그 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자이다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] (R_1 은, 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 불소 원자, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기를 나타내고, R_1 의 적어도 1 개는, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기를 나타낸다.

[0015] Z_1 은, 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기를 나타내고, 상기 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기가 갖는 수소 원자는, 1 가의 기로 치환되어도 된다. n 은 1 ~ 6 의 정수이다.)

[0016] 또한, 본 발명에 있어서, 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. Boc 는, tert-부톡시카르보닐기를 나타낸다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 액정 배향막면 내에서의 액정의 트위스트 각도의 편차 (불균일성) 가 작은 액정 배향막이 얻어지는 광 조사량의 범위를 확대시키는 액정 배향제이며, 또한, 세정 공정에서 기인하는 표시 불균일을 발생시키지 않는 액정 배향막을 얻기 위한, 높은 물 접촉각을 갖는 액정 배향막을 형성하는 액정 배향제, 그 액정 배향제로부터 얻어진 액정 배향막, 그 액정 배향막을 구비한 고성능의 액정 표시 소자, 및 그것들의 제조에 사용하는 신규 디아민, 및 중합체가 얻어진다.

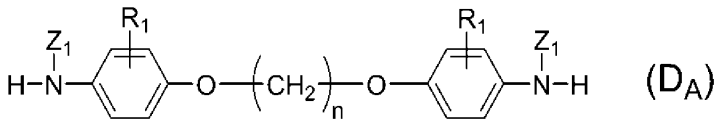
[0018] 본 발명의 상기 효과가 얻어지는 메커니즘은 반드시 분명하지는 않지만, 대략 다음과 같이 추정된다. 본 발명의 디아민 (0) 에 함유되는 옥시아닐린 구조에 의해 액정의 트위스트각의 편차가 작은 액정 배향막이 얻어지고, 소수성이 높은 불소 원자가 복수 개 치환된 유기기의 도입에 의해 물 접촉각을 높이기 때문에, 상기 효과가 얻어진 것으로 생각된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] <특정 디아민>

[0020] 본 발명의 액정 배향제는, 상기와 같이 하기 식 (D_A) 로 나타내는 디아민 (0) (본 발명에서는, 특정 디아민이라고도 한다.) 을 함유하는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (P) 를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0021] [화학식 2]



(D_A)

[0022]

[0023] 상기 식 (D_A) 에 있어서, R_1, Z_1 및 n 은, 각각 상기에서 정의한 바와 같다.

[0024] 상기 식 (D_A) 에 있어서, n 은, 높은 액정 배향성이 얻어지는 관점에서, 2 ~ 6 의 정수가 바람직하고, 2 ~ 4 가 보다 바람직하다.

[0025] 상기 식 (D_A) 에 있어서의 Z_1 의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기가 갖는 수소 원자는, 1 가의 기로 치환되어도 되고, 그 1 가의 기로서는, 할로겐 원자, 카르복시기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 할로겐 원자가 바람직하다.

[0026] 상기 식 (D_A) 에 있어서의 Z_1 은, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0027] 상기 식 (D_A) 의 R_1 에 있어서의 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3의 플루오로알킬기로서, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸기, 3,3,3-트리플루오로프로필기, 또는 1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로필기 등을 들 수 있다. 상기 식 (D_A) 의 R_1 에 있어서의 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기로서는, 디플루오로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 2,2,2-트리플루오로에톡시기, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에톡시기, 3,3,3-트리플루오로프로필옥시기, 또는 1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로필옥시기 등을 들 수 있다.

[0028] 상기 식 (D_A) 에 있어서, R_1 의 적어도 1 개는, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기를 나타낸다.

[0029] 상기 식 (D_A) 에 있어서, R_1 의 적어도 1 개는, 불소 원자를 3 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 불소 원자를 3 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기인 것이 바람직하다.

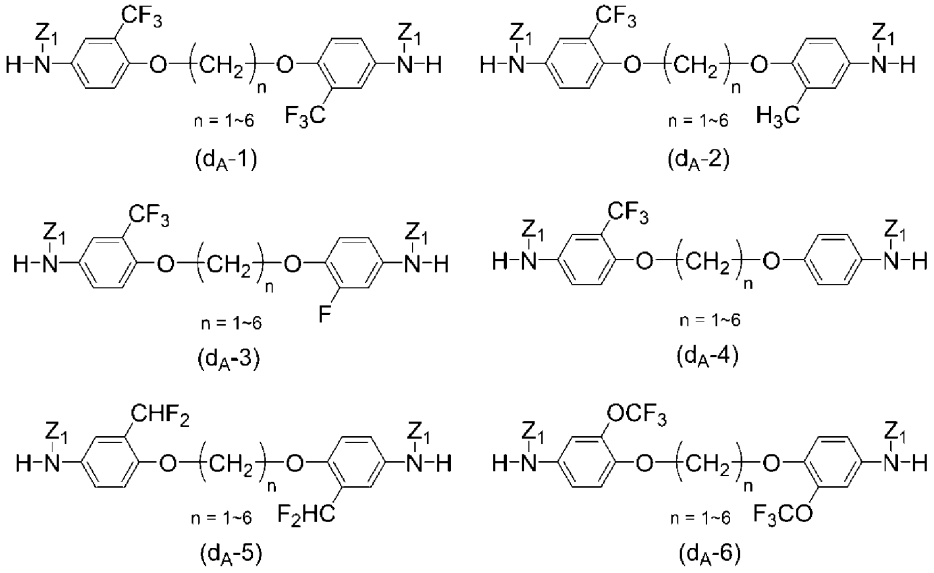
[0030] 또, 상기 식 (D_A) 에 있어서, R_1 의 적어도 1 개는, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기인 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 상기 식 (D_A) 에 있어서, 2 개의 R_1 양방 모두가, 불소 원자를 2 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알콕시기인 것이 바람직하다.

[0032] 그 중에서도, 상기 식 (D_A) 에 있어서, 2 개의 R_1 양방 모두가, 불소 원자를 3 개 이상 갖는 탄소수 1 ~ 3 의 플루오로알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0033] 상기 식 (D_A) 의 바람직한 예로서는, 하기 식 (d_A-1) ~ (d_A-6) 을 들 수 있다.

[0034] [화학식 3]



[0035]

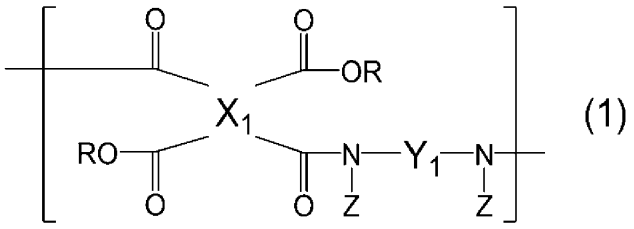
[0036] (식 중, Z_1 은 식 (D_A) 중의 Z_1 과 동일한 의미이다.)

[0037] (중합체 (P))

[0038] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 (P) 는, 상기 디아민 (0) 을 함유하는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체, 또는 그 폴리이미드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드이다. 여기에 있어서, 폴리이미드 전구체는, 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르 등의 이미드화함으로써 폴리이미드를 얻을 수 있는 중합체이다. 중합체 (P) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0039] 상기 중합체 (P) 는, 하기 식 (1) 로 나타내는 반복 단위 (p1) 및 그 반복 단위 (p1) 의 이미드화 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 반복 단위를 갖는 중합체여도 된다.

[0040] [화학식 4]



[0041]

[0042] (식 (1) 중, X_1 은 4 가의 유기기를 나타낸다. Y_1 은 상기 특정 디아민으로부터 2 개의 아미노기를 제거한 2 가의 유기기이다. R 및 Z 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 가의 유기기를 나타낸다.)

[0043] 상기 식 (1) 에 있어서의 R, 및 Z 에 있어서의 1 가의 유기기로서는, 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 탄화수소기, 당해 탄화수소기의 메틸렌기를 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -COS-, $-NR^3-$, $-CO-NR^3-$, $-Si(R^3)_2-$ (다만, R^3 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 1 가의 탄화수소기이다), $-SO_2-$ 등으로 치환하여 이루어지는 1 가의 기 A, 상기 1 가의 탄화수소기 또는 상기 1 가의 기 A 의 탄소 원자에 결합되는 수소 원자의 적어도 1 개를 할로겐 원자, 하이드록시기, 알콕시기, 니트로기, 아미노기, 메르캅토기, 니트로소기, 알킬실릴기, 알콕시실릴기, 실란올기, 술피노기, 포스피노기, 카르복시기, 시아노기, 술포기, 아실기 등으로 치환하여 이루어지는 1 가의 기, 복소 고리를 갖는 1 가의 기를 들 수 있다.

[0044] 상기 식 (1) 에 있어서의 R, 및 Z 에 있어서의 1 가의 유기기로서는, 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알키닐기, 또는 tert-부톡시카르보닐기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 한층 더 바람직하다.

[0045] R 및 Z 는, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는다는 관점에서, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 또는 메틸기가 보다 바람직하다.

[0046] 상기 식 (1) 에 있어서의 X_1 로서는, 예를 들어, 후술하는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체에서 유래하는 4 가의 유기기를 들 수 있다. 상기 X_1 에 있어서의 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체의 바람직한 양태로서, 후술하는 중합체 (P) 의 합성에 사용할 수 있는 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체의 바람직한 양태를 들 수 있다.

