



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월08일
(11) 등록번호 10-0819416
(24) 등록일자 2008년03월28일

- (51) Int. Cl.
C07C 245/08 (2006.01) C09B 35/14 (2006.01)
C09B 43/22 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7000016
(22) 출원일자 2007년01월02일
심사청구일자 2007년01월02일
번역문제출일자 2007년01월02일
- (65) 공개번호 10-2007-0052736
(43) 공개일자 2007년05월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/011844
국제출원일자 2005년06월28일
(87) 국제공개번호 WO 2006/003893
국제공개일자 2006년01월12일
- (30) 우선권주장
JP-P-2004-00194424 2004년06월30일 일본(JP)
JP-P-2004-00257138 2004년09월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP 2004-302272 A
JP 2004-361653 A
JP 2004-083810 A

- (73) 특허권자
다이니뿐 잉끼 가가꾸 고오교오 가부시끼가이사
일본국 도쿄도 이타바시쿠 사카시타 3초메 35반 58고
홍콩과기대학
홍콩 카울룬 클리어 워터베이
- (72) 발명자
곤도 히토시
일본국 지바켄 지바시 와카바쿠 사쿠라기초 230-3-3-101
구와나 야스히로
일본국 지바켄 지바시 미도리쿠 혼다초 2-21-1399
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
문기상, 문두현

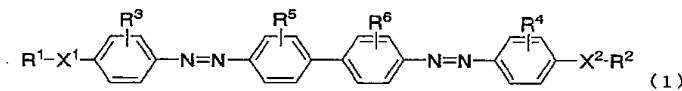
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정세준

(54) 아조 화합물, 및 그것을 사용한 광배향막용 조성물, 및광배향막의 제조 방법

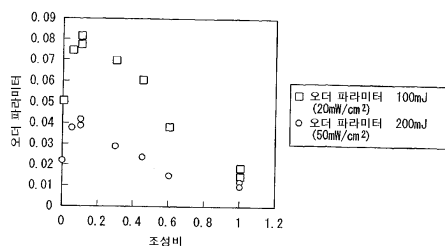
(57) 요약

본 발명의 아조 화합물은 일반식 (1)로 표시된다.



(식 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 히드록시기, 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐옥시기, 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타낸다. X¹은 R¹이 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R¹이 중합성 관능기의 경우, -(A¹-B¹)_n-으로 표시되는 연결기를 나타내고, X²는 R²가 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R²가 중합성 관능기의 경우, -(A²-B²)_n-으로 표시되는 연결기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로, -OR⁷, 탄소 원자수 1~4의 히드록시알킬기, 또는 -CONR⁸R⁹를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 카르복시기, 술포기, 니트로기, 아미노기, 또는 히드록시기를 나타냄)

대표도 - 도1



(72) 발명자

다카다 히로카즈

일본국 지바켄 사쿠라시 오오사키다이 2-21-13

치그리노브 블라디미아 그리고리에비치

중국 홍콩 카울룬 클리어 워터베이 홍콩과기대학
내

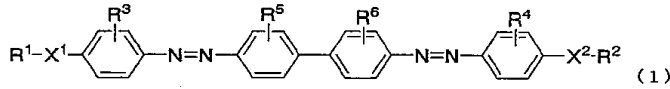
곽 호이성

중국 홍콩 카울룬 클리어 워터베이 홍콩과기대학
내

특허청구의 범위

청구항 1

일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물.



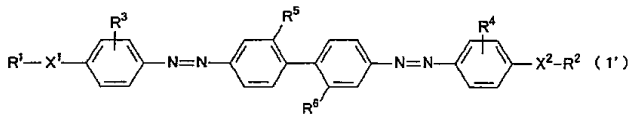
(식 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 히드록시기, 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐옥시기, 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타낸다. X¹은 R¹이 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R¹이 중합성 관능기의 경우, -(A¹-B¹)_m-으로 표시되는 연결기를 나타내고, X²는 R²가 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R²가 중합성 관능기의 경우, -(A²-B²)_n-으로 표시되는 연결기를 나타낸다. 여기서, A¹은 R¹과 결합하고, A²는 R²와 결합하고, B¹ 및 B²는 각각 인접하는 페닐렌기와 결합한다. A¹ 및 A²는 각각 독립적으로 단결합, 또는 탄소수 1~18의 직쇄상 알킬렌기, 탄소수 1~18의 분지상 알킬렌기, 탄소수 1~18의 직쇄상 또는 분지상 알콕시기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 또는 아릴렌기를 나타내고,

B¹ 및 B²는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, 또는 -O-CO-NH-를 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 단, m 또는 n이 2 이상일 때, 복수의 A¹, B¹, A² 및 B²는 같아도 달라도 된다. 단, 두 개의 B¹ 또는 B²의 사이에 끼워진 A¹ 또는 A²는 단결합은 아니고, A¹과 B¹, 및 A²와 B²의 조합이 직쇄상 알킬렌기와 -O-만의 조합은 아니다. R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로, -OR⁷(단, R⁷은 탄소 원자수 2~6의 알킬기, 탄소 원자수 3~6의 시클로알킬기, 또는 탄소 원자수 1~6의 저급 알콕시기로 치환된 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄), 탄소 원자수 1~4의 히드록시알킬기, 또는 -CONR⁸R⁹(단, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다. R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 카르복시기, 술포기, 니트로기, 아미노기, 또는 히드록시기를 나타낸다. 단, 카르복시기, 술포기는 알칼리 금속과 염을 형성하고 있어도 됨)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일반식 (1)이 일반식 (1')로 표시되는 아조 화합물.



(식 중, R¹~R⁶, X¹ 및 X²는 일반식 (1)에서 나타내는 기와 동일한 기를 나타냄)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 일반식 (1) 또는 일반식 (1')에서, R⁵ 및 R⁶이 술포기 또는 그 염인 아조 화합물.

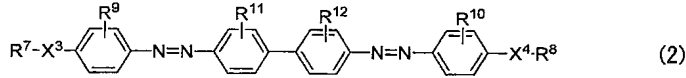
청구항 4

상기 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 광배향막용 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 일반식 (1)에서, R³ 및 R⁴의 적어도 한쪽이 -CONR⁸R⁹(단, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)인 아조 화합물 (1-1)과, 일반식 (2)로 표시되는 화합물을 함유하고, 상기 아조 화합물 (1-1)의 함유량이 상기 아조 화합물 (1-1)의 함유량 및 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 함유량의 합에 대하여, 0.02~0.5인 광배향막용 조성물.

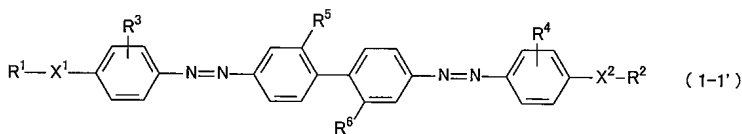


(식 중, R⁷ 및 R⁸은 상기 일반식 (1)에서의 R¹ 및 R²와 동일한 기를 나타내고, X³은 상기 일반식 (1)에서의 X¹과 동일한 기를 나타내고, X⁴는 상기 일반식 (1)에서의 X²와 동일한 기를 나타내고, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 알칼리 금속과 염을 형성하고 있어도 되는 카르복시기를 나타내고, R¹¹ 및 R¹²는 상기 일반식 (1)에서의 R⁵ 및 R⁶과 동일한 기를 나타냄)

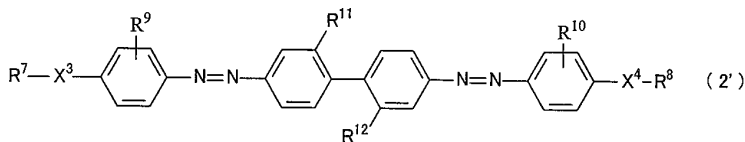
청구항 6

제5항에 있어서,

상기 아조 화합물 (1-1)이 일반식 (1-1')로 표시되며, 일반식 (2)가 일반식 (2')인 광배향막용 조성물.



(식 중, R¹~R⁶, X¹ 및 X²는 일반식 (1)에서 나타내는 기와 동일한 기를 나타낸다. 단, R³ 및 R⁴의 적어도 한쪽이 -CONR⁸R⁹(단, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)



(식 중, R⁷~R¹², X³ 및 X⁴는 일반식 (2)에서 나타내는 기와 동일한 기를 나타냄)

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 광배향막용 조성물을 기판 위에 도포한 후, 이방성을 갖는 광을 조사하는 것을 특징으로 하는 광배향막의 제조 방법.

명세서

기술분야

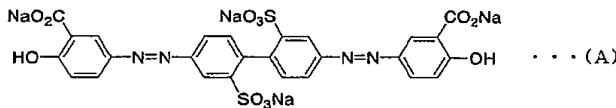
<1> 본 발명은 신규 아조 화합물 및 그것을 사용한 액정 배향막용 조성물, 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세히는 광을 조사함으로써, 러빙을 행하지 않고 액정 분자를 배향시킬 수 있는 액정 배향막(이하, 광배향막이라 함)용의 신규 아조 화합물, 그것을 함유하는 광배향막용 조성물 및 그 광배향막용 조성물을 도포 함으로써 광배향막을 제조하는 광배향막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

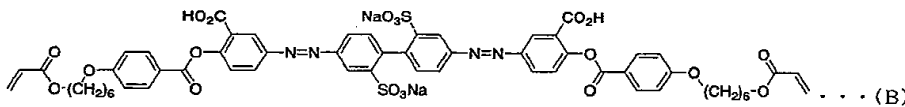
<2> 액정 표시 장치에서는, 액정의 분자 배열의 상태를 전장 등의 작용에 의해 변화시키고, 이에 따른 광학 특성의 변화를 표시에 이용하고 있다. 많은 경우, 액정은 2장의 기판 간극에 끼운 상태로 사용되는데, 액정 분자를 특

정한 방향으로 배열시키기 위하여, 기판의 내측에 배향 처리가 실시된다.

- <3> 통상, 배향 처리는 유리 등의 기판에 폴리이미드 등의 고분자의 막을 마련하고, 이것을 한 방향으로 천 등으로 마찰하는, 러빙이라는 방법이 이용된다. 이에 의하여 기판에 접하는 액정 분자는 그 장축(다이렉터)이 러빙의 방향에 평행하게 되도록 배열한다. 러빙법은 제조 장치가 간단하다는 이점을 갖지만, 제조 공정에서 배향막 표면에 생긴 흠집이나 먼지가 원인으로 배향 결함이 발생하여, 얻어지는 액정 표시 소자의 표시 특성에 악영향을 주는 경우가 있었다. 또한, 최근 많이 이용되고 있는 TFT 방식의 액정셀에서는 러빙 공정에서 발생하는 정전기 때문에, 미리 기판에 마련된 TFT 소자가 파괴되고, 이것이 제조 시의 수율 저하의 원인으로도 되고 있다.
- <4> 이에 대하여, 최근 러빙을 행하지 않는 광배향막 제어 기술이 주목되고 있다. 특히, 편광된 광을 기판 위에 마련된 도막에 조사하여, 액정 배향을 일으키는 광배향법은 간편하여 활발히 연구가 행해지고 있다. 이 광배향법 으로서는, 유기 분자 중의 광배향 기능을 발현시키는 광배향성기, 예를 들면 아조기 등의 광이성화나 재배열에 의한 것, 신나모일기, 쿠마린기, 카르콘산기 등의 광이량화에 의한 것, 벤조페논기 등의 광가교나 폴리이미드 수지 등의 광분해에 의한 것 등이 보고되어 있다.
- <5> 이들 광배향법 중에서, 아조벤젠을 이용한 방법은 고감도로 높은 배향 규제 력이 얻어진다는 점에서 매력적이다. 예를 들면, 식 (A)로 표시되는 아조 화합물에 이방성을 갖는 광을 조사하여 광배향막을 제조하는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조). 또한, 이들의 광배향성기의 배향 상태를 안정시키려는 목적에서, 아조 화합물에 중합성 관능기를 부여한, 예를 들면 식 (B)로 표시되는 아조 화합물도 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).