[0047] 상기 중합체 (P) 의 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산 (P') 는, 상기 디아민 (0) 을 함유하는 디아민 성분과 테트라카복실산 성분의 중합 반응에 의해 얻을 수 있다. 상기 디아민 (0) 은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

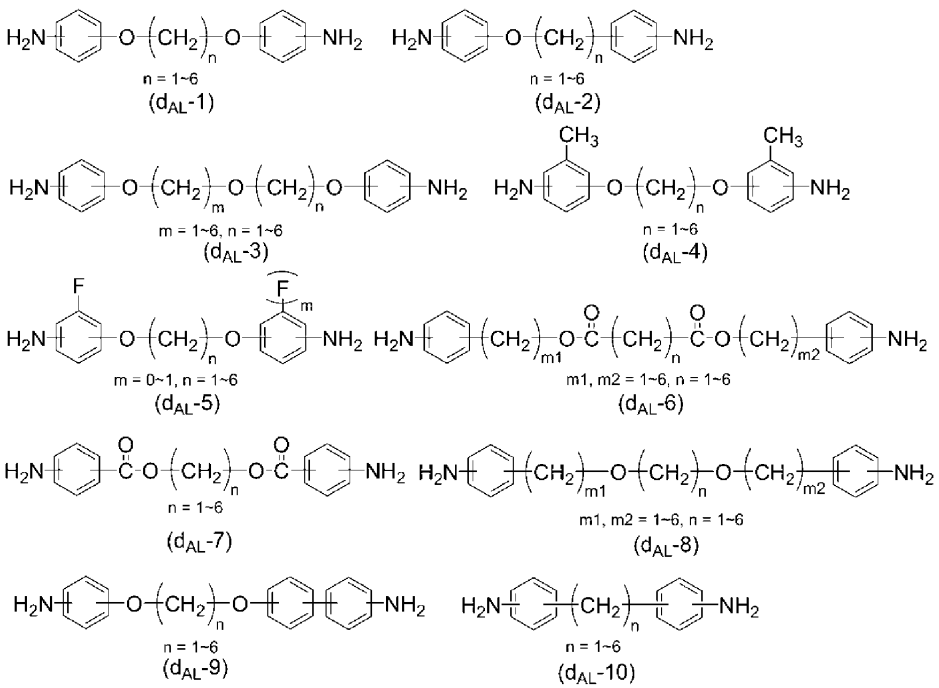
[0048] 디아민 (0) 의 사용량은, 전체 디아민 성분에 대하여 5 몰% 이상이 바람직하고, 10 몰% 이상이 보다 바람직하고, 20 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0049] 상기 폴리아믹산 (P') 의 제조에 사용되는 디아민 성분은, 디아민 (0) 이외의 디아민 (이하, 그 밖의 디아민이라고도 한다) 을 함유하고 있어도 된다. 상기 디아민 (0) 에 추가하여, 그 밖의 디아민을 병용하는 경우에는, 디아민 성분에 대한 디아민 (0) 의 사용량은, 90 몰% 이하가 바람직하고, 80 몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0050] 이하에 그 밖의 디아민의 예를 열거하지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다. 상기 그 밖의 디아민은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. p-페닐렌디아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,5-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 3,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디아미노비페닐, 2,2'-디아미노비페닐, 2,3'-디아미노비페닐, 하기 식 (d_{AL}-1) ~ (d_{AL}-10) 으로 나타내는 디아민, 1,7-비스(4-아미노페녹시)헵탄, 1,7-비스(3-아미노페녹시)헵탄, 1,8-비스(4-아미노페녹시)옥탄, 1,8-비스(3-아미노페녹시)옥탄, 1,9-비스(4-아미노페녹시)노난, 1,9-비스(3-아미노페녹시)노난, 1,10-비스(4-아미노페녹시)데칸, 1,10-비스(3-아미노페녹시)데칸, 1,11-비스(4-아미노페녹시)운데칸, 1,11-비스(3-아미노페녹시)운데칸, 1,12-비스(4-아미노페녹시)도데칸, 1,12-비스(3-아미노페녹시)도데칸, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)디페닐에테르, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시]벤젠, 1,2-비스(6-아미노-2-나프틸옥시)에탄, 1,2-비스(6-아미노-2-나프틸)에탄, 6-[2-(4-아미노페녹시)에톡시]-2-나프틸아민, 1,4-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,4-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(4-아미노벤조에이트), 1,3-페닐렌비스(3-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)테레프탈레이트, 비스(4-아미노페닐)이소프탈레이트, 비스(3-아미노페닐)이소프탈레이트 (이하, 이들 디아민을 그 밖의 디아민 (a) 라고도 한다.) ; 4,4'-디아미노아조벤젠 또는 디아미노트랜 등의 광 배향성기를 갖는 디아민 ; 메타크릴산 2-(2,4-디아미노페녹시)에틸 또는 2,4-디아미노-N,N-디알릴아닐린 등의 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민 ; 1-(4-(2-(2,4-디아미노페녹시)에톡시)페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로파논, 2-(4-(2-하이드록시-2-메틸프로파노일)페녹시)에틸 3,5-디아미노벤조에이트 등의 라디칼 중합 개시제 기능을 갖는 디아민 ; 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 등의 아미드 결합을 갖는 디아민, 1,3-비스(4-아미노페닐)우레아, 1,3-비스(4-아미노벤질)우레아, 1,3-비스(4-아미노페네틸)우레아 등의 우레아 결합을 갖는 디아민 ; 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-메틸페닐)프로판, 4,4'-디아미노벤조페논, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노벤질)벤젠 ; 2,6-디아미노피리딘, 3,4-디아미노피리딘, 2,4-디아미노피리미딘, 3,6-디아미노카르바졸, N-메틸-3,6-디아미노카르바졸, 1,4-비스-(4-아미노페닐)-피페라진, 3,6-디아미노아크리딘, N-에틸-3,6-디아미노카르바졸, N-페닐-3,6-디아미노카르바졸, N-[3-(1H-이미다졸-1-일)프로필] 3,5-디아미노벤즈아미드, 4-[4-[(4-아미노페녹시)메틸]-4,5-디하이드로-4-메틸-2-옥사졸릴]-벤젠아민, 또는 하기 식 (z-1) ~ 식 (z-13) 으로 나타내는 디아민 등의 복소 고리 함유 디아민, 또는 4,4'-디아미노디페닐아민, 4,4'-디아미노디페닐-N-메틸아민, N,N'-비스(4-아미노페닐)-벤

지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸 벤지딘, 또는 N,N'-비스(4-아미노페닐)-N,N'-디메틸-1,4-벤젠디아민 등의 디페닐아민 구조를 갖는 디아민으로 대표되는, 질소 원자 함유 복소 고리, 제 2 급 아미노기 및 제 3 급 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 질소 원자 함유 구조 (이하, 특정한 질소 원자 함유 구조라고도 한다.) 를 갖는 디아민 (다만, 가열에 의해 탈리되고, 수소 원자로 치환되는 보호기가 결합된 아미노기를 분자 내에 갖지 않는다.) ; 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 3,5-디아미노벤질알코올, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르시놀, 4,4'-디아미노-3,3'-디하이드록시비페닐 ; 2,4-디아미노벤조산, 2,5-디아미노벤조산, 3,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노비페닐-3-카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3-카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3-카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노비페닐-2,2'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-4,4'-디카르복실산, 3,3'-디아미노비페닐-2,4'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐메탄-3,3'-디카르복실산, 1,2-비스(4-아미노페닐)에탄-3,3'-디카르복실산, 4,4'-디아미노디페닐에테르-3,3'-디카르복실산 등의 카르복시기를 갖는 디아민 ; 4-(2-(메틸아미노)에틸)아닐린, 4-(2-아미노에틸)아닐린, 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-1H-인단-5-아민, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-6-아민 ; 하기 식 (5-1) ~ (5-6) 등의 기 「-N(D)-」(D 는 가열에 의해 탈리되고 수소 원자로 치환되는 보호기를 나타내고, 바람직하게는 카르바메이트계 보호기이고, 보다 바람직하게는 tert-부톡시카르보닐기이다.) 를 갖는 디아민, 콜레스타닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스테닐옥시-3,5-디아미노벤젠, 콜레스타닐옥시-2,4-디아미노벤젠, 3,5-디아미노벤조산콜레스타닐, 3,5-디아미노벤조산콜레스테닐, 3,5-디아미노벤조산라노스타닐 및 3,6-비스(4-아미노벤조일옥시)콜레스탄 등의 스테로이드 골격을 갖는 디아민, 하기 식 (V-1) ~ (V-2) 로 나타내는 디아민 ; 1,3-비스(3-아미노프로필)-테트라메틸디실록산 등의 실록산 결합을 갖는 디아민 ; 메타자일릴렌디아민, 1,3-프로판디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 국제 공개 제2018/117239호에 기재된 식 (Y-1) ~ (Y-167) 중 어느 것으로 나타내는 기에 2 개의 아미노기가 결합된 디아민 등.

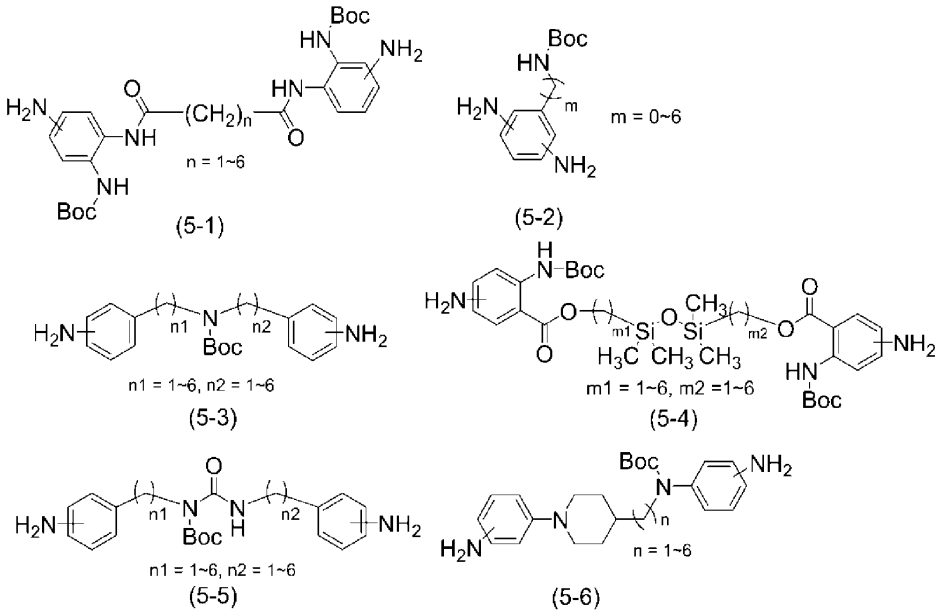
[0051] [화학식 5]



[0052]

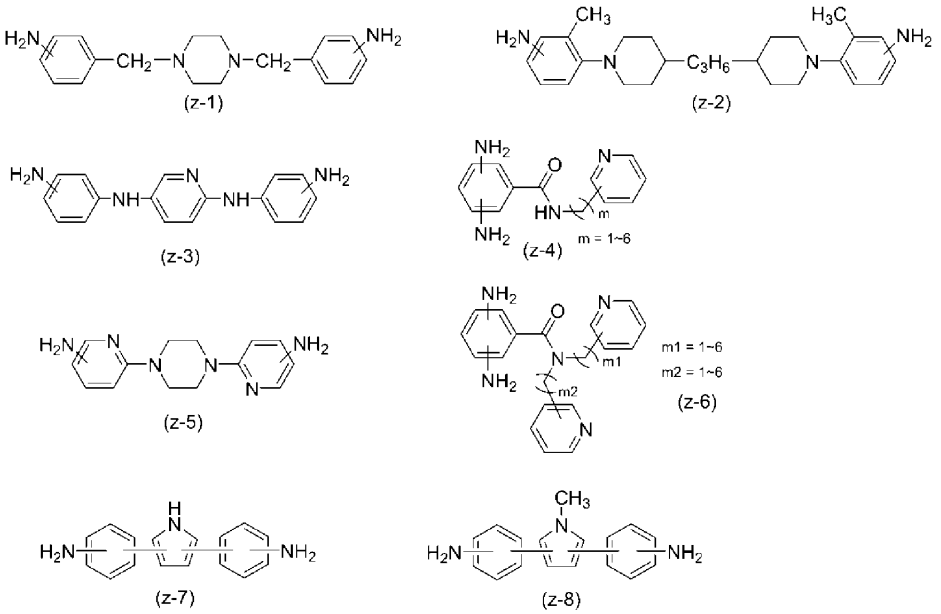
[0053] (식 (d_{AL}-6) 및 (d_{AL}-8) 에 있어서, m1 및 m2 는, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖는다.)

[0054] [화학식 6]



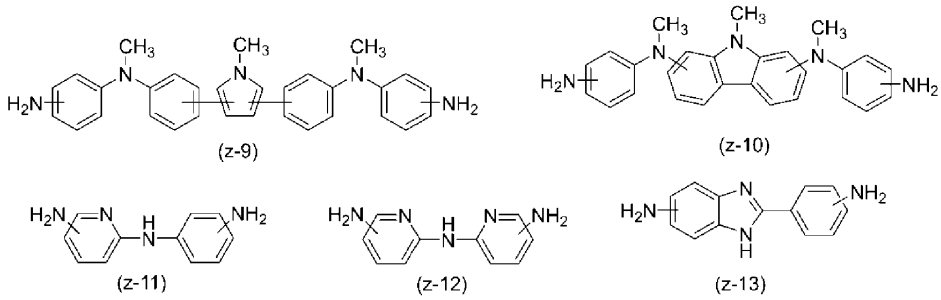
[0055]

[0056] [화학식 7]



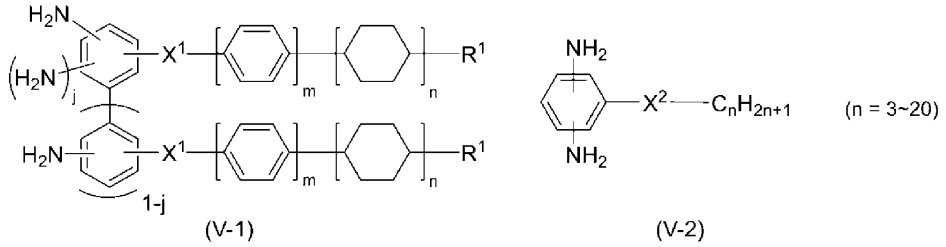
[0057]

[0058] [화학식 8]



[0059]

[0060] [화학식 9]



(V-1) (V-2)

[0061]

[0062] 상기 식 (V-1) 중, m, n 은, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, 1 ≤ m+n ≤ 4 를 만족한다. j 는 0 또는 1 의 정수이다. X^1 은, $-(CH_2)_a-$ (a 는 1 ~ 15 의 정수이다.), -CONH-, -NHCO-, $-CO-N(CH_3)-$, -NH-, -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, -COO- 또는 -OCO- 를 나타낸다. R^1 은, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 불소 원자 함유 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 및 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시알킬기 등의 1 가의 기를 나타낸다. 상기 식 (V-2) 중, X^2 는 -O-, $-CH_2O-$, $-CH_2-OCO-$, -COO- 또는 -OCO- 를 나타낸다. m, n, X^1, R^1 이 2 개 존재하는 경우, 각각 독립적으로 상기 정의를 갖는다.

[0063] 상기 폴리아믹산 (P') 의 제조에 사용되는 디아민 성분은, 본 발명의 효과를 적합하게 얻는다는 관점에서, 그 중에서도, 상기 그 밖의 디아민 (a) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민을 함유하는 것이 바람직하다.

[0064] 상기 디아민 (0) 에 추가하여 그 밖의 디아민을 사용하는 경우, 상기 그 밖의 디아민의 사용량은, 중합체 (P) 의 제조에 사용되는 전체 디아민 성분에 대하여 바람직하게는 10 ~ 90 몰% 이고, 보다 바람직하게는 20 ~ 80 몰% 이다.

[0065] (테트라카르복실산 성분)

[0066] 상기 폴리아믹산 (P') 를 제조하는 경우, 디아민 성분과 반응시키는 테트라카르복실산 성분은, 테트라카르복실산 이무수물뿐만 아니라, 테트라카르복실산, 테트라카르복실산디할라이드, 테트라카르복실산디알킬에스테르, 또는 테트라카르복실산디알킬에스테르디할라이드 등의 테트라카르복실산 이무수물의 유도체를 사용할 수도 있다.

[0067] 상기 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체는, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물, 지환식 테트라카르복실산 이무수물, 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 또는 이것들의 유도체를 들 수 있다. 그 중에서도, 벤젠 고리, 시클로부탄 고리, 시클로펜탄 고리 및 시클로헥산 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 이것들의 유도체를 함유하는 것이 보다 바람직하다.
특히, 시클로부탄 고리, 시클로펜탄 고리 및 시클로헥산 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 이것들의 유도체를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0068] 상기 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0069] 또한, 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물은, 사슬형 탄화수소 구조에 결합되는 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 다만, 사슬형 탄화수소 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없으며, 그 일부에 지환식 구조나 방향 고리 구조를 갖고 있어도 된다.

[0070] 지환식 테트라카르복실산 이무수물은, 지환식 구조에 결합되는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함시켜 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 다만, 이들 4 개의 카르복시기는 모두 방향 고리에는 결합되어 있지 않다. 또, 지환식 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없으며, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 방향 고리 구조를 갖고 있어도 된다.

[0071] 방향족 테트라카르복실산 이무수물은, 방향 고리에 결합되는 적어도 1 개의 카르복시기를 포함시켜 4 개의 카르복시기가 분자 내 탈수함으로써 얻어지는 산 이무수물이다. 다만, 방향 고리 구조만으로 구성되어 있을 필요는 없으며, 그 일부에 사슬형 탄화수소 구조나 지환식 구조를 갖고 있어도 된다.

[0072] 상기 폴리아믹산 (P') 의 제조에 사용할 수 있는 테트라카르복실산 성분으로서는, 바람직하게는 이하의 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체 (본 발명에서는, 이것들을 총칭하여 특정한 테트라카르복실산 유도체라고도 한다) 를 함유한다.

[0073] 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 이무수물 등의 비고리형 지방족 테트라카르복실산 이무수물 ; 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디클로로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디플루오로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-비스(트리플루오로메틸)-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물, 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물, 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, 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 2,4,6,8-테트라카르복시비시클로[3.3.0]옥탄-2 : 4,6 : 8-이무수물 등의 지환식 테트라카르복실산 이무수물 ; 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)-2,2-디페닐프로판 이무수물, 에틸렌글리콜비스안하이드로트리리테메이트, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 4,4'-카르보닐디프탈산 무수물, 4,4'-옥시디(1,4-페닐렌디옥시)비스(프탈산 무수물), 또는 4,4'-메틸렌디(1,4-페닐렌디메틸렌)비스(프탈산 무수물) 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물 ; 그 밖에 일본 공개특허공보 2010-97188호에 기재된 테트라카르복실산 이무수물 등.

[0074] 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체의 바람직한 예로서는, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-디플루오로-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,3-비스(트리플루오로메틸)-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥실테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물, 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-테트라카르복시비시클로[3.3.0]옥탄-2 : 4,6 : 8-이무수물, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 또는 이것들의 유도체이다.

[0075] 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체의 사용 비율은, 사용되는 전체 테트라카르복실산 성분에 대하여 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0076] (액정 배향제)

[0077] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (P), 및 필요에 따라 사용되는 그 밖의 성분이, 바람직하게는 적당한 용매 중에 분산 또는 용해되어 이루어지는 액상 조성물이다.

[0078] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분의 합계 함유량은, 형성시키고자 하는 도막의 두께의 설정에 따라서도 적절히 변경할 수 있지만, 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서, 액정 배향제의 전체 질량에 대하여 1 질량% 이상이 바람직하고, 용액의 보존 안정성 면에서는 10 질량% 이하가 바람직하다.

[0079] 본 발명에 사용되는 중합체 (P) 의 함유량은, 액정 배향제 중에 함유되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여 1 ~ 100 질량부가 바람직하고, 10 ~ 100 질량부가 보다 바람직하고, 20 ~ 100 질량부가 특히 바람직하다.

[0080] 본 발명의 액정 배향제는, 중합체 (P) 이외의 그 밖의 중합체를 함유해도 된다. 그 밖의 중합체의 구체예를 열거하면, 상기 특정 디아민을 갖지 않는 디아민 성분을 사용하여 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미

드 전구체의 이미드화물인 폴리이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (본 발명에서는 중합체 (B) 라고도 한다), 폴리실록산, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리오르가노실록산, 셀룰로오스 유도체, 폴리아세탈, 폴리스티렌 유도체, 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체, 폴리(스티렌-페닐말레이미드) 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 중합체 등을 들 수 있다.

[0081] 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로서는, SMA1000, SMA2000, SMA3000 (Cray Valley 사 제조), GSM301 (기후 쉘락 제조소사 제조) 등을 들 수 있고, 폴리(이소부틸렌-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로서는, 이소밤-600 (쿠라레사 제조) 을 들 수 있다. 폴리(비닐에테르-말레산 무수물) 공중합체의 구체예로서는, Gantrez AN-139 (메틸비닐에테르 무수 말레산 수지, 애쉬랜드사 제조) 를 들 수 있다.

[0082] 그 중에서도, 잔류 DC 유래의 잔상을 적게 한다는 점에서, 중합체 (B) 가 보다 바람직하다.

[0083] 상기 그 밖의 중합체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또한 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 밖의 중합체의 함유 비율은, 액정 배향제 중에 함유되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여 90 질량부 이하가 바람직하고, 10 ~ 90 질량부가 보다 바람직하고, 20 ~ 80 질량부가 더욱 바람직하다.

[0084] 상기 중합체 (P) 의 함유량은, 액정 배향제 중에 함유되는 중합체의 합계 100 질량부에 대하여 90 질량부 이하여도 되고, 80 질량부 이하여도 된다.

[0085] (중합체 (B))

[0086] 상기 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 성분의 구체예는, 바람직한 구체예를 포함시켜, 중합체 (P) 에서 예시한 화합물과 동일한 화합물을 들 수 있다. 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 테트라카르복실산 성분은, 보다 바람직하게는 벤젠 고리, 시클로부탄 고리, 시클로펜탄 고리 및 시클로헥산 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 부분 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물 또는 이것들의 유도체를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체가 더욱 바람직하고, 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체의 보다 바람직한 구체예를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0087] 또, 상기 특정한 테트라카르복실산 유도체의 사용량은, 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 전체 테트라카르복실산 성분에 대하여 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상이 더욱 바람직하다.