<6>



<7>

- <8> 특허문헌 1에는, 1분자 중에 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 2색성 염료를 함유하는 광배향막용 조성물을 기판 위에 도포하고, 편광을 조사하여 액정 배향 기능을 부여한 후, 가열 또는 광조사에 의해 중합성 관능기를 중합시킴으로써 광배향막을 얻는 방법이 개시되어 있다. 그 2색성 염료는 저분자이기 때문에 간단하게 배향될 수 있고, 또한 2개 이상의 중합성 관능기를 가져 용이하게 중합시킬 수 있으므로, 장기 안정성이 뛰어난 광배향막을 제공할 수 있다.

- <9> 그러나 그 방법으로 얻어진 광배향막을 사용한 액정 디바이스는 전압 유지율이 낮다는 문제점이 있었다. TFT 방식의 액정셀에서는 인가된 전압이 다음에 기입할 때까지 유지될 필요가 있어, 전압 유지율이 낮으면 화면의 어른거림(flickering)이라는 문제가 발생한다. 이 때문에 전압 유지율의 개량은 광배향막의 실용상 중요한 과제라 되어 있다.

<10> <비특허문헌 1> Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2000(352), p27, 동지(同誌) 2001(360), p81 및 Liquid Crystals, 2002(29), p1321

<11> <특허문헌 1> 일본 특개 2002-250924호 공보

<12> [발명의 개시]

<13> [발명이 해결하고자 하는 과제]

<14> 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 양호한 배향성을 나타냄과 동시에, 고온 시에도 높은 전압 유지율을 나타내는 광배향막을 제조하기 위한 신규 아조 화합물을 제공하고, 그것을 사용한 광배향막용 조성물, 및 그 광배향막 제조법을 제공하는 데 있다.

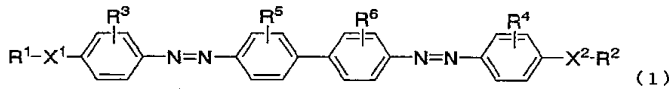
<15> [과제를 해결하기 위한 수단]

<16> 본 발명자들은 상기 화합물 (A) 및 (B)로 표시되는 아조 화합물의 카르복시기가 전압 유지율에 영향을 주고 있다고 생각하여, 예의 연구한 결과, 카르복시기를 알콕시기, 산아미드기, 또는 히드록시알킬기로 치환한 아조 화합물을 배향막으로서 사용함으로써 고온 시에도 높은 전압 유지율을 주는 액정 디바이스가 얻어지는 것을 알아

내어 상기 과제를 해결했다.

<17> 즉, 본 발명은

<18> 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물을 제공한다.



<19>

<20> (식 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 히드록시기, 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐옥시기, 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타낸다. X^1 은 R^1 이 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R^1 이 중합성 관능기의 경우, $-(A^1-B^1)_m-$ 으로 표시되는 연결기를 나타내고, X^2 는 R^2 가 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R^2 가 중합성 관능기의 경우, $-(A^2-B^2)_n-$ 으로 표시되는 연결기를 나타낸다. 여기서, A^1 은 R^1 과 결합하고, A^2 는 R^2 와 결합하고, B^1 및 B^2 는 각각 인접하는 페닐렌기와 결합한다. A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 단결합, 또는 탄소수 1~18의 직쇄상 알킬렌기, 탄소수 1~18의 분지상 알킬렌기, 탄소수 1~18의 직쇄상 또는 분지상 알콕시기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기 또는 아릴렌기를 나타내고,

<21> B^1 및 B^2 는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, 또는 -O-CO-NH-를 나타낸다. m 및 n 은 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 단, m 또는 n 이 2 이상일 때, 복수의 A^1 , B^1 , A^2 및 B^2 는 같아도 달라도 된다. 단, 두 개의 B^1 또는 B^2 의 사이에 끼워진 A^1 또는 A^2 는 단결합은 아니고, A^1 과 B^1 , 및 A^2 와 B^2 의 조합이 직쇄상 알킬렌기와 -O-만의 조합은 아니다. R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, -OR⁷(단, R⁷은 탄소 원자수 2~6의 알킬기, 탄소 원자수 3~6의 시클로알킬기, 또는 탄소 원자수 1~6의 저급 알콕시기로 치환된 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄), 탄소 원자수 1~4의 히드록시알킬기, 또는 -CONR⁸R⁹(단, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다. R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로, 카르복시기, 술포기, 니트로기, 아미노기, 또는 히드록시기를 나타낸다. 단, 카르복시기, 술포기는 알칼리 금속과 염을 형성하고 있어도 됨)

<22> 또한, 본 발명은 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물을 함유하는 광배향막용 조성물, 및 그 광배향막용 조성물을 기관 위에 도포한 후, 이방성을 갖는 광을 조사하는 광배향막의 제조 방법을 제공한다.

<23> 또한, 본 발명에서 「(메타)아크릴」이란, 아크릴과 메타크릴의 한쪽 또는 양쪽을 의미한다. 또한, 「(메타)아크릴로일」이란, 아크릴로일과 메타크릴로일의 한쪽 또는 양쪽을 의미한다.

<24> [발명의 효과]

<25> 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물은, 편광이나 막면에 대하여 비스듬한 방향에서의 입사광과 같은 이방성을 갖는 광의 조사에 의해 편광면이나 입사면에 대하여 일정한 방향으로 용이하게 배향하고, 특히 면내에서의 이방성이 높아 배향 규제력이 높은 막이 얻어진다. 또한, 얻어진 배향막은 높은 전압 유지율을 나타낸다.

<26> 또한, 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물은, R^5 및 R^6 으로서 카르복시기, 술포기, 니트로기, 아미노기, 또는 히드록시기 등을 가지므로, 본 발명의 광배향막 조성물은 유리 기관이나 ITO 등의 산화물 투명 전극에 대하여 높은 친화성을 나타낸다. 따라서 본 발명의 광배향막 조성물의 용액을 기관에 도포하고, 용제를 건조 시킴으로써 균일한 도막을 얻을 수 있고, 광배향 조작에 의해 배향 규제력, 전압 유지율이 모두 양호한 광배향막이 얻어진다. 또한, 가열 또는 광조사에 의해 중합성 관능기를 중합시킴으로써 안정성이 높은 광배향막이 얻어진다.

실시예

<114> 다음에, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 설명하지만, 물론 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 화합물 No.는 표 1~4에 열거한 화합물 No.와 동일하다.

<115> (실시예 1) 화합물 No. A-1의 합성

- <116> 2,2'-벤지딘디술폰산 5.00g(14.5mmol)을 3.3%(w/v) 수산화나트륨 수용액 70ml에 용해하고, 0~5℃에서 교반했다. 이 온도를 유지하면서, 물 60ml에 용해한 아질산나트륨 2.10g(30.5mmol)을 가하고, 그 다음에 8N 염산 수용액 22ml를 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 3시간 교반을 계속하여, 디아조늄염을 제조했다. 다음에, 2-에톡시페놀 4.0g(29.0mmol)을 3.5%(w/v) 수산화나트륨 수용액 140ml에 용해하고, 0~5℃로 냉각하고, 교반하면서 상기 방법으로 얻어진 디아조늄염 혼합물을 서서히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 2.5시간 교반을 계속했다. 반응액에 염화나트륨 70g을 가하고, 실온에서 잠시 교반하여, 생긴 침전을 여별(濾別)하여 조생성물(crude product)을 얻었다. 얻어진 조생성물은 감압하 건조 후, 뜨거운 아세톤으로 세정하고, 그 다음에 가열한 N,N-디메틸포름아미드 100ml에 용해하여 불용물을 여별하고, 여과액을 감압하 증류 제거하여 화합물 No. A-1 5.5g(수율 55%)을 얻었다.
- <117> (실시예 2) 화합물 No. A-7의 합성
- <118> 2,2'-벤지딘디술폰산 1.50g(4.35mmol)을 3.3%(w/v) 수산화나트륨 수용액 21ml에 용해하고, 0~5℃에서 교반했다. 이 온도를 유지하면서, 물 15ml에 용해한 아질산나트륨 0.633g(9.17mmol)을 가하고, 그 다음에 8N 염산 수용액 6.54ml를 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 3시간 교반을 계속하여, 디아조늄염을 제조했다. 다음에, 테트라히드로푸란 2ml에 용해한 2-메톡시메톡시페놀 1.34g(8.70mmol)을 5%(w/v) 탄산나트륨 수용액 85ml에 용해하고, 그 다음에 0~5℃로 냉각하고, 교반하면서 상기 방법으로 얻어진 디아조늄염 혼합물을 서서히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 2.5시간 교반을 계속했다. 반응액에 염화나트륨 28g을 가하고, 실온에서 잠시 교반하여, 생긴 침전을 여별하여 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물은 감압하 건조 후, 뜨거운 아세톤으로 세정하고, 그 다음에 가열한 N,N-디메틸포름아미드 50ml에 용해하여 불용물을 여별하고, 여과액을 감압하 증류 제거하여 화합물 No.A-7 1.9g(수율 61%)을 얻었다.
- <119> (실시예 3) 화합물 No. A-10의 합성
- <120> 실시예 2에서 얻은 화합물 No. A-7 2.75g(3.83mmol), 4-(6-아크릴로일옥시헥실옥시)벤조산 2.24g(7.67mmol), 1-에틸-3-(3'-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 염산염 1.54g(8.02mmol)을 N,N-디메틸포름아미드 30ml에 용해하고, 빙욕(ice bath)에서 냉각하면서 교반하고, 4-(N,N-디메틸아미노)피리딘 330mg(2.70mmol)을 N,N-디메틸포름아미드 5ml에 녹인 용액을 천천히 가했다. 빙욕을 제거하고, 실온에서 3시간 교반 후, 반응액을 얼음-0.5N 염산수에 붓고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층은 반포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조했다. 유기층을 여과하고, 여과액을 감압하 농축하여 얻어진 잔부를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액 디클로로메탄/메탄올/아세트산=40/1/1~20/1/1)로 정제하고, 목적물을 포함하는 프랙션을 모아서, 물, 이어서 포화 탄산수소나트륨수로 세정 후, 용제를 감압하 증류 제거했다. 얻어진 잔부를 n-헥산으로 세정하여, 화합물 No. A-10 2.2g(수율 45%)을 얻었다.
- <121> (실시예 4) 화합물 No. A-8의 합성
- <122> 또한, 실시예 1에서 얻은 화합물 No. A-1과 4-(6-아크릴로일옥시헥실옥시)벤조산으로부터, 실시예 3과 마찬가지로 방법으로 에스테르화 반응을 행하여, 화합물 No. A-8을 얻었다.
- <123> (실시예 5) 화합물 No. B-1의 합성
- <124> 2,2'-벤지딘디술폰산 3.00g(8.71mmol)을 3.3%(w/v) 수산화나트륨 수용액 42ml에 용해하고, 0~5℃에서 교반했다. 이 온도를 유지하면서, 물 36ml에 용해한 아질산나트륨 1.26g(18.3mmol)을 가하고, 그 다음에 8N 염산 수용액 13.1ml를 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 3시간 교반을 계속하여, 디아조늄염을 제조했다. 다음에, 2-히드록시메틸페놀 2.16g(17.4mmol)을 3.3% (w/v) 수산화나트륨 수용액 90ml에 용해하고, 0~5℃로 냉각하고, 교반하면서 상기 방법으로 얻어진 디아조늄염 혼합물을 서서히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 밤새 교반을 계속했다. 반응액에 염화나트륨 50g을 가하고, 그 다음에 진한 염산을 가하여 pH 1로 조정하고, 실온에서 잠시 교반했다. 생긴 침전을 여별하여 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물은 감압하 건조 후, 뜨거운 아세톤으로 세정하고, 그 다음에 가열한 N,N-디메틸포름아미드 100ml에 용해하여 불용물을 여별하고, 여과액을 감압하 증류 제거했다. 또한, 농축 잔부를 가열한 테트라히드로푸란으로 세정하여, 화합물 No. B-1 4.6g(수율 80%)을 얻었다.
- <125> (실시예 6) 화합물 No. B-8의 합성
- <126> 4-(6-아크릴로일옥시헥실옥시)벤조산 1.02g(3.50mmol)을 톨루엔 10ml에 용해하고, 빙냉하, 교반하면서 옥살릴디클로리드 0.33ml, 이어서 N,N-디메틸포름아미드 1방울을 가했다. 빙욕을 제거하고, 실온에서 2시간 교반 후,