[0088] 중합체 (B) 를 얻기 위한 디아민 성분으로서는, 예를 들어 상기 중합체 (P) 에서 예시한 디아민을 들 수 있다. 그 중에서도, 분자 내에 우레아 결합, 아미드 결합, 카르복시기 및 하이드록시기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 디아민, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 상기 식 (d_{AL}-1) ~ (d_{AL}-10) 으로 나타내는 디아민, 및 상기 특정한 질소 원자 함유 구조를 갖는 디아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 디아민 (본 발명에서는, 이것들을 특정 디아민 (b) 라고도 한다) 을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 디아민 성분은, 1 종의 디아민을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0089] 상기 특정 디아민 (b) 를 사용하는 경우, 그 사용량은, 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 전체 디아민 성분의 10 몰% 이상이 바람직하고, 20 몰% 이상이 보다 바람직하다. 특정 디아민 (b) 이외의 디아민을 사용하는 경우, 그 사용량은, 중합체 (B) 의 제조에 사용되는 전체 디아민 성분의 90 몰% 이하가 바람직하고, 80 몰% 이하가 보다 바람직하다.

[0090] (폴리아믹산의 제조)

[0091] 폴리아믹산의 제조는, 디아민 성분과 테트라카르복실산 성분을 유기 용매 중에서 반응시킴으로써 행해진다. 폴리아믹산의 제조 반응에 제공되는 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 사용 비율은, 디아민 성분의 아미노기 1 당량에 대하여 테트라카르복실산 성분의 산 무수물기가 0.5 ~ 2 당량이 되는 비율이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.8 ~ 1.2 당량이다. 통상적인 중축합 반응과 마찬가지로, 이 테트라카르복실산 성분의 산 무수물기의 당량이 1 당량에 가까울수록, 생성되는 폴리아믹산의 분자량은 커진다.

[0092] 폴리아믹산의 제조에 있어서의 반응 온도는 -20 ~ 150 ℃ 가 바람직하고, 0 ~ 100 ℃ 가 보다 바람직하다. 또, 반응 시간은 0.1 ~ 24 시간이 바람직하고, 0.5 ~ 12 시간이 보다 바람직하다. 폴리아믹산의 제조는 임의의 농도로 행할 수 있다. 폴리아믹산의 농도는, 바람직하게는 1 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다. 반응 초기는 고농도로 실시하고, 그 후, 용매를 추가할 수도 있다.

[0093] 상기 유기 용매의 구체예로서는, 시클로헥사논, 시클로펜타논, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭사이드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 들 수 있다. 또한, 중합체의 용매 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 또는 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 용매를 사용할 수 있다.

[0094] (폴리아믹산에스테르의 제조)

[0095] 폴리아믹산에스테르는, 예를 들어, [I] 상기의 방법으로 얻어진 폴리아믹산과 에스테르화제를 반응시키는 방법, [II] 테트라카르복실산디에스테르와 디아민을 반응시키는 방법, [III] 테트라카르복실산디에스테르디할로겐화물과 디아민을 반응시키는 방법, 등의 이미 알려진 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0096] (폴리이미드의 제조)

[0097] 폴리이미드는, 상기 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르 등의 폴리이미드 전구체를 폐환 (閉環) (이미드화) 시킴으로써 폴리이미드를 얻을 수 있다. 또한, 본 명세서에서 말하는 이미드화율이란, 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체 유래의 이미드기와 카르복시기 (또는 그 유도체) 의 합계량에서 차지하는 이미드기의 비율을 말한다. 이미드화율은, 반드시 100 % 일 필요는 없으며, 용도나 목적에 따라 임의로 조정할 수 있다.

[0098] 폴리이미드 전구체를 이미드화시키는 방법으로서는, 폴리이미드 전구체의 용액을 그대로 가열하는 열 이미드화 또는 폴리이미드 전구체의 용액에 촉매를 첨가하는 촉매 이미드화를 들 수 있다.

[0099] 폴리이미드 전구체를 용액 중에서 열 이미드화시키는 경우의 온도는, 바람직하게는 100 ~ 400 ℃ 이고, 보다 바람직하게는 120 ~ 250 ℃ 이고, 이미드화 반응에 의해 생성되는 물을 계 외로 제거하면서 실시하는 것이 바람직하다.

[0100] 폴리이미드 전구체의 촉매 이미드화는, 폴리이미드 전구체의 용액에, 염기성 촉매와 산 무수물을 첨가하고, 바람직하게는 −20 ~ 250 ℃, 보다 바람직하게는 0 ~ 180 ℃ 에서 교반함으로써 실시할 수 있다. 염기성 촉매의 양은 아믹산기의 바람직하게는 0.5 ~ 30 몰배, 보다 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이고, 산 무수물의 양은 아믹산기의 바람직하게는 1 ~ 50 몰배, 보다 바람직하게는 3 ~ 30 몰배이다. 염기성 촉매로서는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민 또는 트리옥틸아민 등을 들 수 있으며, 그 중에서도, 피리딘은 반응을 진행시키는 데에 적당한 염기성을 가지므로 바람직하다. 산 무수물로서는, 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산 또는 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 무수 아세트산을 사용하면 반응 종료 후의 정제가 용이해지므로 바람직하다. 촉매 이미드화에 의한 이미드화율은, 촉매량과 반응 온도, 반응 시간을 조절함으로써 제어할 수 있다.

[0101] 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드의 반응 용액으로부터, 생성된 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드를 회수하는 경우에는, 반응 용액을 용매에 투입하여 침전시키면 된다. 침전에 사용하는 용매로서는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 벤젠, 물 등을 들 수 있다. 용매에 투입하여 침전시킨 중합체는 여과하여 회수한 후, 상압 또는 감압하에서 상온 또는 가열하여 건조시킬 수 있다. 또, 회수된 중합체를, 유기 용매에 재용해시키고, 재침전 회수하는 조작을 2 ~ 10 회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 적게 할 수 있다. 이 때의 용매로서, 예를 들어, 알코올, 케톤 또는 탄화수소 등을 들 수 있으며, 이것들 중에서 선택되는 3 종류 이상의 용매를 사용하면, 한층 더 정제의 효율이 상승되므로 바람직하다.

[0102] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체나 폴리이미드를 제조할 때에 있어서, 테트라카르복실산 이무수물 또는 그 유도체를 함유하는 테트라카르복실산 성분, 및 상기 디아민을 함유하는 디아민 성분과 함께, 적당한 말단 밀봉제를 사용하여 말단 밀봉형의 중합체를 제조해도 된다. 말단 밀봉형의 중합체는, 도막에 의해 얻어지는 액정 배향막의 막 경도의 향상이나, 시일제와 액정 배향막의 밀착 특성의 향상이라는 효과를 갖는다.

[0103] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 전구체나 폴리이미드의 말단의 예로서는, 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기 또는 후술하는 말단 밀봉제에서 유래하는 기를 들 수 있다. 아미노기, 카르복시기, 산 무수물기는 통상적인 축합 반응에 의해 얻거나, 또는 이하의 말단 밀봉제를 사용하여 말단을 밀봉함으로써 얻을 수 있다.

[0104] 말단 밀봉제로서는, 예를 들어, 무수 아세트산, 무수 말레산, 무수 나딕산, 무수 프탈산, 무수 이타콘산, 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-하이드록시프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 3-(3-트리메톡시실릴)프로

필)-3,4-디하이드로푸란-2,5-디온, 4,5,6,7-테트라플루오로이소벤조푸란-1,3-디온, 4-에티닐프탈산 무수물 등의 산 무수물 ; 이탄산디-tert-부틸, 이탄산디알릴 등의 이탄산디에스테르 화합물 ; 아크릴로일클로라이드, 메타크릴로일클로라이드, 니코틴산클로라이드 등의 클로로카르보닐 화합물 ; 아닐린, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 시클로헥실아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민 등의 모노아민 화합물 ; 에틸이소시아네이트, 페닐이소시아네이트, 나프틸이소시아네이트, 또는 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 등의 불포화 결합을 갖는 이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0105] 말단 밀봉제의 사용 비율은, 사용하는 디아민 성분의 합계 100 몰부에 대하여 0.01 ~ 20 몰부로 하는 것이 바람직하고, 0.01 ~ 10 몰부로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0106] 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 바람직하게는 1,000 ~ 500,000 이고, 보다 바람직하게는 2,000 ~ 300,000 이다. 또, Mw 와 GPC 에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 (Mn) 의 비로 나타내는 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, 바람직하게는 15 이하이고, 보다 바람직하게는 10 이하이다. 이러한 분자량 범위에 있음으로써, 액정 표시 소자의 양호한 액정 배향성을 확보할 수 있다.

[0107] 본 발명에 관련된 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 중합체 (P) 나 필요에 따라서 첨가되는 그 밖의 중합체가 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸락트아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, 테트라메틸우레아, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸술폭사이드, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, N-(n-프로필)-2-피롤리돈, N-이소프로필-2-피롤리돈, N-(n-부틸)-2-피롤리돈, N-(tert-부틸)-2-피롤리돈, N-(n-펜틸)-2-피롤리돈, N-(3-메톡시프로필)-2-피롤리돈, N-(2-에톡시에틸)-2-피롤리돈, N-(4-메톡시부틸)-2-피롤리돈, N-시클로헥실-2-피롤리돈 (이것들을 총칭하여 양용매라고도 한다) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드 또는 γ-부티로락톤이 바람직하다. 양용매의 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 용매 전체의 20 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하고, 특히 바람직한 것은 30 ~ 80 질량% 이다.

[0108] 또, 액정 배향제에 함유되는 유기 용매는, 상기 용매에 추가하여 액정 배향제를 도포할 때의 도포성이나 도막의 표면 평활성을 향상시키는 용매 (빈용매라고도 한다) 를 병용한 혼합 용매의 사용이 바람직하다. 빈용매의 구체예를 하기 하지만, 이것들에 한정되지 않는다. 빈용매의 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 용매 전체의 1 ~ 80 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 70 질량% 가 특히 바람직하다. 빈용매의 종류 및 함유량은, 액정 배향제의 도포 장치, 도포 조건, 도포 환경 등에 따라 적절히 선택된다.

[0109] 빈용매로서는, 예를 들어, 디이소프로필에테르, 디이소부틸에테르, 디이소부틸카르비놀(2,6-디메틸-4-헵탄올), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 3-에톡시부틸아세테이트, 1-메틸펜틸아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 1-(2-부톡시에톡시)-2-프로판올, 2-(2-부톡시에톡시)-1-프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산시클로헥실, 아세트산4-메틸-2-펜틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 락트산n-부틸, 락트산이소아밀, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디이소부틸케톤(2,6-디메틸-4-헵타논) 등을 들 수 있다.

[0110] 그 중에서도, 디이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 또는 디이소부틸케톤이 바람직하다.

[0111] 양용매와 빈용매의 바람직한 용매의 조합으로서는, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜디아세테이트, N,N-디메틸락트아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 3-에톡시프로피온산에틸과 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N,N-디메틸락트아미드와 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N,N-디메틸락트아미드와 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노에틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜모노메틸에테르와 부틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸락트아미드와 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디에틸렌글리콜디에틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜모노부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, γ-부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 디이소부틸케톤, γ-부티로락톤과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논과 프로필렌글리콜디아세테이트, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소프로필에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸카르비놀, N-메틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 디에틸렌글리콜디에틸에테르와 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 프로필렌글리콜디아세테이트, N-에틸-2-피롤리돈과 프로필렌글리콜모노부틸에테르와 디이소부틸케톤, N-에틸-2-피롤리돈과 γ-부티로락톤과 디이소부틸케톤, N-에틸-2-피롤리돈과 N,N-디메틸락트아미드와 디이소부틸케톤, N-메틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르와 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, γ-부티로락톤과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 디프로필렌글리콜디메틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트와 프로필렌글리콜디메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 아세트산4-메틸-2-펜틸과 에틸렌글리콜모노부틸에테르, N-에틸-2-피롤리돈과 아세트산시클로헥실과 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 시클로펜타논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈과 시클로헥사논과 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등을 들 수 있다.

[0112] (액정 배향제)

[0113] 본 발명의 액정 배향제는, 상기 중합체 (P), 상기 그 밖의 중합체, 및 상기 유기 용매에 추가하여, 그것 이외의 성분 (이하, 첨가제 성분이라고도 한다) 을 함유해도 된다. 이러한 첨가제 성분으로서는, 예를 들어, 옥시라닐기, 옥세타닐기, 블록 이소시아네이트기, 옥사졸린기, 시클로카보네이트기, 하이드록시기 및 알콕시기에서 선택되는 적어도 1 종의 치환기를 갖는 가교성 화합물, 그리고 중합성 불포화기를 갖는 가교성 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가교성 화합물, 관능성 실란 화합물, 금속 킬레이트 화합물, 경화 촉진제, 계면 활성제, 산화 방지제, 증감제, 방부제, 얻어지는 액정 배향막의 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 화합물 등을 들 수 있다.

[0114] 상기 가교성 화합물의 바람직한 구체예로서는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, 에피코트 828 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 에피코트 807 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비스페놀 F 형 에폭시 수지, YX-8000 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 수소 첨가 비스페놀 A 형 에폭시 수지, YX6954BH30 (미츠비시 케미컬사 제조) 등의 비페닐 골격 함유 에폭시 수지, EPPN-201 (닛폰 화약사 제조) 등의 페놀노볼락형 에폭시 수지,

EOCN-102S (닛폰 화약사 제조) 등의 (o,m,p-)크레졸노볼락형 에폭시 수지, TEPIC (닛산 화학사 제조) 등의 트리글리시딜이소시아누레이트, 셀록사이드 2021P (다이셀 화학 공업사 제조) 등의 지환식 에폭시 수지, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일릴렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로헥산, 또는 N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄으로 대표되는 3 급 질소 원자를 함유하는 화합물, 테트라키스(글리시딜옥시메틸)메탄 등의 옥시라닐기를 2 개 이상 갖는 화합물 ; WO2011/132751호의 단락 [0170] ~ [0175] 에 기재된 2 개 이상의 옥세타닐기를 2 개 이상 갖는 화합물 ; 코로네이트 AP 스테이블 M, 코로네이트 2503, 2515, 2507, 2513, 2555, 밀리오네이트 MS-50 (이상, 토소사 제조), 타케네이트 B-830, B-815N, B-820NSU, B-842N, B-846N, B-870N, B-874N, B-882N (이상, 미츠이 화학사 제조) 등의 블록 이소시아네이트기를 갖는 화합물 ; 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(5-메틸-2-옥사졸린), 1,2,4-트리스-(2-옥사졸리닐-2)-벤젠, 에포크로스 (닛폰 촉매사 제조) 와 같은 옥사졸린기를 갖는 화합물 ; WO2011/155577호 공보의 단락 [0025] ~ [0030], [0032] 에 기재된 시클로카보네이트기를 갖는 화합물 ; N,N,N',N'-테트라키스(2-하이드록시에틸)아디포아미드, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디메톡시메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 등의 하이드록시기나 알콕시기를 갖는 화합물 ; 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트 (1,2-, 1,3-체 혼합물), 글리세린트리스(메트)아크릴레이트, 글리세롤1,3-디글리세롤레이트디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 헥사에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 상기 가교성 화합물의 함유량은 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0115] 상기 유전율이나 전기 저항을 조정하기 위한 화합물로서는, 3-피콜릴아민 등의 질소 원자 함유 방향족 복소 고리를 갖는 모노아민을 들 수 있다. 질소 원자 함유 방향족 복소 고리를 갖는 모노아민의 함유량은 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0116] 상기 관능성 실란 화합물의 바람직한 구체예로서는, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 트리스[3-(트리메톡시실릴)프로필]이소시아누레이트, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다. 관능성 실란 화합물의 함유량은, 액정 배향제에 함유되는 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 질량부이다.

[0117] 액정 배향제에 있어서의 고형분 농도 (액정 배향제의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에서 차지하는 비율) 는, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절히 선택되지만, 바람직하게는 1 ~ 10 질량% 이다.

[0118] 특히 바람직한 고형분 농도의 범위는, 기판에 액정 배향제를 도포할 때에 사용하는 방법에 따라 다르다. 예를 들어 스핀 코트법을 사용하는 경우에는, 고형분 농도가 1.5 ~ 4.5 질량% 인 것이 특히 바람직하다. 인쇄법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 3 ~ 9 질량% 로 하고, 그에 따라 용액 점도를 12 ~ 50 mPa·s 로 하는 것이 특히 바람직하다. 잉크젯법에 의한 경우에는, 고형분 농도를 1 ~ 5 질량% 로 하고, 그에 따라 용액 점도를 3 ~ 15 mPa·s 로 하는 것이 특히 바람직하다. 액정 배향제를 조제할 때의 온도는, 바람직하게는 10 ~ 50 ℃ 이고, 보다 바람직하게는 20 ~ 30 ℃ 이다.

[0119] (액정 배향막 및 액정 표시 소자)

[0120] 본 발명에 관련된 액정 표시 소자는, 상기 액정 배향제를 사용하여 형성한 액정 배향막을 구비한다. 액정 표시 소자의 동작 모드는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, TN 방식, STN 방식, 수직 배향 방식 (VA-MVA 방식, VA-PVA 방식 등을 포함한다.), 면내 스위칭 방식 (IPS 방식, FFS 방식), 광학 보상 벤드 방식 (OCB 방식) 등 각종의 동작 모드에 적용할 수 있다.

[0121] 본 발명의 액정 표시 소자는, 예를 들어, 이하의 공정 (1) ~ (4) 를 포함하는 방법, 공정 (1) ~ (2) 및 (4) 를 포함하는 방법, 공정 (1) ~ (3), (4-2) 및 (4-4) 를 포함하는 방법, 또는 공정 (1) ~ (3), (4-3) 및 (4-4) 를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0122] <공정 (1) : 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정>

[0123] 공정 (1) 은, 액정 배향제를 기판 상에 도포하는 공정이다. 공정 (1) 의 구체예는 이하와 같다.

[0124] 패터닝된 투명 도전막이 형성되어 있는 기판의 일면에, 액정 배향제를, 예를 들면 롤 코터법, 스핀 코트법, 인쇄법, 잉크젯법, 또는 스프레이법 등의 적절한 도포 방법에 의해 도포한다. 여기서 기판의 재질로서는, 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 유리, 질화규소와 함께 아크릴, 폴리카보네이트 등의 플라스틱 등을 사용할 수도 있다. 또, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편측의 기판에만이라면, 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것이어도 사용할 수 있으며, 이 경우의 전극에는 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.
또, IPS 방식 또는 FFS 방식의 액정 표시 소자를 제조하는 경우에는, 빗살형으로 패터닝된 투명 도전막 또는 금속막으로 이루어지는 전극이 형성되어 있는 기판과, 전극이 형성되어 있지 않은 대향 기판을 사용한다.

[0125] IPS 방식의 액정 표시 소자에 있어서 사용되는 빗살 전극 기판인 IPS 기판은, 예를 들면, 기재와, 기재 상에 형성되고 빗살 형상으로 배치된 복수의 선상 전극과, 기재 상에 선상 전극을 덮도록 형성된 액정 배향막을 갖는다.

[0126] 또한, FFS 방식의 액정 표시 소자에 있어서 사용되는 빗살 전극 기판인 FFS 기판은, 예를 들면, 기재와, 기재 상에 형성된 면 전극과, 면 전극 상에 형성된 절연막과, 절연막 상에 형성되고 빗살 형상으로 배치된 복수의 선상 전극과, 절연막 상에 선상 전극을 덮도록 형성된 액정 배향막을 갖는다.

[0127] 액정 배향제를 기판에 도포하여, 성막하는 방법의 보다 바람직한 예로서는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 또는 플렉소 인쇄 등의 인쇄법, 스핀 코트법, 잉크젯법, 또는 스프레이법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 플렉소 인쇄, 스핀 코트법, 또는 잉크젯법에 의한 도포, 성막법을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0128] <공정 (2) : 도포한 액정 배향제를 소성하는 공정>

[0129] 공정 (2) 는, 기판 상에 도포한 액정 배향제를 소성하여, 막을 형성하는 공정이다. 공정 (2) 의 구체예는 이하와 같다.

[0130] 공정 (1) 에 있어서 액정 배향제를 기판 상에 도포한 후에는, 핫 플레이트, 열 순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해, 용매를 증발시키거나, 폴리아믹산으로 대표되는 폴리이미드 전구체의 열 이미드화를 실시하거나 할 수 있다. 액정 배향제를 도포한 후의 건조, 소성 공정은, 임의의 온도와 시간을 선택할 수 있으며, 복수 회 실시해도 된다. 액정 배향제를 소성하는 온도로서는, 예를 들어 40 ~ 180 ℃ 에서 실시할 수 있다. 프로세스를 단축시키는 관점에서, 40 ~ 150 ℃ 에서 실시해도 된다. 소성 시간으로서는 특별히 한정되지 않지만, 1 ~ 10 분 또는 1 ~ 5 분을 들 수 있다. 폴리아믹산으로 대표되는 폴리이미드 전구체의 열 이미드화를 실시하는 경우에는, 상기 공정 후, 예를 들어 150 ~ 300 ℃, 또는 150 ~ 250 ℃ 에서 소성하는 공정을 추가해도 된다. 소성 시간으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 5 ~ 40 분이고, 바람직하게는 5 ~ 30 분의 소성 시간을 들 수 있다.

[0131] 소성 후의 막상물의 막두께는, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 5 ~ 300 nm 가 바람직하고, 10 ~ 200 nm 가 보다 바람직하다.