톨루엔을 감압하 증류 제거하여 4-(6-아크틸로일옥시헥실옥시)벤조산 클로리드를 제조했다. 실시예 6에서 얻은 화합물 No. B-1 1.00g(1.52mmol)을 피리딘 50ml에 현탁하고, 상기의 방법으로 제조한 산클로리드를 테트라히드로푸란 3.0ml에 용해한 용액을 실온에서 가했다. 실온에서 4시간 교반 후, 반응액을 1N 염산수에 붓고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층을 2N 염산수, 그 다음에 물로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조했다. 유기층을 여과하고, 용제를 감압하 증류 제거하고, 얻어진 잔부를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액 디클로로메탄/메탄올/아세트산=20/1/1~10/1/1)로 정제했다. 목적물을 포함하는 프랙션을 모아서, 수세한 후, 용제를 감압하 증류 제거하여 화합물 B-8 0.70g(수율 38%)을 얻었다.

<127> (실시예 7) 화합물 No. C-7의 합성

<128> 살리실산메틸 10.0g(65.7mmol), n-부틸아민 33ml를 메탄올 100ml에 용해하고, 교반하면서 8시간 가열 환류했다. 감압하, 메탄올을 증류 제거하고, 얻어진 잔부에 2N 염산수를 가하여 산성으로 하고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층을 물, 이어서 포화 탄산수소나트륨수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조했다. 유기층을 여과하고, 여과액을 감압하 농축하여 얻어진 잔부를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액 헥산/아세트산에틸=10/1~5/1)로 정제하여, 살리실산n-부틸아미드 10.0g(수율 79%)을 유상물(油狀物)로서 얻었다. 살리실산n-부틸아미드의 ¹H-NMR스펙트럼 데이터는 이하와 같다.

<129> ¹H-NMR(CDCl₃) δ ppm : 0.97(t, J=7.5Hz, ³H), 1.42(m, ²H), 1.61(m, ²H), 3.45(m, ²H), 6.31(brd, ¹H), 6.84(ddd, J=1.0, 6.8, 8.3Hz, ¹H), 6.98(dd, J=1.5, 8.3Hz, ¹H), 7.37(m, ²H), 12.4(s, ¹H).

<130> 한편, 2,2'-벤지딘디술폰산 2.00g(5.81mmol)을 3.3%(w/v) 수산화나트륨 수용액 28ml에 용해하고, 0~5°C에서 교반했다. 이 온도를 유지하면서, 물 24ml에 용해한 아질산나트륨 0.843g(12.2mmol)을 가하고, 그 다음에 8N 염산 수용액 8.7ml를 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 3시간 교반을 계속하여, 디아조늄염을 제조했다. 다음에, 상기의 방법으로 합성한 살리실산n-부틸아미드 2.24g(11.6mmol)을 3.3%(w/v) 수산화나트륨 수용액 60ml에 용해하고, 0~5°C로 냉각하고, 교반하면서 상기 방법으로 얻어진 디아조늄염 혼합물을 서서히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 밤새 교반을 계속했다. 반응액에 염화나트륨 35g을 가하고, 실온에서 잠시 교반하여, 생긴 침전을 여별하여 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물은 감압하 건조 후, 뜨거운 아세톤으로 세정하고, 그 다음에 가열한 N,N-디메틸포름아미드 40ml에 용해하여 불용물을 여별하고, 여과액을 감압하 증류 제거하여 화합물 No. C-7 3.8g(수율 82%)을 얻었다.

<131> (실시예 8) 화합물 No. C-1의 합성 방법

<132> 2,2'-벤지딘디술폰산과 살리실산아미드로부터, 실시예 7과 마찬가지로 방법으로, 화합물 No. C-1을 얻었다.

<133> (실시예 9) 화합물 No. C-5의 합성 방법

<134> 2,2'-벤지딘디술폰산과 살리실산 N,N'-디메틸아미드로부터, 실시예 7과 마찬가지로 방법으로, 화합물 No. C-5를 얻었다.

<135> 이들 실시예에서 제조한 화합물 No. A-1, A-7, A-8, A-10, B-1, B-8, C-1, C-5, 및 C-7의 아조 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 표 5에 정리하여 나타냈다.

<136> <표 5>

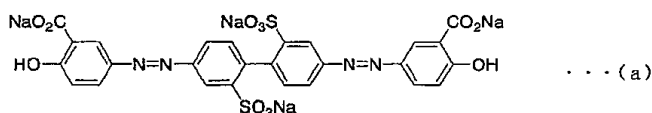
화합물 No.	¹ H-NMR (dimethyl sulfoxide-d6) δ ppm
A-1	1.38(t, J=6.8Hz, 6H), 4.14(q, J=6.8Hz, 4H), 6.98(d, J=7.8Hz, 2H), 7.4~7.55(m, 6H), 7.69(dd, J=2.0, 8.3Hz, 2H), 8.31(d, J=2.0Hz, 2H)
A-7	3.46(s, 6H), 5.27(s, 4H), 6.98(d, J=8.3Hz, 2H), 7.45(d, J=8.3Hz, 2H), 7.54(dd, J=2.4, 8.3Hz, 2H), 7.62(d, J=2.4Hz, 2H), 7.68(dd, J=2.0, 8.3Hz, 2H), 8.30(d, J=2.0Hz, 2H)
A-8	1.3~1.55(m, 14H), 1.66(m, 4H), 1.76(m, 4H), 4.13(m, 12H), 5.94(dd, J=1.8, 10.0Hz, 2H), 6.18(dd, J=10.0, 17.0Hz, 2H), 6.33(dd, J=1.8, 17.0Hz, 2H), 7.15(d, J=8.8Hz, 4H), 7.52(d, J=8.2Hz, 2H), 7.61(d, J=8.0Hz, 2H), 7.73(dd, J=2.1, 8.2Hz, 2H), 7.85(m, 4H), 8.12(d, J=8.8Hz, 4H), 8.50(d, J=2.5Hz, 2H)
A-10	1.30~1.55(m, 8H), 1.66(m, 4H), 1.78(m, 4H), 3.38(s, 6H), 4.13(m, 8H), 5.34(s, 4H), 5.94(dd, J=1.8, 10.1Hz, 2H), 6.18(dd, J=10.1, 17.2Hz, 2H), 6.33(dd, J=1.8, 17.2Hz, 2H), 7.14(d, J=8.9Hz, 4H), 7.52(d, J=8.4Hz, 2H), 7.60(d, J=8.1Hz, 2H), 7.72(dd, J=2.2, 8.4Hz, 2H), 7.83(m, 4H), 8.12(d, J=8.9Hz, 4H), 8.43(d, J=2.6Hz, 2H)
B-1	4.55(s, 4H), 6.97(d, J=8.7Hz, 2H), 7.49(d, J=8.1Hz, 2H), 7.71(dd, J=2.2, 8.1Hz, 2H), 7.74(dd, J=2.5, 8.7Hz, 2H), 7.97(d, J=2.5Hz, 2H), 8.31(d, J=2.2Hz, 2H), 10.3(brd, 2H)
B-8	1.3~1.55(m, 8H), 1.66(m, 4H), 1.76(m, 4H), 4.13(m, 8H), 4.58(s, 4H), 5.94(dd, J=1.8, 10.3Hz, 2H), 6.18(dd, J=10.3, 17.2Hz, 2H), 6.32(dd, J=1.8, 17.2Hz, 2H), 7.15(d, J=8.8Hz, 4H), 7.49(d, J=8.4Hz, 2H), 7.60(d, J=7.7Hz, 2H), 7.85(dd, J=2.2, 7.7Hz, 2H), 7.95(d, J=8.4Hz, 2H), 8.13(m, 6H), 8.43(d, J=2.2Hz, 2H)
C-1	6.68(d, J=8.8Hz, 2H), 7.36(brd, 2H), 7.41(d, J=8.3Hz, 2H), 7.64(dd, J=2.4, 8.3Hz, 2H), 7.80(dd, J=2.4, 8.8Hz, 2H), 8.28(d, J=2.4Hz, 2H), 8.46(d, J=2.4Hz, 2H), 9.87(brd, 2H)
C-5	2.9(brd, 6H), 7.08(d, J=8.8Hz, 2H), 7.50(d, J=8.2Hz, 2H), 7.72(m, 4H), 7.88(dd, J=2.4, 8.8Hz, 2H), 8.32(d, J=2.4Hz, 2H)
C-7	0.92(t, J=7.1Hz, 6H), 1.3~1.55(m, 8H), 3.29(m, 4H), 6.35(d, J=9.2Hz, 2H), 7.55(dd, J=2.3, 8.0Hz, 2H), 7.63(dd, J=2.9, 9.2Hz, 2H), 8.21(d, J=2.3Hz, 2H), 8.33(d, J=2.9Hz, 2H)

<137>

<138> 광배향막용 조성물에 사용되는 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 합성예를 하기에 나타낸다.

<139> (합성예 1) 화합물 (a)의 합성

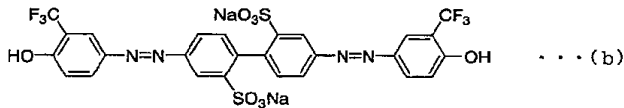
<140> 2,2'-벤지딘디술포산 8.6g(25mmol)에 2% 염산 230ml를 가하고, 0~5℃로 유지하면서 아질산나트륨 3.5g(51mmol)의 수용액을 조금씩 적하하고, 2시간 반응시켜 디아조늄염을 제조했다. 다음에, 살리실산 6.9g(50mmol)을 300ml의 5% 탄산나트륨 수용액에 녹이고, 이것에 상기 디아조늄염 혼합물을 서서히 적하했다. 1시간 반응 후, 20% 식염수를 가하여 침전물을 얻었다. 이 침전물을 에탄올과 물의 혼합 용제로 재결정시켜, 4.8g의 식 (a)로 표시되는 아조 화합물을 얻었다.