[0132] <공정 (3) : 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정>

[0133] 공정 (3) 은, 경우에 따라 공정 (2) 에서 얻어진 막에 배향 처리하는 공정이다. 즉, IPS 방식 또는 FFS 방식 등의 수평 배향 방식의 액정 표시 소자에서는 그 도막에 대해 배향능 부여 처리를 실시한다. 한편, VA 방식 또는 PSA (Polymer Sustained Alignment) 방식 등의 수직 배향 방식의 액정 표시 소자에서는, 형성된 도막을 그대로 액정 배향막으로서 사용할 수 있지만, 그 도막에 대해 배향능 부여 처리를 실시해도 된다. 액정 배향막의 배향 처리 방법으로서는, 러빙 배향 처리법, 광 배향 처리법을 들 수 있다. 광 배향 처리법으로서는, 상기 막상물의 표면에, 일정 방향으로 편광된 방사선을 조사하고, 경우에 따라, 가열 처리를 실시하여, 액정 배향성 (액정 배향능이라고도 한다) 을 부여하는 방법을 들 수 있다. 방사선으로서는, 100 ~ 800 nm 의 파장을 갖는 자외선 또는 가시광선을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게는 100 ~ 400 nm, 보다 바람직하게는 200 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 자외선이다.

[0134] 상기 방사선의 조사량은, 1 ~ 10,000 mJ/㎠ 가 바람직하고, 그 중에서도 100 ~ 5,000 mJ/㎠ 가 보다 바람직하다. 또, 방사선을 조사하는 경우, 액정 배향성을 개선하기 위해서, 상기 막상물을 갖는 기판을, 50 ~ 250 ℃ 에서 가열하면서 조사해도 된다. 이와 같이 해서 제조된 상기 액정 배향막은, 액정 분자를 일정한 방향으로 안정적으로 배향시킬 수 있다.

[0135] 또한, 상기의 방법으로 편광된 방사선을 조사한 도막이나 러빙 배향 처리를 실시한 도막에, 물이나 용매를 사용하여, 접촉 처리해도 된다. 또, 상기 배향 처리를 실시한 막은, 접촉 처리를 실시하지 않고, 가열 처리를 실시해도 된다. 또한, 상기 접촉 처리를 실시한 막에 추가로 가열 처리를 실시해도 된다.

[0136] 상기 접촉 처리에 사용하는 용매로서는, 방사선의 조사에 의해 막상물로부터 생성된 분해물을 용해하는 용매이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체예로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올아세테이트, 부틸셀로솔브, 락트산에틸, 락트산메틸, 디아세톤알코올, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산시클로헥실 등을 들 수 있다. 용매는, 1 종류여도 되고, 2 종류 이상 조합해도 된다.

[0137] 상기 방사선을 조사한 도막에 대한 가열 처리의 온도는, 50 ~ 300 ℃ 가 보다 바람직하고, 120 ~ 250 ℃ 가 더욱 바람직하다. 가열 처리의 시간으로서는, 각각 1 ~ 30 분으로 하는 것이 바람직하다.

[0138] ＜공정 (4) : 액정 셀을 제조하는 공정＞

[0139] 상기와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기판을 2 장 준비하고, 대향 배치된 2 장의 기판 사이에 액정을 배치한다. 구체적으로는 이하의 2 가지 방법을 들 수 있다.

[0140] 제 1 방법은, 먼저, 각각의 액정 배향막이 대향하도록 간극 (셀 갭) 을 개재하여 2 장의 기판을 대향 배치한다. 이어서, 2 장의 기판의 주변부를 시일제를 사용하여 첩합하고, 기판 표면 및 시일제에 의해 구획된 셀 갭 내에 액정 조성물을 주입 충전하여 막면에 접촉한 후, 주입 구멍을 밀봉한다.

[0141] 상기 액정 조성물로서는, 특별히 제한은 없고, 적어도 1 종의 액정 화합물 (액정 분자) 을 함유하는 조성물로서, 유전율 이방성이 정 또는 부인 각종의 액정 조성물을 사용할 수 있다. 또한, 이하에서는, 유전율 이방성이 정인 액정 조성물을, 포지티브형 액정이라고도 하고, 유전율 이방성이 부인 액정 조성물을, 네거티브형 액정이라고도 한다.

[0142] 상기 액정 조성물은, 불소 원자, 하이드록시기, 아미노기, 불소 원자 함유기 (예 : 트리플루오로메틸기), 시아노기, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 이소티오시아네이트기, 복소 고리, 시클로알칸, 시클로알켄, 스테로이드 골격, 벤젠 고리, 또는 나프탈렌 고리를 갖는 액정 화합물을 함유해도 되고, 분자 내에 액정성을 발현하는 강직한 부위 (메소겐 골격) 를 2 개 이상 갖는 화합물 (예를 들어, 강직한 2 개의 비페닐 구조, 또는 터페닐 구조가 알킬기로 연결된 바이메소겐 화합물 등) 을 함유해도 된다. 액정 조성물은, 네마틱상을 나타내는 액정 조성물, 스멕틱상을 나타내는 액정 조성물, 또는 콜레스테릭상을 나타내는 액정 조성물이어도 된다.

[0143] 또, 상기 액정 조성물은, 액정 배향성을 향상시키는 관점에서, 첨가물을 추가로 첨가해도 된다. 이와 같은 첨가물은, 중합성기 (메타(아)크릴로일기 등) 를 갖는 화합물 등의 광 중합성 모노머 ; 광학 활성인 화합물 (예 : 머크 (주) 사 제조의 S-811 등) ; 산화 방지제 ; 자외선 흡수제 ; 색소 ; 소포제 ; 중합 개시제 ; 또는 중합 금지제 등을 들 수 있다.

[0144] 포지티브형 액정으로서는, 머크사 제조의 ZLI-2293, ZLI-4792, MLC-2003, MLC-2041, MLC-3019 또는 MLC-7081 등을 들 수 있다.

[0145] 네거티브형 액정으로서는, 예를 들어 머크사 제조의 MLC-6608, MLC-6609, MLC-6610, MLC-6882, MLC-6886, MLC-7026, MLC-7026-000, MLC-7026-100, 또는 MLC-7029 등을 들 수 있다.

[0146] 또한, PSA 모드에서는, 중합성기를 갖는 화합물을 함유하는 액정으로서, 머크사 제조의 MLC-3023 을 들 수 있다.

[0147] 또, 제 2 방법은, ODF (One Drop Fill) 방식이라고 불리는 수법이다. 액정 배향막을 형성한 2 장의 기판 중 일방의 기판 상의 소정 장소에, 예를 들어 자외광 경화성의 시일제를 도포하고, 추가로 액정 배향막면 상의 소정의 몇 군데에 액정 조성물을 적하한다. 그 후, 액정 배향막이 대향하도록 타방의 기판을 첩합하고 액정 조성물을 기판의 전체면에 눌러 퍼지게 하여 막면에 접촉시킨다. 이어서, 기판의 전체면에 자외광을 조사하여 시일제를 경화시킨다. 어느 방법에 의한 경우에도, 추가로, 사용한 액정 조성물이 등방상을 취하는 온도

까지 가열한 후, 실온까지 서랭시킴으로써, 액정 충전 시의 유동 배향을 제거하는 것이 바람직하다.

[0148] 또한, 도막에 대해 러빙 배향 처리를 실시한 경우에는, 2 장의 기판은, 각 도막에 있어서의 러빙 방향이 서로 소정의 각도, 예를 들어 직교 또는 역평행이 되도록 대향 배치된다.

[0149] 시일제로서는, 예를 들어 경화제 및 스페이서로서의 산화알루미늄구 (球) 를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다. 액정으로서는, 네마틱 액정 및 스멕틱 액정을 들 수 있으며, 그 중에서도 네마틱 액정이 바람직하다.

[0150] 본 발명의 액정 배향제는, 전극을 구비한 1 쌍의 기판의 사이에 액정층을 가지며 이루어지고, 1 쌍의 기판의 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 배치하고, 전극 사이에 전압을 인가하면서, 활성 에너지선의 조사 및 가열 중 적어도 일방에 의해, 중합성 화합물을 중합시키는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자 (PSA 방식의 액정 표시 소자) 에도 바람직하게 사용된다.

[0151] 또, 본 발명의 액정 배향제는, 전극을 구비한 1 쌍의 기판 사이에 액정층을 가지며 이루어지고, 상기 1 쌍의 기판 사이에 활성 에너지선 및 열 중 적어도 일방에 의해 중합되는 중합성기를 함유하는 액정 배향막을 배치하고, 전극 사이에 전압을 인가하는 공정을 거쳐 제조되는 액정 표시 소자 (SC-PVA 방식의 액정 표시 소자) 에도 바람직하게 사용된다.

[0152] <공정 (4-2) : PSA 방식의 액정 표시 소자의 경우>

[0153] 중합성 화합물을 함유하는 액정 조성물을 주입 또는 적하하는 점 이외에는 상기 (4) 와 동일하게 실시된다. 중합성 화합물로서는, 예를 들면 아크릴레이트기나 메타크릴레이트기 등의 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 이상 갖는 중합성 화합물을 들 수 있다.

[0154] <공정 (4-3) : SC-PVA 방식의 액정 표시 소자의 경우>

[0155] 상기 (4) 와 동일하게 한 후, 후술하는 자외선을 조사하는 공정을 거쳐 액정 표시 소자를 제조하는 방법을 채용해도 된다. 이 방법에 따르면, 상기 PSA 방식의 액정 표시 소자를 제조하는 경우와 마찬가지로, 적은 광 조사량으로 응답 속도가 우수한 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 중합성기를 갖는 화합물은, 상기 중합성 불포화기를 분자 내에 1 개 이상 갖는 화합물이어도 되고, 그 함유량은, 모든 중합체 성분 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다. 또, 상기 중합성기는 액정 배향제에 사용하는 중합체가 갖고 있어도 되고, 이와 같은 중합체로서는, 예를 들어 상기 광 중합성기를 말단에 갖는 디아민을 함유하는 디아민 성분을 반응에 사용하여 얻어지는 중합체를 들 수 있다.

[0156] <공정 (4-4) : 자외선을 조사하는 공정>

[0157] 상기 (4-2) 또는 (4-3) 에서 얻어진 1 쌍의 기판이 갖는 도전막 사이에 전압을 인가한 상태에서 액정 셀에 광조사한다. 여기서 인가하는 전압은, 예를 들어 5 ~ 50 V 의 직류 또는 교류로 할 수 있다. 또, 조사하는 광으로서는, 예를 들어 150 ~ 800 ㎚ 파장의 광을 포함하는 자외선 및 가시광선을 사용할 수 있지만, 300 ~ 400 ㎚ 파장의 광을 포함하는 자외선이 바람직하다. 조사 광의 광원으로서는, 예를 들어 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 중수소 램프, 메탈 할라이드 램프, 아르곤 공명 램프, 크세논 램프, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다. 광의 조사량은, 바람직하게는 1,000 ~ 200,000 J/m^2 이고, 보다 바람직하게는 1,000 ~ 100,000 J/m^2 이다.

[0158] 그리고, 필요에 따라 액정 셀의 외측 표면에 편광판을 첩합함으로써 액정 표시 소자를 얻을 수 있다. 액정 셀의 외표면에 첩합되는 편광판으로서는, 폴리비닐알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 「H 막」이라고 칭해지는 편광 필름을 아세트산셀룰로오스 보호막 사이에 끼운 편광판 또는 H 막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.

[0159] 실시예

[0160] 이하에 실시예를 열거하며, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 사용된 화합물의 약호 및 각 물성의 측정 방법은, 이하와 같다.

[0161] (유기 용매)

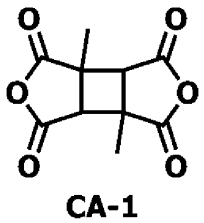
[0162] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0163] BCS : 부틸셀로솔브(에틸렌글리콜모노부틸에테르)

[0164] (산 이무수물)

[0165] CA-1 : 하기 식 (CA-1) 로 나타내는 화합물

[0166] [화학식 10]



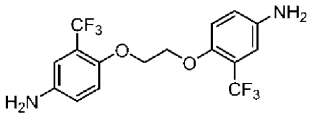
CA-1

[0167]

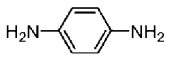
[0168] (디아민)

[0169] DA-1 ~ DA-5 : 각각 하기 식 (DA-1) ~ (DA-5) 로 나타내는 화합물. 본 발명의 특정 디아민의 범위에 포함되는 디아민은, 하기 식 (DA-1) 로 나타내는 화합물이다.

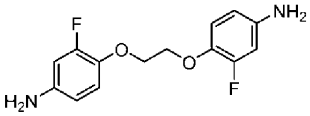
[0170] [화학식 11]



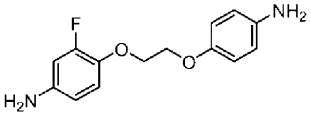
DA-1



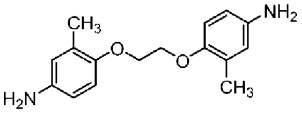
DA-2



DA-3



DA-4



DA-5

[0171]

[0172] <분자량의 측정>

[0173] 하기의 상온 GPC (겔 침투 크로마토그래피) 장치에 의해 측정하고, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 환산값으로서 Mn 및 Mw 를 산출하였다.

[0174] GPC 장치 : GPC-101 (쇼와 덴코사 제조), 칼럼 : GPC KD-803, GPC KD-805 (쇼와 덴코사 제조) 의 직렬, 칼럼 온도 : 50 ℃, 용리액 : N,N-디메틸포름아미드(첨가제로서 브롬화리튬 일수화물 ($LiBr \cdot H_2O$) 이 30 mmol/L, 인산 · 무수 결정 (o-인산) 이 30 mmol/L, 테트라하이드로푸란 (THF) 이 10 mL/L), 유속 : 1.0 mL/분

[0175] 검량선 작성용 표준 샘플 : TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (분자량 ; 약 900,000, 150,000, 100,000 및 30,000) (토소사 제조) 및 폴리에틸렌글리콜 (분자량 ; 약 12,000, 4,000 및 1,000) (폴리머 래버러토리사 제조).

[0176] [모노머의 합성]

[0177] DA-4 및 DA-5 는 WO2017/047596호 공보에 기재된 수법으로 합성하였다. DA-1 및 DA-3 은 문헌 등 미공개의 신규 화합물이고, 이하에 합성법을 상세하게 서술한다.

[0178] 하기 모노머 합성예에 기재된 생성물은 ^{1}H-NMR 분석에 의해 동정하였다 (분석 조건은 하기와 같음).

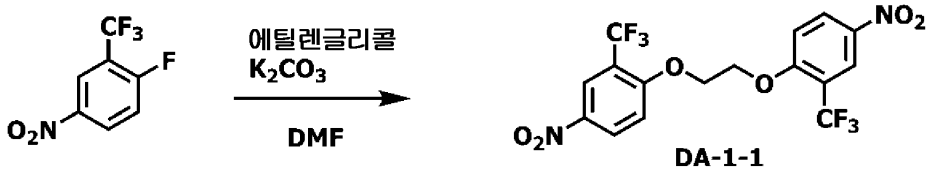
[0179] 장치 : 푸리에 변환형 초전도 핵자기 공명 장치 (FT-NMR) 「AVANCE III」(BRUKER 제조) 500 MHz.

[0180] 용매 : 중수소화 디메틸술폭사이드 ($DMSO-d_6$, 표준 물질 : 테트라메틸실란)

[0181] (모노머 합성예 1 ; DA-1 의 합성)

[0182] 하기에 나타내는 경로에 따라서, DA-1 을 합성하였다.

[0183] [화학식 12]

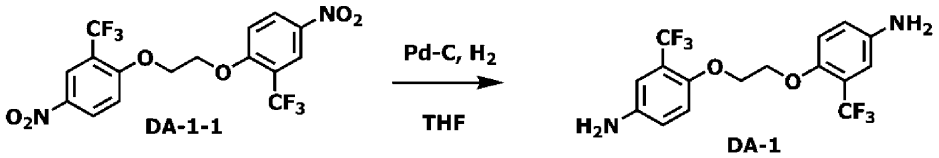


DA-1-1

[0184]

[0185] 질소 분위기 하, 500 mL 4 구 플라스크에, 1-플루오로-4-니트로-2(트리플루오로메틸)벤젠 (48.0 g, 230 mmol), 에틸렌글리콜 (6.83 g, 110 mmol), 탄산칼륨 (38.1 g, 276 mmol), 및 디메틸포름아미드 (384 g) 를 첨가하고, 80 ℃ 에서 15 시간 교반하며 반응을 실시하였다. 반응 후, 탄산칼륨을 여과에 의해 제거하고, 얻어진 여과액을 100 g 이 될 때까지 농축시킨 후에, 물 (300 g) 을 첨가하여 결정을 석출시켰다. 결정을 여과 분리하고, 물 (100 g) 로 2 회 케이크 세정을 실시한 후, 추가로 아세톤 (100 g), 물 (50 g) 의 혼합 용액으로 케이크 세정을 2 회 실시하고, 얻어진 고체를 건조시켜 DA-1-1 을 얻었다 (41.7 g, 94.7 mmol, 수율 86.1 %, 황색 고체).

[0186] [화학식 13]



DA-1

[0187]

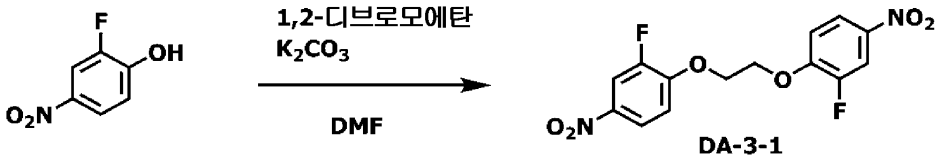
[0188] 질소 분위기 하, 500 mL 4 구 플라스크에, 상기에서 얻어진 DA-1-1 (40.9 g, 93.0 mmol), 테트라하이드로푸란 (283 g) 및 카본 담지 팔라듐 (5 % Pd 카본 분말 (50 % 함수품 (含水品)) K 타입, N.E. 켐캐트사 제조, 8.00 g) 을 첨가하고, 수소 분위기로 치환 후, 실온에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 카본 담지 팔라듐을 여과에 의해 제거하고, 얻어진 여과액을 농축시켜 얻은 습품 (濕品) 을 50 ℃ 에서 진공 건조시켜 DA-1 을 얻었다 (33.6 g, 88.5 mmol, 수율 95.2 %, 갈색 고체). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 DA-1 인 것을 확인하였다.

[0189] ^{1}H-NMR(500MHz, DMSO-d_6) : δ(ppm)=6.75(d, 2H, J=9.2Hz), 6.80-6.73(m, 4H), 5.04(s, 4H), 4.17(s, 4H).

[0190] (모노머 합성예 2 ; DA-3 의 합성)

[0191] 하기에 나타내는 경로에 따라서, DA-3 을 합성하였다.

[0192] [화학식 14]

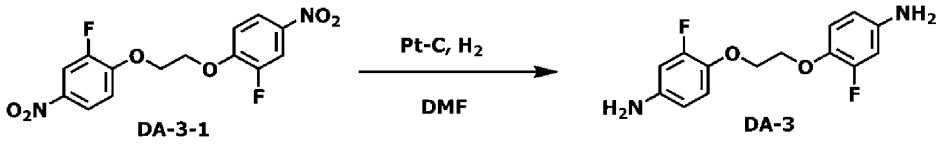


DA-3-1

[0193]

[0194] 질소 분위기 하, 300 mL 4 구 플라스크에, 2-플루오로-4-니트로페놀 (24.2 g, 154 mmol), 1,2-디브로모에탄 (13.2 g, 70.3 mmol), 탄산칼륨 (18.7 g, 135 mmol), 및 디메틸포름아미드 (120 g) 를 첨가하고, 80 ℃ 에서 15 시간 교반하며 반응을 실시하였다. 반응 후, 반응액을 1 L 비이커에 옮기고, 물 (600 g) 을 첨가하여 결정을 석출시켰다. 결정을 여과 분리하고, 테트라하이드로푸란 (100 g) 으로 1 회 케이크 세정을 실시한 후, 얻어진 고체를 건조시켜 DA-3-1 을 얻었다 (14.2 g, 41.7 mmol, 수율 60.0 %).

[0195] [화학식 15]



[0196]

[0197] 질소 분위기 하, 200 mL 4 구 플라스크에, 상기에서 얻어진 DA-3-1 (14.2 g, 41.7 mmol), 디메틸포름아미드 (61.2 g) 및 카본 담지 백금 (3 % Pt 카본 분말 (50 % 함수품), Evonik 사 제조, 1.42 g) 을 첨가하고, 수소 분위기로 치환 후, 실온에서 48 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 카본 담지 백금을 여과에 의해 제거하고, 얻어진 여과액을 분액 깔때기에 옮기고, 아세트산에틸 (400 g) 을 첨가하였다. 그 후, 물 (300 g) 로 분액 세정을 2 회 실시하여 얻어진 유기층을 농축시키고, 추가로 50 ℃ 에서 진공 건조시켜 DA-3 을 얻었다 (8.00 g, 28.5 mmol, 수율 68.3 %). 이하에 나타내는 ^{1}H-NMR 의 결과로부터, 이 고체가 DA-3 인 것을 확인하였다.

[0198] ^{1}H-NMR(500MHz, DMSO-d_6) : δ(ppm)=6.86(t, 2H, J=9.0 Hz), 6.39(dd, 2H, J=13.5Hz, 2.0Hz) 6.30-6.28(m, 2H), 4.94(s, 4H), 4.07(s, 4H).