<141>

<142> (합성예 2) 화합물 (b)의 합성

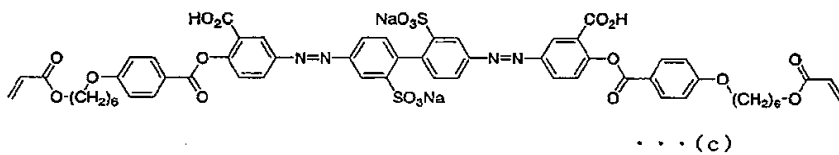
<143> 2,2'-벤지딘디술포산 5.17g(15.0mmol)을 3.3%(w/v) 수산화나트륨 수용액 75ml에 용해하고, 0~5℃에서 교반했다. 이 온도를 유지하면서, 물 65ml에 용해한 아질산나트륨 2.28g(33.0mmol)을 가하고, 그 다음에 8N 염산 수용액 22.5ml를 천천히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 3시간 교반을 계속하여, 디아조늄염을 제조했다. 다음에, o-트리플루오로메틸페놀 4.87g(30.0mmol)을 3.3% (w/v) 수산화나트륨 수용액 150ml에 용해하고, 0~5℃로 냉각하고, 교반하면서 상기 방법으로 얻어진 디아조늄염 혼합물을 서서히 적하했다. 적하 종료 후, 반응액 온도를 유지하면서 밤새 교반을 계속했다. 반응액에 염화나트륨 75g을 가하고, 실온에서 잠시 교반하여, 생긴 침전을 여별하여 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물은 감압하 건조 후, 뜨거운 아세톤으로 세정하여, 6.1g의 식 (b)로 표시되는 아조 화합물을 얻었다. 그 다음에, 에탄올과 아세트산 에틸의 혼합 용제로 재결정을 행했다.



<144>

<145> (합성예 3) 화합물 (c)의 합성

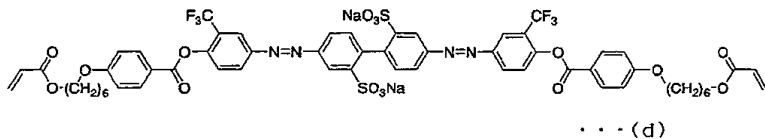
<146> p-아니스알코올 2.0g을 디클로로메탄 중에서 브롬화아세틸 2.0g과 반응시킨 후, 용제를 증류 제거했다. 얻어진 화합물 2.5g을 N,N-디메틸포름아미드에 녹이고, 이것에 식 (a)로 표시되는 화합물 1.6g을 가하고, 트리에틸아민의 존재하에서 반응시켰다. 다음에, 4-(6-아크틸로일옥시헥실옥시)벤조산 0.6g을 가하고, 1-에틸-3-(3'-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 염산염의 존재하에서 반응시켰다. 용제를 증류 제거한 후, 얻어진 조생성물을 아니솔에 용해하고, 트리플루오로아세트산을 첨가하여 반응시켰다. 마지막으로 용제를 증류 제거 후, 헥산으로 세정함으로써 식 (c)로 표시되는 아조 화합물 0.1g을 얻었다.



<147>

<148> (합성예 4) 화합물 (d)의 합성

<149> 식 (b)로 표시되는 화합물 2.00g(2.70mmol), 4-(6-아크틸로일옥시헥실옥시)벤조산 1.74g(5.94mmol), 1-에틸-3-(3'-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 염산염 1.30g(6.77mmol)을 N,N-디메틸포름아미드 20ml에 용해하고, 빙욕에서 냉각하면서 교반하고, 4-(N,N-디메틸아미노)피리딘 230mg(1.89mmol)을 N,N-디메틸포름아미드 4ml에 녹인 용액을 천천히 가했다. 빙욕을 제거하고, 실온에서 3시간 교반 후, 반응액을 얼음-1N 염산수에 붓고, 디클로로메탄으로 추출했다. 유기층은 물, 포화 탄산수소나트륨수, 이어서 포화 식염수로 순차적으로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조했다. 유기층을 여과하고, 여과액을 감압하 농축하여 얻어진 잔부를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용리액 디클로로메탄/메탄올/아세트산=40/1/1~20/1/1)로 정제하고, 목적물을 포함하는 프랙션을 모아서, 물, 이어서 포화 탄산수소나트륨수로 세정 후, 용제를 감압하 증류 제거했다. 잔부를 n-헥산으로 세정하여, 식 (d)로 표시되는 아조 화합물 1.6g을 얻었다.



<150>

<151> (실시예 10~18) (광배향막 부착 유리 기판의 제작 방법)

<152> 실시예 10~15에 대해서는, 각각 화합물 No. A-1, A-7, B-1, C-1, C-5, C-7을 사용하여, 이하의 방법으로 광배향막을 제작했다.

<153> 화합물 1.0중량부에 N-메틸-2-피롤리돈 49.5중량부, 2-부톡시에탄올 49.5중량부를 가하여, 용해시켰다. 얻어진 용액을 0.45 μm의 멤브레인 필터로 가압 여과 하여, 광배향막용 용액을 얻었다. 다음에, 얻어진 광배향막용 용액을 스핀 코터로 ITO 전극 부착의 유리 기판 위에 도포하고, 100℃에서 1분간 건조했다. 얻어진 도막 표면에 초고압 수은 램프를 사용하고 밴드 패스 필터를 거쳐, 파장 365nm 부근의 자외광이면서 평행광을 유리 기판에

대하여 비스듬하게 45° 각도로 조사했다. 이때의 노광량은 적산 광량으로 5J/cm²이었다.

- <154> 실시예 16~18에 대해서는, 각각 화합물 No. A-8, A-10, B-8을 사용하여, 이하의 방법으로 광배향막을 제작했다.
- <155> 화합물 1.0중량부, 광중합 개시제 V-40(와코순야쿠제) 0.025중량부에 N-메틸-2-피롤리돈 49.5중량부, 2-부톡시에탄올 49.5중량부를 가해, 용해시켰다. 얻어진 용액을 0.45 μm의 멤브레인 필터로 가압 여과하여, 광배향막용 용액을 얻었다. 다음에, 얻어진 광배향막용 용액을 스핀 코터로 ITO 전극 부착의 유리 기판 위에 도포하고, 100℃에서 1분간 건조했다. 얻어진 도막 표면에, 초고압 수은 램프를 사용하고 밴드 패스 필터를 거쳐, 파장 365nm 부근의 자외광이면서 평행광을 유리 기판에 대하여 비스듬하게 45° 각도로 조사했다. 이때의 노광량은 적산 광량으로 5J/cm²이었다. 이와 같이 하여 얻어진 광배향막을 질소 분위기하, 150℃에서 1시간 가열함으로써 열중합을 행했다.
- <156> (TN 액정셀의 제작)
- <157> 광배향막 부착 유리 기판의 광배향막면 주위에, 직경 10 μm의 실리카 비드를 포함한 에폭시계 접착제(상품명 「스트리트 본드 XN-5A」: 미쓰이 가가꾸(주)사제)를, 액정 주입구를 남기고 도포하고, 80℃에서 30분간 예비 경화한 후, 접착제가 도포되어 있지 않은 또 한 장의 광배향막 부착 유리 기판을 배향면이 직교하도록 겹쳐 압착하고, 150℃에서 90분간 접착제를 경화시켰다. 계속하여, TFT 구동용 액정 조성물(상품명 「11-3323」: 다이니펜 잉크 가가꾸 고오오(주)사제)을, 진공하에서 액정 주입구로부터 주입하여 충전하고, 에폭시계 접착제로 액정 주입구를 밀봉함으로써, 평가용의 TN 액정셀을 얻었다. 액정의 배향성을 안정화시키기 위하여, 액정의 전이 온도 이상으로 평가용 TN 액정셀을 가열한 후, 실온까지 천천히 냉각하고, 평가에 사용하였다.
- <158> (광배향막의 평가 방법)
- <159> (액정 배향성)
- <160> 액정 배향성의 평가에는, 광전자 배증관을 부착한 크로스 니콜 조건의 편광 현미경을 사용했다. 여기서, 편광 현미경의 텅스텐 램프 광원으로부터의 광을 완전히 차폐했을 때의 투과율을 0%, 샘플 스테이지에 시료를 놓지 않는 상태에서 편광관이 패럴렐 니콜에 접착된 상태에서의 투과율을 100%로 하여, 광전자 배증관으로부터의 출력을 환산했다. 상기 TN 액정셀을, 전압을 인가하지 않는 상태에서 가장 투과율이 커지는 방향으로 배치하고, TN 액정셀의 전극 사이에 0~5V의 전압을 인가, 소인(sweeping)함으로써 전압-투과율(V-T) 곡선을 측정했다. 액정 배향성은 다음 식으로 표시되는 콘트라스트비, 및 육안으로 평가했다.
- <161> 콘트라스트비=4V 인가 시의 광투과율/0V 인가 시의 광투과율(실온에서 측정)
- <162> 육안에 의한 평가(실온에서 평가)
- <163> ◎ : 균일하게 한 방향으로 양호한 배향을 나타냄.
- <164> ○ : ◎보다는 떨어지지만 균일하게 한 방향으로 양호한 배향을 나타냄.
- <165> △ : 일부분 배향은 보이지만, 결함을 갖고 있음.
- <166> × : 전혀 배향하지 않음.
- <167> (전압 유지율)
- <168> 평가용의 TN 액정셀에 5V의 직류 전압을 64 μ초 인가하고, 계속하여 200m 초간 회로를 개방한 후의 전압의 초기 인가 전압에 대한 전압비를 측정했다(측정 온도 25℃).
- <169> (열내구성)
- <170> 평가용의 TN 액정셀을 80℃에서 1000시간 방치한 후의 배향성을 육안으로 평가하고, 전압 유지율을 측정했다. 전압 유지율의 측정은 상기의 평가 방법에 따라 행했다. 열내구성 시험 전후의 전압 유지율의 차로부터 계산한 초기값에 대한 변화율을 열내구성의 평가 지표로 했다.
- <171> (비교예 1~4)
- <172> 비교예 1~2에 대해서는, 각각 식 (a), (b)로 표시되는 화합물을 사용한 이외는, 실시예 10과 마찬가지로 방법으로 TN 액정셀을 제작했다. 비교예 3~4에 대해서는, 각각 식 (c), (d)로 표시되는 화합물을 사용한 이외는, 실

시에 16과 마찬가지로 방법으로 TN 액정셀을 제작했다.

<173> 각 실시예, 비교예의 TN 액정셀에 대하여, 액정 배향성, 전압 유지율, 및 열내구성의 평가를 행했다.

<174> (평가 결과)

<175> 표 6에 액정 배향성, 전압 유지율, 및 열내구성의 평가 결과를 나타낸다. 표 6의 결과로부터 실시예의 TN 액정셀이 양호한 배향성, 양호한 전압 유지율, 그리고 양호한 열내구성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

<176> <표 6>

실시예	화합물 No.	액정 배향성	액정 배향성(육안)		전압 유지율 (%)		전압 유지율 변화율(%)
			콘트라스트비	초기	열내구성 시험 후	초기값	
실시예 1 0	A-1	89.5	◎	◎	93.2	92.3	-0.97
실시예 1 1	A-7	91.2	◎	◎	83.3	82.9	-0.48
실시예 1 2	B-1	92.4	◎	◎	90.5	90.1	-0.44
실시예 1 3	C-1	89.4	○	○	96.5	95.9	-0.62
실시예 1 4	C-5	88.3	○	○	93.2	92.9	-0.32
실시예 1 5	C-7	88.5	○	○	95.8	95.4	-0.42
실시예 1 6	A-8	88.2	○	○	96.1	96.2	-0.10
실시예 1 7	A-10	89.3	◎	◎	94.3	94.1	-0.21
실시예 1 8	B-8	88.9	◎	◎	95.4	95.2	-0.21
비교예 1	(a)	94.5	◎	◎	81.2	78.5	-3.33
비교예 2	(b)	91.3	◎	◎	21.1	18.5	-12.32
비교예 3	(c)	89.9	○	○	37.2	30.3	-18.55
비교예 4	(d)	87.5	△	△	89.2	89.1	-0.11

<177>

<178> 일반식 (1)로 표시되는 화합물과 일반식 (2)로 표시되는 화합물을 함유하는 조성물의 예를 이하에 나타낸다.

<179> (실시예 19~23 및 비교예 6~9)

<180> 일반식 (1)로 표시되는 화합물로서 R³ 및 R⁴가 -CONR⁸R⁹(단, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)인 아조 화합물 (1-1)과, 일반식 (2)로 표시되는 아조 화합물을 병용한 실시예와 비교예의 상세한 것을 하기에 나타낸다.

<181> 아조 화합물 (1-1) 및 (1-1')로서 화합물 No. C-1의 화합물 0.3부와, 일반식 (2)로 표시되는 화합물로서 식 (a)로 표시되는 화합물 0.7부를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 49.5부에 용해시킨 후, 2-부톡시에탄올 49.5부를 가하여, 고형분비 1.0%의 용액을 제조했다. 얻어진 용액을 0.45 μm의 멤브레인 필터로 여과하여, 광배향막용 조성물 (1)을 얻었다. 이하, 화합물 No. C-1의 화합물, 식 (a)로 표시되는 화합물 및 화합물 No. C-7의 화합물을 사용하여, 표 7에 나타낸 배합비에 따라, 광배향막용 조성물 (2)~(9)를 제조했다.

<182> 얻어진 광배향막용 조성물 (1)~(9)를 스핀 코터로 유리 기판 위에 도포하고, 100℃에서 1분간 건조했다. 얻어진 도막 표면에, 하기 조사 조건 A 및 B에 따라 광조사를 행하여, 광배향막을 얻었다. 얻어진 광배향막에 대하여, 액정 배향능(오더 파라미터, 배향 최소 조사량)을 하기에 나타낸 평가 방법으로 평가한 결과를 표 7에 나타낸다.

<183> <표 7>

화합물 NO.	실시에 19	실시에 20	실시에 21	실시에 22	실시에 23	비교예 6	실시에 24	실시에 25	실시에 26
광배향막용 조성물	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
(a)	0.7	0.55	0.95	0.9	0.9	1			0.4
C-1	0.3	0.45	0.05	0.1			1		0.6
C-7					0.1			1	
조사 조건 A									
(오더 파라미터)	-0.07	-0.061	-0.075	-0.078	-0.082	-0.051	-0.019	-0.015	-0.039
(배향 최소 조사량)	60	80	60	40	20	100	>200	>200	200
조사 조건 B									
(오더 파라미터)	-0.029	-0.024	-0.038	-0.039	-0.042	-0.022	-0.012	-0.01	-0.015
(배향 최소 조사량)	200	250	200	150	150	300	>500	>500	>500

<184>

(광조사 조건)

<185>

(조사 조건 A)

<186>

<187> 초고압 수은 램프를 사용하고, 파장 컷 필터 및 편광 필터를 거쳐, 파장 300~500nm 부근의 가시자외광(조사 에너지 : 20mW/cm², 적산 광량 : 20, 40, 60, 80, 100, 150, 또는 200mJ의 어느 것)의 직선 편광이면서 또한 평행광을 유리 기판에 대하여 수직 방향으로 조사하여, 광배향막을 얻었다.

<187>

(조사 조건 B)

<188>

<189> 초고압 수은 램프를 사용하고, 파장 컷 필터를 거쳐, 파장 300~500nm 부근의 무편광의 가시자외광(조사 에너지 : 50mW/cm², 적산 광량 : 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 또는 500mJ의 어느 것)의 평행광을 유리 기판에 대하여 위로 비스듬하게 45° 각도로 조사하여, 광배향막을 얻었다.

<189>

(평가 방법)

<190>

(오더 파라미터)

<191>

<192> 흡광도로부터 오더 파라미터를 산출하여, 광배향막의 이방성과 그 방향을 평가했다. 흡광도 측정에는 편광 가시자의 분광 광도계를 사용했다. 오더 파라미터 S의 절대값이 클수록 액정의 배향능이 높음을 나타낸다. 또한, 아조 화합물이 배향막에 조사한 편광 방향과 평행하게 배향하고 있는 경우는 양의 값을, 수직의 경우는 음의 값을 나타낸다. 조사 조건 A에서는, 적산 광량을 100mJ로 하여 제작한 광배향막을 사용하고, 조사 조건 B에서는, 적산 광량을 200mJ로 하여 제작한 광배향막을 사용했다. 그 광배향막 부착 유리 기판의 최대 흡수 파장의 직선 편광에 대한 흡광도를 측정하여, 하기 수식 (1)에 의해, 오더 파라미터를 산출했다.

<192>

<수식 1>

<193>

$$S = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}} \quad (1)$$

<194>

<195> (식 중, A_{//}은 광배향막의 배향을 위하여 조사한 자외광의 편광 방향과 흡광도의 측정을 위하여 입사하는 편광 방향이 평행할 때의 흡광도를 나타내고, A_⊥은 광배향막의 배향을 위하여 조사한 자외광의 편광 방향과 흡광도의 측정을 위하여 입사하는 편광의 편광 방향이 수직할 때의 흡광도를 나타냄)

<195>

(배향 최소 조사량)

<196>

<197> 광배향막 부착 유리 기판의 광배향막면 주위에, 직경 10 μm의 실리카 비드를 포함한 에폭시계 접착제(상품명 「

<197>

스트러트 본드 XN-5A」: 미쓰이 가가쿠(주)사제)를 액정 주입구를 남기고 도포하고, 80℃에서 30분간 예비 경화한 후, 접착제가 도포되어 있지 않은 유리 기판과 배향면이 상하 직교하도록 겹쳐 압착하고, 150℃에서 90분간 접착제를 경화시켰다. 계속하여, TFT 구동용 액정 조성물(상품명 「11-3323」: 다이니뽀 잉끼 가가꾸 고오교오(주)사제)을 진공하에서 액정 주입구로부터 주입하여 충전하고, 에폭시계 접착제로 액정 주입구를 밀봉함으로써, TN 액정셀을 얻었다.

<198> 조사 조건 A에서는, 적산 광량을 20, 40, 60, 80, 100, 150, 및 200mJ로 하여 제작한 광배향막에 대하여, 조사 조건 B에서는, 적산 광량을 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 및 500mJ로 하여 제작한 광배향막을 사용하여, TN 액정셀을 제조했다. 또한, 조사 조건 A에서는 적산 광량 100mJ 이하가 목표값이며, 조사 조건 B에서는 적산 광량 300mJ 이하가 목표값이다.

<199> 다음에, 광배향막이 부착되어 있지 않은 유리 기판을 사용하여, 상기 방법으로 유리 기판을 접합, 편광판이 패럴렐 니콜에 접촉된 상태에서의 400~700nm의 투과율을 100%로 하고, 얻어진 TN 액정셀의 크로스 니콜 시의 투과율과 패럴렐 니콜 시의 투과율을 가시자의 분광 광도계를 사용하여 측정했다. 각각 얻어진 투과율의 차가 90% 이상이 된 TN 평가셀 중에서, 가장 적은 적산 광량으로 제작한 광배향막의 적산 광량을 배향 최소 조사량으로 했다.

<200> 이들 결과로부터, 아조 화합물 (1-1)인 화합물 No. C-1 및 화합물 No. C-7을 단독으로 사용한 광배향막은 표 6의 결과로부터 뛰어난 배향성과 고온 시에도 높은 전압 유지율을 나타내지만, 실시예 24 및 25와 실시예 19~실시예 23와의 비교에 의해, 일반식 (2)로 표시되는 화합물인 식 (a)로 표시되는 화합물을 아조 화합물 (1-1)에 혼합한 실시예 19~실시예 23의 광배향막은 광배향성에 대한 감도가 향상되어, 적은 조사량으로 액정을 배향할 수 있다. 이들은 화합물 (a)를 단독으로 사용한 비교예 6보다도 뛰어나다. 또한, 아조 화합물 (1-1)의 함유량은, 아조 화합물 (1)과 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 함유량의 합에 대하여 0.6 함유한 실시예 26보다 실시예 19~실시예 23(0.05~0.45) 쪽이 감도가 높음을 알 수 있다. 실시예 19~실시예 23에서는, 조사 조건 A에 있어서는 배향 최소 조사량이 80mJ 이하이고, 조사 조건 B에 있어서는 배향 최소 조사량이 250mJ 이하이며, 오더 파라미터의 절대값 0.02를 상회할 수 있었다.

<201> 도 1은 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량 및 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 함유량의 합에 대한 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량의 비(일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량/(일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량+일반식 (2)로 표시되는 화합물의 함유량))를 「조성비」로 한 값과, 오더 파라미터의 관계를 나타낸 그래프이다. 또한, 도 2는 이 「조성비」와, 배향 최소 조사량의 관계를 나타낸 그래프이다.

<202> 도 1 및 도 2로부터, 상기 「조성비」가 0.02~0.5의 범위 내의 경우, 오더 파라미터는 0.02 이상이며, 또한 배향 최소 조사량은, 조사 조건 A에서는 적산 광량 100mJ 이하, 조사 조건 B에서는 적산 광량 300mJ 이하가 되어, 모두 목표값을 달성했다.

산업상 이용 가능성

<203> 본 발명의 아조 화합물에 의하면, 그 아조 화합물이 편광이나 막면에 대하여 비스듬한 방향에서의 입사광과 같은 이방성을 갖는 광의 조사에 의해 편광면이나 입사면에 대하여 일정한 방향으로 용이하게 배향하기 때문에, 면내에서의 이방성이 높아 배향 규제력이 높은 막이 얻어진다. 또한, 얻어진 배향막은 높은 전압 유지율을 나타낸다. 따라서 산업상 유용하다.

도면의 간단한 설명

<27> [도 1]은 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량 및 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 함유량의 합에 대한 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량의 비를 「조성비」로 나타낸 값과, 오더 파라미터의 관계를 나타낸 그래프이다.

<28> [도 2]는 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량 및 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 함유량의 합에 대한 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 함유량의 비를 「조성비」로 나타낸 값과, 배향 최소 조사량의 관계를 나타낸 그래프이다.

<29> [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

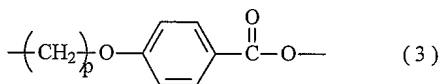
<30> (일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물)

<31> 일반식 (1)에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 히드록시기, 또는 (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐옥시기, 및 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 중합성 관능기를 나타낸다. R^1 , R^2 는 중합성 관능기이면, 광이나 열에 대한 안정성의 점에서 바람직하다. 중합성 관능기 중에서는 특히 (메타)아크릴로일옥시기, 또는 말레이미드기가 바람직하다.