[0199] [중합체의 합성]

[0200] <합성예 1>

[0201] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 50 mL 4 구 플라스크에, DA-2 (0.541 g, 5.00 mmol), DA-1 (1.90 g, 5.00 mmol) 및 NMP (17.9 g) 를 첨가하고, 질소를 보내면서 실온에서 교반하여 용해시켰다. 그 후, CA-1 (2.15 g, 9.60 mmol) 및 NMP (15.8 g) 를 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반함으로써, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아믹산 (PAA-1) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산의 Mn 은 12,800, Mw 는 31,600 이었다.

[0202] <합성예 2>

[0203] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 50 mL 4 구 플라스크에, DA-2 (0.541 g, 5.00 mmol), DA-3 (1.40 g, 5.00 mmol) 및 NMP (14.2 g) 를 첨가하고, 질소를 보내면서 실온에서 교반하여 용해시켰다. 그 후, CA-1 (2.15 g, 9.60 mmol) 및 NMP (15.8 g) 를 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반함으로써, 폴리아믹산 (PAA-2) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산의 Mn 은 13,000, Mw 는 35,500 이었다.

[0204] <합성예 3>

[0205] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 50 mL 4 구 플라스크에, DA-2 (0.541 g, 5.00 mmol), DA-4 (1.31 g, 5.00 mmol) 및 NMP (13.6 g) 를 첨가하고, 질소를 보내면서 실온에서 교반하여 용해시켰다. 그 후, CA-1 (2.15 g, 9.60 mmol) 및 NMP (15.8 g) 를 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반함으로써, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아믹산 (PAA-3) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산의 Mn 은 12,900, Mw 는 34,600 이었다.

[0206] <합성예 4>

[0207] 교반 장치 및 질소 도입관이 부착된 50 mL 4 구 플라스크에, DA-2 (0.541 g, 5.00 mmol), DA-5 (1.36 g, 5.00 mmol) 및 NMP (14.0 g) 를 첨가하고, 질소를 보내면서 실온에서 교반하여 용해시켰다. 그 후, CA-1 (2.15 g, 9.60 mmol) 및 NMP (15.7 g) 를 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반함으로써, 고형분 농도 12 질량% 의 폴리아믹산 (PAA-4) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산의 Mn 은 13,000, Mw 는 31,700 이었다.

[0208] 상기 합성예에서 얻어진 폴리아믹산 용액의 사양을 표 1 에 나타낸다. 표 1 에 있어서, 테트라카르복실산 성분 및 디아민 성분의 괄호 내의 수치는, 각 중합 공정에 있어서 사용한 디아민 성분의 합계량 100 몰부에 대한, 각 테트라카르복실산 성분 및 각 디아민 성분의 사용량 (몰부) 을 나타낸다.

표 1

[0209]

	폴리아믹산	테트라카르복실산 성분	디아민 성분		고형분 농도	분자량	
			특정 디아민	그 밖의 디아민	[wt%]	Mn	Mw
합성예1	PAA-1	CA-1(96)	DA-1(50)	DA-2(50)	12	12,800	31,600
합성예2	PAA-2	CA-1(96)	-	DA-2(50) DA-3(50)	12	13,000	35,500
합성예3	PAA-3	CA-1(96)	-	DA-2(50) DA-4(50)	12	12,900	34,600
합성예4	PAA-4	CA-1(96)	-	DA-2(50) DA-5(50)	12	13,000	31,700

[0210] [액정 배향제의 조제]

[0211] <실시예 1>

[0212] 상기 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 (PAA-1) 의 용액 (10.0 g) 에 NMP (14.0 g) 및 BCS (6.00 g) 를 첨가하고, 실온에서 30 분간 교반함으로써, 액정 배향제 (AL-1) 을 얻었다.

[0213] <비교예 1 ~ 3>

[0214] 사용하는 폴리아믹산의 용액을 (PAA-1) 에서 (PAA-2) ~ (PAA-4) 로 치환한 점 이외에는 실시예 1 과 동일하게 실시함으로써, 액정 배향제 (AL-2) ~ (AL-4) 를 얻었다.

[0215] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향제의 사양을 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0216]

	액정 배향제	폴리아믹산	고형분 농도[wt%]	용매 조성[wt%]	
				NMP	BCS
실시예 1	AL-1	PAA-1	4	76	20
비교예 1	AL-2	PAA-2	4	76	20
비교예 2	AL-3	PAA-3	4	76	20
비교예 3	AL-4	PAA-4	4	76	20

[0217] 상기와 같이 얻어진 액정 배향제 (AL-1) ~ (AL-4) 에는, 탁함이나 석출 등의 이상은 보이지 않고, 균일한 용액인 것이 확인되었다. 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 콘트라스트의 면내 균일성의 평가 및 물 접촉각의 평가를 실시하였다.

[0218] [액정 셀의 제조]

[0219] 상기에서 얻어진 액정 배향제를 사용하여 하기에 나타내는 바와 같은 수순으로 액정 셀의 제조를 실시하였다. 액정 배향제를 각각 구멍 직경 1.0 ㎛ 의 필터로 여과한 후, ITO 전극이 부착된 유리 기판 (세로 40 ㎜ × 가로 30 ㎜ × 두께 0.7 ㎜) 에 스핀 코트법에 의해 도포하고, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 60 초간 건조시킨 후, 230 ℃ 의 적외선 가열로에서 20 분간 소성을 실시하여, 막두께 100 ㎚ 의 액정 배향막을 형성하였다. 이 도막면에 편광판을 통해서 소광비 26 : 1 의 직선 편광된 파장 254 ㎚ 의 자외선을 400 mJ/cm^2 또는 600 mJ/cm^2 또는 800 mJ/cm^2 중 어느 것을 조사하여 배향 처리를 실시하고, 추가로 230 ℃ 의 적외선 가열로에서 30 분간 소성하여 액정 배향막이 형성된 기판 (제 1 유리 기판) 을 얻었다. 배향 방향이 제 1 유리 기판과 직교하도록 배향 처리하는 것을 제외하고는 상기와 동일하게 하여, 액정 배향막이 형성된 기판 (제 2 유리 기판) 을 얻었다. 상기 2 장의 기판을 1 세트로 하고, 그 1 장의 액정 배향막 상에 직경 4 ㎛ 의 비드 스페이서 (닛키 촉매 화성사 제조, 진사구, SW-D1) 를 도포하고, 액정 주입구를 남기고 주위에 시일제 (미츠이 화학사 제조, XN-1500T) 를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을, 액정 배향막면이 마주보는 배향 방향이 0° 가 되도록 하여 첩합하였다. 그 후, 시일제를 150 ℃ 에서 60 분간의 가열 처리를 실시하고, 경화시켜 빈 셀을 제조하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정 MLC-3019 (머크사 제조) 를 주입하고, 주입구를 밀봉하여, 액정 셀을 얻

었다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 ℃ 에서 1 시간 가열하고 나서 평가에 사용하였다.

[0220] [콘트라스트의 면내 균일성의 평가]

[0221] AXOMETRICS 사 제조의 AxoStep 을 사용하여 액정 셀의 트위스트각의 편차의 평가를 실시하였다. 상기에서 제조한 액정 셀을 측정 스테이지에 설치하고, 전압 무인가의 상태에서, 화소면 내의 Circular Retardance 의 분포를 측정하여 표준 편차 σ 의 3 배인 3σ 를 산출하였다. 면내 균일성은, 이 3σ 의 값이 작을수록 양호하다라고 할 수 있다. 평가 기준으로서 상기 3σ 값이 각각 3.00 이하인 경우를 「○」, 3.00 보다 크고 5.00 이하인 경우를 「△」, 5.00 보다 큰 경우를 「×」로 하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0222] [물 접촉각의 평가]

[0223] 상기에서 얻은 액정 배향제를 각각 구멍 직경 1.0 ㎛ 의 필터로 여과한 후, ITO 전극이 부착된 유리 기판 (세로 40 mm × 가로 30 mm × 두께 1.1 mm) 에 스핀 코트법에 의해 도포하고, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 60 초간 건조시킨 후, 230 ℃ 의 적외선 가열로에서 20 분간 소성을 실시하여, 막두께 100 nm 의 액정 배향막을 형성하였다. 이 도막면에 편광판을 통해서 소광비 26 : 1 의 직선 편광된 파장 254 nm 의 자외선을 500 mJ/cm^2 를 조사하고, 추가로 230 ℃ 의 적외선 가열로에서 30 분간 소성하여 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 이 기판에 대해서, 물의 접촉각을 전자동 접촉각계 (쿄와 계면 과학사 제조, DM-701) 에 의해 측정하였다. 평가 기준으로서 물 접촉각이 50° 보다 큰 경우를 「○」, 50° 이하인 경우를 「×」로 하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

[0224]

	면내 균일성 (3σofC.R.)			물 접촉각
	400mJ/cm²	600mJ/cm²	800mJ/cm²	[°]
실시예 1	1.60(○)	1.57(○)	1.61(○)	67(○)
비교예 1	3.04(△)	3.95(△)	4.47(△)	49(×)
비교예 2	2.17(○)	3.19(△)	3.78(△)	48(×)
비교예 3	2.49(○)	6.12(×)	16.7(×)	53(○)

[0225] 표 3 에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 의 액정 배향제 (AL-1) 을 사용하여 얻어지는 액정 배향막은, 비교예 1 ~ 3 의 액정 배향제 (AL-2) ~ (AL-4) 를 사용하여 얻어지는 액정 배향막에 비해서, 넓은 노광량 범위에서 양호한 면내 균일성을 나타내며, 또한 물 접촉각이 높아졌다.

[0226] 산업상 이용가능성

[0227] 본 발명의 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막은, 각종의 동작 모드의 액정 표시 소자에 널리 사용되지만, 예를 들면, 위상차 필름용의 액정 배향막, 주사 안테나나 액정 어레이 안테나용의 액정 배향막 또는 투과 산란형의 액정 조광 소자용으로서의 액정 배향막에 사용할 수도 있다.

[0228] 본 발명의 액정 표시 소자는, 다양한 기능을 가진 장치에 유효하게 적용할 수 있으며, 예를 들면, 액정 텔레비전, 시계, 휴대형 게임, 워드 프로세서, 노트북 컴퓨터, 카 내비게이션 시스템, 캠코더, PDA, 디지털 카메라, 휴대 전화, 스마트폰, 각종 모니터, 인포메이션 디스플레이 등에 사용할 수 있다.

[0229] 또, 2021년 10월 28일에 출원된 일본 특허출원 2021-177005호의 명세서, 특허 청구 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용, 및 2021년 11월 22일에 출원된 일본 특허출원 2021-189680호의 명세서, 특허 청구 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.