<32> X^1 은 R^1 이 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R^1 이 중합성 관능기의 경우, $-(A^1-B^1)_m-$ 으로 표시되는 연결기를 나타내고, X^2 는 R^2 가 히드록시기의 경우, 단결합을 나타내고, R^2 가 중합성 관능기의 경우, $-(A^2-B^2)_n-$ 으로 표시되는 연결기를 나타낸다. 여기서, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 단결합, 또는 2가의 탄화수소기를 나타낸다. A^1 및 A^2 로 표시되는 2가의 탄화수소기로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기와 같은 탄소수 1~18의 직쇄상 알킬렌기; 1-메틸에틸렌기, 1-메틸트리에틸렌기, 2-메틸트리에틸렌기, 1-메틸테트라에틸렌기, 2-메틸테트라에틸렌기, 1-메틸펜타메틸렌기, 2-메틸펜타메틸렌기, 3-메틸펜타메틸렌기와 같은 탄소수 1~18의 분지상 알킬렌기; p-페닐렌기와 같은 페닐렌기; 2-메톡시-1,4-페닐렌기, 3-메톡시-1,4-페닐렌기, 2-에톡시-1,4-페닐렌기, 3-에톡시-1,4-페닐렌기, 2,3,5-트리메톡시-1,4-페닐렌기와 같은 탄소수 1~18의 직쇄상 또는 분지상 알콕시기를 갖는 페닐렌기; 2,6-나프탈렌디일기 와 같은 아릴렌기를 들 수 있다. 단, A^1 과 B^1 , 및 A^2 와 B^2 의 조합이 직쇄상 알킬렌기와 -O-만의 조합으로 이루어지는 연결기를 제외한다.

<33> B^1 및 B^2 는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -NH-CO-O-, 또는 -O-CO-NH-를 나타낸다. m 및 n은 각각 독립적으로 0~4의 정수를 나타낸다. 단, m 또는 n이 2 이상일 때, 복수의 A^1 , B^1 , A^2 및 B^2 는 같아도 달라도 된다. 단, 두 개의 B^1 또는 B^2 의 사이에 끼워진 A^1 또는 A^2 는 단결합이 아닌 것으로 한다. 일반식 (1)에서의 X^1 및 X^2 는 같아도 달라도 된다.

<34> R^1 또는 R^2 가 (메타)아크릴로일옥시기일 경우, 연결기 X^1 및 X^2 는 하기식 (3)으로 표시되는 구조 $-(A^1-B^1)_m-$ 의 구조에서, m이 2로, $A^1-B^1-A^1-B^1$ 의 구조이며, A^1 : $-(CH_2)_p-$, B^1 : -O-, A^1 : 페닐렌기, B^1 : -COO-)가 광배향막용 조성물로서 사용된 경우, 높은 배향 규제력을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.



<35>

<36> (식 중, p는 1~18의 정수를 나타냄)

<37> 일반식 (1)에서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, $-OR^7$ (단, R^7 은 탄소 원자수 2~6의 알킬기, 탄소 원자수 3~6의 시클로알킬기, 또는 탄소 원자수 1~6의 저급 알콕시기로 치환된 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄), 탄소 원자수 1~4의 히드록시알킬기(또한, 히드록시알킬기란, 히드록시기로 치환된 알킬기를 나타냄), $-\text{CONR}^8\text{R}^9$ (R^8 및 R^9 는 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)를 나타낸다.

<38> R^7 로 표시되는 탄소 원자수 2~6의 알킬기를 구체적으로 나타내면, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 및 1-메틸에틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 에틸기, 프로필기가 특히 바람직하다.

<39> R^7 로 표시되는 탄소 원자수 3~6의 시클로알킬기로서는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기를 들 수 있다.

<40> R^7 로 표시되는 탄소 원자수 1~6의 저급 알콕시기로 치환된 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는 메톡시메틸기 및 1-에톡시에틸기를 들 수 있다. 또한, 테트라히드로피라닐기와 같이 환상 구조를 형성해도 된다. 이들 중에서도 메톡시메틸기가 특히 바람직하다.

<41> R⁷로 표시되는 탄소 원자수 1~4의 히드록시알킬기를 구체적으로 나타내면, 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시프로필기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기 및 1-히드록시부틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 히드록시메틸기가 특히 바람직하다.

<42> R⁸ 및 R⁹로 표시되는 탄소 원자수 1~6의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 및 1-메틸에틸기 등을 들 수 있다.

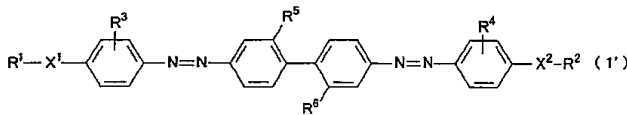
<43> R⁸ 및 R⁹로서 특히 바람직한 것은 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 펜틸기이다.

<44> 또한, R³ 및 R⁴는 4,4'-(비스페닐아조)비페닐 골격 양단의 페닐렌기의 메타 위치에 치환하고 있으면, 뛰어난 광배향성이 얻어져 특히 바람직하다.

<45> 상기 일반식 (1)에서, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 카르복시기, 술폰기, 니트로기, 아미노기, 또는 히드록시기를 나타낸다. 단, 카르복시기, 술폰기는 알칼리 금속과 염을 형성해도 된다.

<46> 기관 표면에 균일하게 배향막을 형성하기 위해서는 유리나 ITO 등의 투명 전극에 친화성이 높은 관능기가 바람직하여, 카르복시기 및 술폰기가 바람직하고, 그 중에서도 술폰기 또는 그 염이 특히 바람직하다.

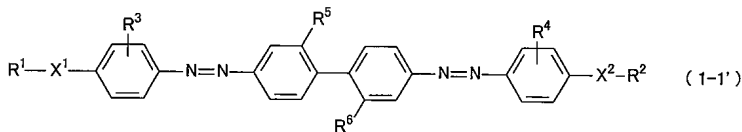
<47> 또한, R⁵ 및 R⁶은 4,4'-(비스(페닐아조)비페닐 골격의 2위치 및 2'위치에 치환하고 있는 일반식 (1')로 표시되는 화합물이 뛰어난 광배향성이 얻어져 특히 바람직하다.



<48> (식 중, R¹~R⁶ 및 X¹ 및 X²는 일반식 (1)에서 나타내는 기와 동일한 기를 나타냄)

<49> 상기 일반식 (1) 및 일반식 (1')로 표시되는 화합물 중, R³ 및/또는 R⁴가 상기 -OR⁷ 또는 상기 히드록시알킬기이면, 뛰어난 광배향성이 얻어져 특히 바람직하다.

<51> 또한, 상기 일반식 (1)로 표시되는 화합물 중, R³ 및 R⁴의 적어도 한쪽이 상기 -CONR⁸R⁹인 화합물 (1-1)은 후술의 일반식 (2)로 표시되는 아조 화합물과 병용하여 사용하면, 감도가 높아, 저조사량으로 충분한 액정 배향성을 갖는 광배향막을 얻을 수 있다. 또한, 상기 일반식 (1)이 (1')이며, R³ 및 R⁴의 적어도 한쪽이 상기 -CONR⁸R⁹인 화합물 (1-1')이 특히 바람직하다.



<52> (식 중, R¹~R⁶, X¹ 및 X²는 일반식 (1)에서 나타내는 기와 동일한 기를 나타낸다. 단, R³ 및 R⁴의 적어도 한쪽이 -CONR⁸R⁹(단, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄))

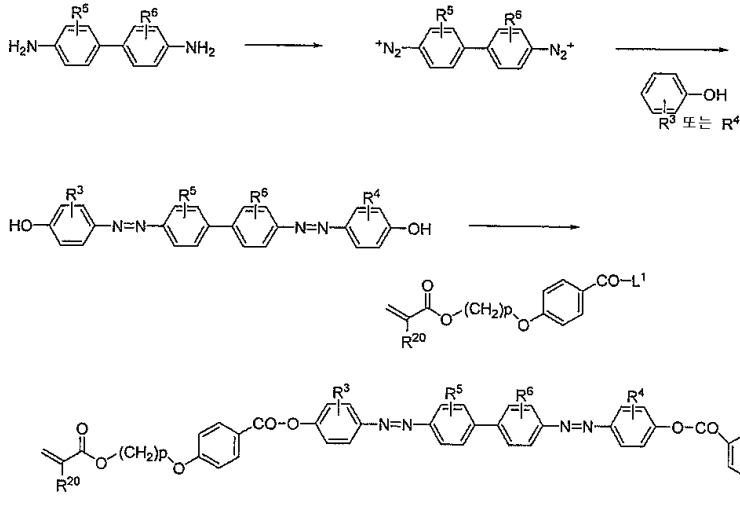
<53> (제조법)

<54> 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물은, 예를 들면 이하의 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있다. 즉, 벤지딘 유도체와 아질산나트륨의 디아조화 반응에 의해 디아조늄염을 합성한다. 그 다음에, 전(前)공정에서 얻어진 디아조늄염 혼합물을 페놀 유도체와 반응시켜 히드록시기를 갖는 아조 화합물을 얻는다.

<55> 이와 같이 하여 얻어진 아조 화합물에, 하기 스킴 중에 있는 것과 같은, 아크릴로일옥시기, 말레이미드기 등의 중합성 관능기를 갖는 카르복시산, 카르복시산 염화물, 카르복시산 무수물, 또는 알킬할로겐화물 등을 반응시킴으로써, 중합성 관능기를 갖는 아조 화합물이 얻어진다.

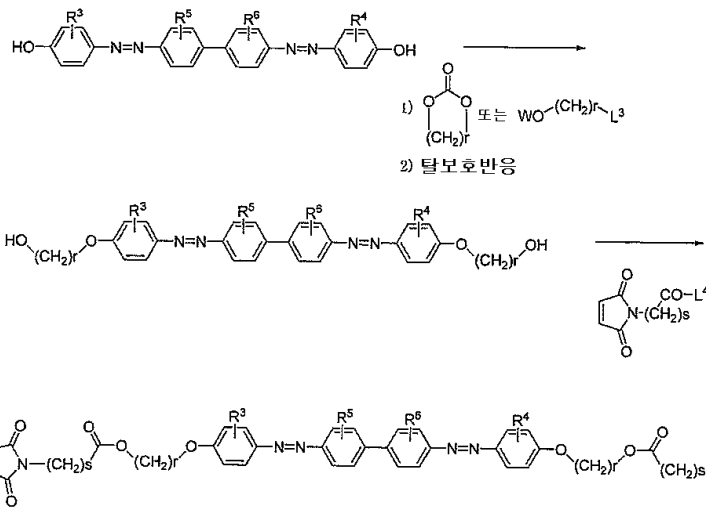
<56> 이하에, 본 발명의 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물을 얻는 구체적 태양의 예를 들지만, 본 발명의 아조 화

합물의 제조 방법은 이들 제조법에 한정되는 것은 아니다.



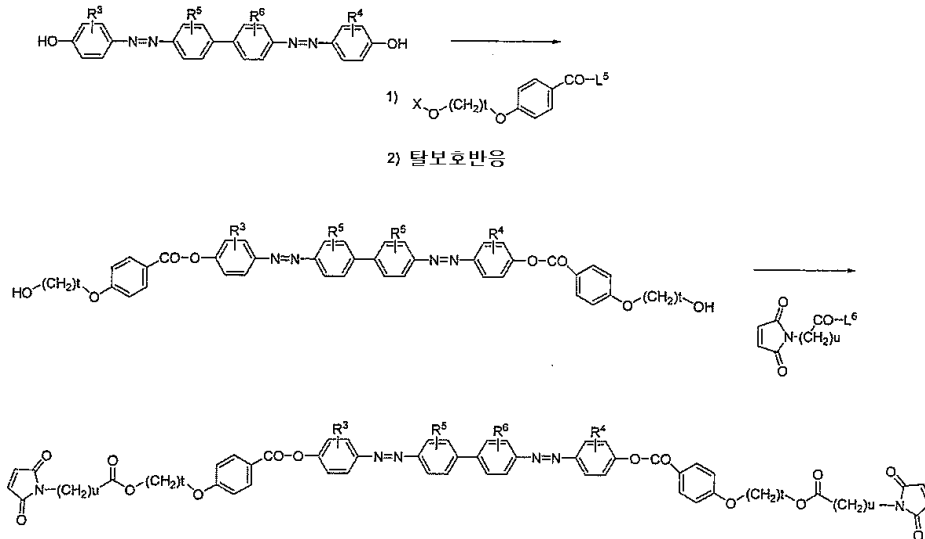
<58>

<59> (식 중, $R^3 \sim R^6$ 은 일반식 (1)의 정의와 마찬가지로, R^{20} 은 수소 또는 메틸기를 나타내고, p 는 1~18의 정수를 나타내고, L^1 은 수산기, 염소 원자 및 피발로일기 등을 나타냄)



<60>

<61> (식 중, $R^3 \sim R^6$ 은 일반식 (1)의 정의와 마찬가지로, r 은 1~18의 정수를 나타내고, s 는 1~4의 정수를 나타내고, w 는 수소 원자 또는 아세틸기, 벤조일기, 테트라히드로피라닐기, 메톡시메틸기, t -부틸디메틸실릴기 등의 보호기를 나타내고, L^3 은 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 또는 메탄술폰닐옥시기 등의 술폰산에스테르기를 나타내고, L^4 는 수산기, 염소 원자, 피발로일옥시기를 나타냄)



<62>

<63>

(식 중, $R^3 \sim R^6$ 은 일반식 (1)의 정의와 마찬가지로, t 는 1~18의 정수를 나타내고, u 는 1~4의 정수를 나타내고, X 는 수소 원자 또는 아세틸기, 벤조일기, 테트라히드로피라닐기, 메톡시메틸기, t -부틸디메틸실릴기 등의 보호기를 나타내고, L^5 및 L^6 은 각각 독립적으로 수산기, 염소 원자, 피발로일옥시기를 나타냄)

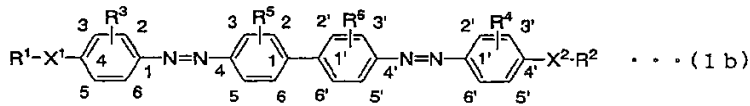
<64>

(구체적인 예)

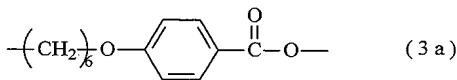
<65>

상기의 방법으로 제조된 본 발명의 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물의 구체적 구조를 표 1~4에 나타낸다. 또한, 표 중에서의 $R^1 \sim R^6$, X^1 및 X^2 는 상기 일반식 (1)에서 정의한 의미와 동일한 의미를 나타낸다. $R^3 \sim R^6$ 의 치환 위치는 일반식 (1b)에 표시한 위치 번호를 나타내었다. 또한, 표 1~4에서의 식 (3a)~(3f) 및 (4)는 이하의 구조를 의미한다.

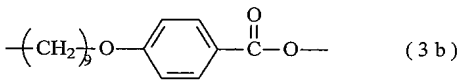
<66>



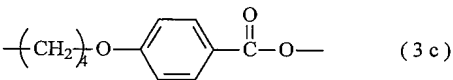
<67>



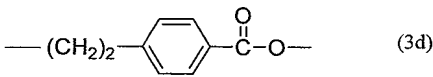
<68>



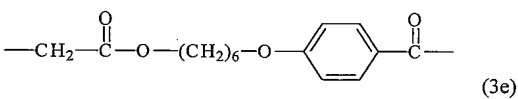
<69>



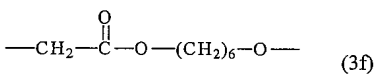
<70>

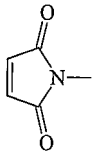


<71>



<72>





(4)

<73>

<74>

<표 1>

화합물 No.	R ¹	X ¹	R ²	X ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
A-1	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
A-2	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
A-3	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH ₂ CH ₂ - CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₂ -C H ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
A-4	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH ₂ CH ₂ - CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₂ -C H ₃	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
A-5	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH-(CH ₃) ₂	3'-OCH(CH ₃) ₂	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
A-6	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH-(CH ₃) ₂	3'-OCH(CH ₃) ₂	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
A-7	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH ₂ O-CH	3'-OCH ₂ OCH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
A-8	CH ₂ CH -COO	식(3a)	CH ₂ CH- COO	식(3a)	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
A-9	CH ₂ CH -COO	식(3b)	CH ₂ CH- COO	식(3b)	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
A-10	CH ₂ CH -COO	식(3a)	CH ₂ CH- COO	식(3a)	3-OCH ₂ O-CH	3'-OCH ₂ OCH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na

<75>

<76>

<표 2>

화합물 No.	R ¹	X ¹	R ²	X ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
B-1	OH	단결합	OH	단결합	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
B-2	OH	단결합	OH	단결합	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
B-3	OH	단결합	OH	단결합	3- CH(OH)CH ₃	3'- CH(OH)CH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
B-4	OH	단결합	OH	단결합	3- CH(OH)CH ₃	3'- CH(OH)CH ₃	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
B-5	OH	단결합	OH	단결합	3-CH ₂ CH ₂ OH	3'- CH ₂ CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
B-6	OH	단결합	OH	단결합	3- CH ₂ CH ₂ OH	3'- CH ₂ CH ₂ OH	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
B-7	CH ₂ CH COO	식(3c)	CH ₂ CH COO	식(3c)	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
B-8	CH ₂ CH COO	식(3a)	CH ₂ CH COO	식(3a)	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
B-9	CH ₂ CH COO	식(3b)	CH ₂ CH COO	식(3b)	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
B-10	CH ₂ CH COO	식(3d)	CH ₂ CH COO	식(3d)	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
B-11	CH ₂ C(CH ₃)C OO	식(3a)	CH ₂ C(CH ₃)C OO	식(3a)	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na

<77>

<78>

<표 3>

화합물 No.	R ¹	X ¹	R ²	X ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
C-1	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH ₂	3'-CONH ₂	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
C-2	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH ₂	3'-CONH ₂	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
C-3	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH-(CH ₃) ₃	3'-CONH(CH ₃) ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
C-4	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH-(CH ₃) ₃	3'-CONH(CH ₃) ₃	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
C-5	OH	단결합	OH	단결합	3-CON-(CH ₃) ₂	3'-CON(CH ₃) ₂	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
C-6	OH	단결합	OH	단결합	3-CON(CH ₃) ₂	3'-CON(CH ₃) ₂	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
C-7	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH-(n-C ₄ H ₉)	3'-CONH(n-C ₄ H ₉)	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
C-8	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH-(n-C ₄ H ₉)	3'-CONH(n-C ₄ H ₉)	2-SO ₃ H	2'-SO ₃ H
C-9	CH ₂ CH -COO	식(3a)	CH ₂ CH -COO	식(3a)	3-CONH ₂	3'-CONH ₂	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
C-10	CH ₂ CH -COO	식(3a)	CH ₂ CH -COO	식(3a)	3-CONH-(n-C ₄ H ₉)	3'-CONH(n-C ₄ H ₉)	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na

<79>

<80> <표 4>

화합물 No.	R ¹	X ¹	R ²	X ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
D-1	OH	단결합	OH	단결합	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-CO ₂ H	2'-CO ₂ H
D-2	OH	단결합	OH	단결합	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-CO ₂ H	2'-CO ₂ H
D-3	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH ₂	3'-CONH ₂	2-CO ₂ H	2'-CO ₂ H
D-4	OH	단결합	OH	단결합	3-CONH-(n-C ₄ H ₉)	3'-CONH-(n-C ₄ H ₉)	2-CO ₂ H	2'-CO ₂ H
D-5	CH ₂ CH-COO	식(3a)	CH ₂ CH-COO	식(3a)	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-CO ₂ H	2'-CO ₂ H
D-6	CH ₂ CH-COO	식(3a)	CH ₂ CH-COO	식(3a)	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-CO ₂ H	2'-CO ₂ H
D-7	CH ₂ CH-COO	식(3a)	CH ₂ CH-COO	식(3a)	3-CONH-(n-C ₄ H ₉)	3'-CONH-(n-C ₄ H ₉)	2-CO ₂ H	2'-CO ₂ H
D-8	식(4)	식(3e)	식(4)	식(3e)	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
D-9	식(4)	식(3f)	식(4)	식(3f)	3-OCH ₂ CH ₃	3'-OCH ₂ CH ₃	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
D-10	식(4)	식(3e)	식(4)	식(3e)	3-CH ₂ OH	3'-CH ₂ OH	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na
D-11	식(4)	식(3e)	식(4)	식(3e)	3-CON(CH ₃) ₂	3'-CON(CH ₃) ₂	2-SO ₃ Na	2'-SO ₃ Na

<81>

<82> (광배향막용 조성물)

<83> 본 발명의 광배향막용 조성물은, 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물을 함유하는 것 이외는 특별히 한정은 없고, 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물만으로 이루어지는 것이어도 되고, 또한 그 밖의 성분, 예를 들면 기관에 대한 도포성을 높이기 위한 용제나, 중합 개시제, 그 조성물의 점도를 조정하기 위한 고분자 재료, 레벨링제, 틱소제(thixotropic agent), 겔화제, 증점제, 계면활성제, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 향산화제, 표면처리제 등의 첨가제를 액정의 배향능을 현저히 저하시키지 않을 정도 첨가할 수 있다.

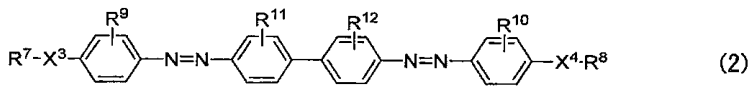
<84> 본 발명의 광배향막용 조성물에 사용할 수 있는 용제는, 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물을 용해하는 것이면 특별히 한정은 없지만, 그 중에서도 N-메틸피롤리돈, 2-부톡시에탄올, N,N-디메틸포름아미드, γ-부티로락톤, 디메틸술폭시드, 에틸렌글리콜, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 클로로벤젠, 디메틸포름아미드, γ-부티로락톤, 디메틸술폭시드, 에틸렌글리콜, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 클로로벤젠, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도 N-메틸피롤리돈, 부틸 셀로솔브, N,N-디메틸포름아미드의 용액은 유리 등의 기관에 대한 도포성이 양호하여, 균일한 막이 얻어지므로 바람직하다. 이들 용제는 도포성이나, 도포 후의 용제의 휘발 속도를 고려하여 선택하는 것이 바람직하고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<85> 용제는 기관에 도포한 후, 휘발 제거되므로, 사용할 경우에는 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물의 농도가 적어도 0.2질량% 이상이 되는 것이 필요하다. 그 중에서도 0.5~10질량%의 범위가 특히 바람직하다.

<86> 본 발명의 광배향막용 조성물의 점도를 조정하기 위한 고분자 재료로서는, 기관 위에 제막할 수 있고, 용제에 대한 용해성이 높으며, 또한 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물과의 상용성이 좋은 재료를 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리비닐알코올, 폴리이미드, 폴리말레이미드, 폴리에스테르, 폴리아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리이미드가 내열성이나 기관 위의 제막성이 양호하기 때문에 특히 바람직하다. 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물에 의한 광배향성을 열화시키지 않기 때문에, 이들 고분자 재료의 함유율은 광배향막 조성물의 고형분 중량에 대하여 60% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이하이면 특히 바람직하다.

<87> 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물이 R¹ 또는 R²로서 중합성 관능기를 갖는 경우는, 중합 속도를 높이려는 목적에서, 소량의 열중합 개시제나 광중합 개시제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이들 중합 개시제로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 첨가량은 지나치게 많으면 액정 표시 소자 특성이 열화할 가능성이 있으므로, 고형분 농도에 대하여 5% 이하로 조정하는 것이 바람직하다.

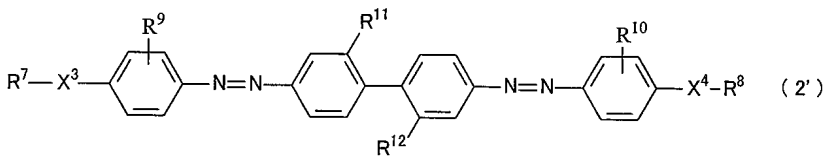
<88> 특히, 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물 중, R³ 및 R⁴의 적어도 한쪽이 -CONR⁸R⁹(단, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타냄)인 아조 화합물 (1-1)과, 일반식 (2)로 표시되는 아조 화합물을 병용하면, 감도가 높아, 저조사량으로 충분한 액정 배향능을 갖는 광배향막을 얻을 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 자외광 및 가시광선에 대하여 특히 감도가 높아, 저조사량으로 충분한 액정 배향능을 갖는 광배향막이 얻어진다. 예를 들면, 무편광 자외광의 평행광을 위로 비스듬하게 45° 각도로 조사했을 경우, 250mJ 이하의 광강도에서, 오더 파라미터의 절대값 0.02 이상을 갖는 광배향막을 얻을 수 있다.



<89>

<90> (식 중, R⁷ 및 R⁸은 상기 일반식 (1)에서의 R¹ 및 R²와 동일한 기를 나타내고, X³은 상기 일반식 (1)에서의 X¹과 동일한 기를 나타내고, X⁴는 상기 일반식 (1)에서의 X²와 동일한 기를 나타내고, R⁹ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로, 알칼리 금속과 염을 형성하고 있어도 되는 카르복시기를 나타내고, R¹¹ 및 R¹²는 상기 일반식 (1)에서의 R⁵ 및 R⁶과 동일한 기를 나타냄)

<91> 일반식 (2)에서, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로, 카르복시기, 술폰기, 니트로기, 아미노기, 또는 히드록시기를 나타낸다. 단, 카르복시기 또는 술폰기는 알칼리 금속과 염을 형성해도 된다. 기판 표면에 균일하게 배향막을 형성하기 위해서는, 유리나 ITO 등의 투명 전극과 친화성이 높은 관능기가 바람직하여, 카르복시기 및 술폰기가 바람직하고, 그 중에서도 술폰기가 특히 바람직하다. 또한, R¹¹ 및 R¹²가 4,4'-비스(페닐아조)비페닐 골격의 2, 2' 위치에 치환하고 있는 일반식 (2')가 우수한 광배향성이 얻어져 특히 바람직하다.



<92>

<93> (식 중, R⁷~R¹², X³ 및 X⁴는 일반식 (2)에서 나타내는 기와 동일한 기를 나타냄)

<94> 또한, 일반식 (1-1')로 표시되는 화합물과, 일반식 (2')로 표시되는 화합물을 함유하는 광배향막용 조성물을 바람직한 태양으로서 들 수 있다.

<95> 상기 아조 화합물 (1-1)로 표시되는 화합물과, 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 배합비는, 상기 아조 화합물 (1-1)의 함유량의 비가, 상기 아조 화합물 (1-1)의 함유량 및 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 함유량의 합에 대하여, 0.02~0.5가 되는 배합비인 것이 바람직하다. 그 중에서도 0.05~0.3이면, 저조사량으로 충분한 액정 배향능을 얻을 수 있다.

<96> 그 조성물이 고감도인 이유로는, 상기 아조 화합물 (1-1)의 아미드기와, 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물의 카르복시기의 상호작용에 의해 착화합물의 형성이 일어나, 상기 일반식 (2)로 표시되는 화합물만인 경우보다도 광에 대하여 민감해져, 아조기가 보다 재배향하기 쉬워진 것으로 추정할 수 있다.

<97> (광배향막의 제조 방법)

<98> 본 발명의 광배향막의 제조 방법은, 상기 광배향막 조성물을 필요에 따라 상기의 용제나 고분자 재료 등으로 점도 등을 조정후, 기판 위에 도포하고, 이방성을 갖는 광에 의해 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물(일반식 (2)로 표시되는 아조 화합물을 포함하는 경우는 양쪽 화합물 모두)을 배향시킴으로써 광배향막을 얻는 것을 특징으로 한다. 또한, 중합성 관능기를 갖는 아조 화합물을 함유할 경우에는, 광배향 처리 후, 가열 또는 광조사에 의해 중합성 관능기를 중합시킨다.

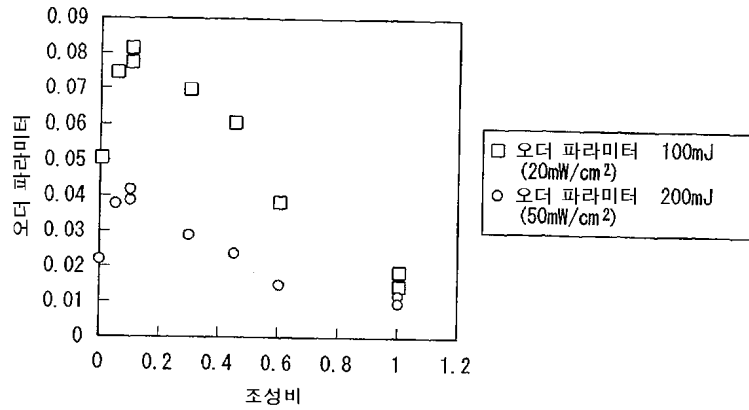
- <99> 본 발명에 사용하는 기판은 광배향막을 갖는 액정 표시 소자에 통상 사용하는 기판으로서, 특히 액정 표시 소자 제조시의 가열에 견딜 수 있는 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 이와 같은 기판으로서서는 유리나 내열성의 폴리머로 이루어지는 기판을 들 수 있다.
- <100> 통상은 그 표면에 ITO 등의 투명 전극 등을 마련하여 사용한다. 본 발명에서는, 우선 기판 위에 스핀 코팅법, 인쇄법, 다이 코팅법, 디핑법 등의 방법에 의해 본 발명의 광배향막용 조성물을 도포하고, 건조 후, 얻어진 도막의 광배향 조작을 행한다. 상기 중에서도 인쇄법은 양산성이 뛰어나, 특히 바람직하다.
- <101> 광배향은 도막 중에서 이방성을 갖는 광이 되는 광을 조사함으로써 행한다. 구체적으로는, 도막에 직선 편광이나 타원 편광 등의 편광, 또는 막면에 대하여 비스듬한 방향에서 비편광을 조사한다.
- <102> 편광은 직선 편광, 타원 편광의 어느 것이어도 좋지만, 효율 좋게 광배향을 행하기 위해서는 소광비(消光比)가 높은 직선 편광을 사용하는 것이 바람직하다.
- <103> 또한, 편광은 편광 필터를 사용하므로, 막면에 대하여 조사되는 광강도가 감소할 우려가 있지만, 막면에 대하여 비스듬한 방향에서 비편광을 조사하는 방법에서는, 조사 장치에 편광 필터를 필요로 하지 않고, 큰 조사 강도가 얻어져, 광배향을 위한 조사 시간을 단축할 수 있다는 이점이 있다. 이때의 비편광의 입사각은 유리 기판 법선에 10~80°의 범위가 바람직하고, 조사면에서의 조사 에너지의 균일성, 얻어지는 프리틸트각, 배향 효율을 고려하면, 20~60°의 범위가 가장 바람직하다. 조사하는 광은 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물이 흡수를 갖는 파장 영역의 광이며, 구체적으로는 아조벤젠의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 천이에 의한 강한 흡수가 있는, 파장 300~500nm 범위의 자외선이 바람직하다. 조사광의 광원으로서, 크세논 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 메탈할라이드 램프, He-Cd 레이저, YAG 레이저 등의 자외광 레이저 등을 들 수 있다. 특히, 초고압 수은 램프는 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물의 극대 흡수 파장에 가까운, 365nm 자외선의 발광 강도가 크므로 특히 바람직하다.
- <104> 일반식 (1)로 표시되는 아조 화합물의 R^1 및 R^2 가 중합성 관능기일 경우, 상기 광배향 조작에 더하여 중합 조작을 행한다. 중합 조작을 열중합에 의해 행하는 경우는, 상기와 같이 광배향막 조성물을 도포하고 광배향 조작을 행한 기판을 가열함으로써 행해진다. 가열 온도는 100~300℃의 범위가 바람직하고, 100~200℃의 범위가 보다 바람직하다.
- <105> 한편, 중합 조작을 광조사로 행하는 경우는, 이미 얻어진 광배향막용 재료의 배향 상태가 흐트러지지 않도록 아조벤젠 골격이 흡수하지 않는 파장, 즉 액정 배향능을 부여하는 파장과는 다른 파장의 광을 조사하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 200~320nm 파장의 비편광 자외선을 조사하는 것이 바람직하다. 중합 조작을 행함으로써 더욱 안정한 광배향막이 얻어지고, 그 광배향막을 사용함으로써 높은 전압 유지율을 유지할 수 있는 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.
- <106> (용도)
- <107> 본 발명의 광배향막용 조성물에 의해 제작되는 광배향막은 주로 액정 조성물을 배향시킬 목적으로 사용되며, 이하에 그 예를 나타내지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <108> (액정 표시 소자)
- <109> 본 발명의 광배향막용 조성물에 의해 제작되는 광배향막을 사용한 액정 표시 소자의 제작은 공지 관례의 방법으로 행해진다. 이하에, TN형 액정 표시 소자의 제조 방법의 일례를 나타낸다.
- <110> ITO 등의 투명 전극을 마련한 2장의 유리 기판의 전극을 마련한 면에, 본 발명의 광배향막용 조성물을 도포 건조하고, 가시광 또는 자외광에 의해 배향 처리를 행한다. 다음에, 광배향막면을 스페이서를 거쳐, 또한 서로의 광배향막의 배향 방향이 직교하도록 대향시켜, 밀봉재로 2장의 기판을 접합한다. 밀봉재로 접합할 때에 1개소에 뚫어 놓은 구멍으로 액정을 2장의 기판 사이에 주입한다. 얻어진 액정셀의 외측에, 각각의 기판에서의 광배향막의 배향 방향과 투과하는 편광 방향이 일치하도록 편광판을 접합함으로써, TN형 액정 표시 소자를 제조할 수 있다.
- <111> (광학 이방체)
- <112> 또한, 본 발명의 광배향막용 조성물로 이루어지는 광배향막을 사용하여, 중합성기를 갖는 액정 화합물을 배향시킨 후, 중합함으로써 광학 이방체를 제작하는 것도 가능하다. 제조 방법은 공지 관례의 방법으로 행해지고, 이하에 일례를 나타낸다.

<113>

예를 들면, 본 발명의 광배향막용 조성물을 유리 기판이나 플라스틱 기판 등의 기판 위에 도포 건조하고, 가시광 또는 자외광에 의해 배향 처리를 행한다. 얻어진 광배향막 위에 중합성 액정 조성물 등의 광학 이방체의 형성이 가능한 재료를 도포하거나, 또는 2장의 기판 사이에 끼운 후 중합시킴으로써 광학 이방체를 제조할 수 있다.

도면

도면1



도면2

