



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0100729
 (43) 공개일자 2019년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/56 (2006.01) *C08G 73/16* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 19/56 (2013.01)
C08G 73/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0020653
 (22) 출원일자 2018년02월21일
 심사청구일자 2019년06월05일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
윤형석
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
조정호
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막**

(57) 요약

본 발명은 폴리이미드계 (공)중합체와 함께 액정 고분자가 포함된 액정 배향제 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 67/00 (2013.01)

C08L 79/08 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

G02F 1/133723 (2013.01)

(72) 발명자

윤준영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박훈서

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아믹산 반복단위, 폴리아믹산에스테르 반복단위, 및 폴리이미드 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 폴리이미드계 (공)중합체; 및

방향족 폴리에스테르계 고분자를 포함하는, 액정 배향제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드계 (공)중합체와 방향족 폴리에스테르계 고분자는 1:99 내지 1:0.5의 중량비율로 혼합되는, 액정 배향제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

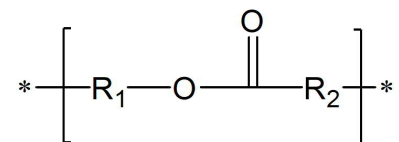
상기 방향족 폴리에스테르계 고분자의 중량평균 분자량이 10000 g/mol 내지 100000 g/mol인, 액정 배향제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 하기 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함하는, 액정 배향제 조성물:

[화학식1]



상기 화학식1에서,

R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며,

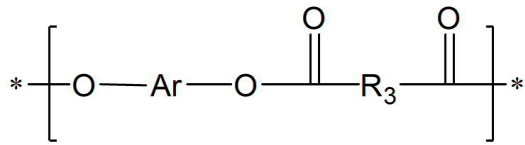
R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나가 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이고, 나머지는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 중 하나이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식1-1로 표시되는 반복단위를 포함하는, 액정 배향제 조성물:

[화학식1-1]



상기 화학식1-1에서,

Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴렌기이고,

R₃은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식1-1에서, R₃은 탄소수 8 내지 14의 알킬렌기이고,

Ar은 탄소수 10 내지 15의 아릴렌기인, 액정 배향제 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

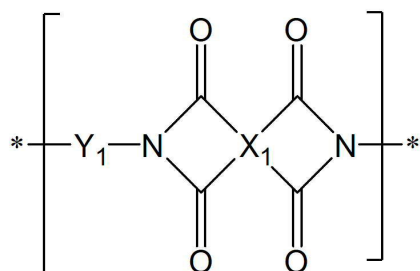
상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 200 ℃ 내지 240 ℃에서 액정성을 갖는 액정 고분자인, 액정 배향제 조성물.

청구항 8

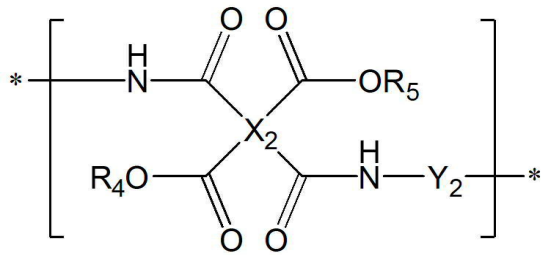
제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 반복단위는 하기 화학식2로 표시되는 반복단위를 포함하고, 상기 폴리아믹산에스테르 반복단위는 하기 화학식3으로 표시되는 반복단위를 포함하며, 폴리아믹산 반복단위는 하기 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함하는, 액정 배향제 조성물:

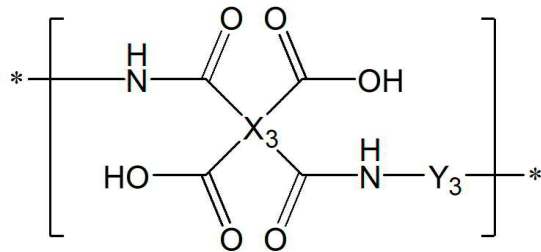
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



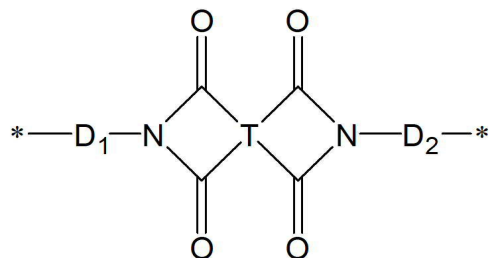
상기 화학식 2 내지 4에서,

R₄ 및 R₅ 중 적어도 하나가 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이고,

X₁ 내지 X₃은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 4가의 유기기이고,

Y₁ 내지 Y₃은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 하기 화학식 5로 표시되는 2가의 유기기이고,

[화학식5]



상기 화학식 5에서,

T는 4가의 유기기이고,

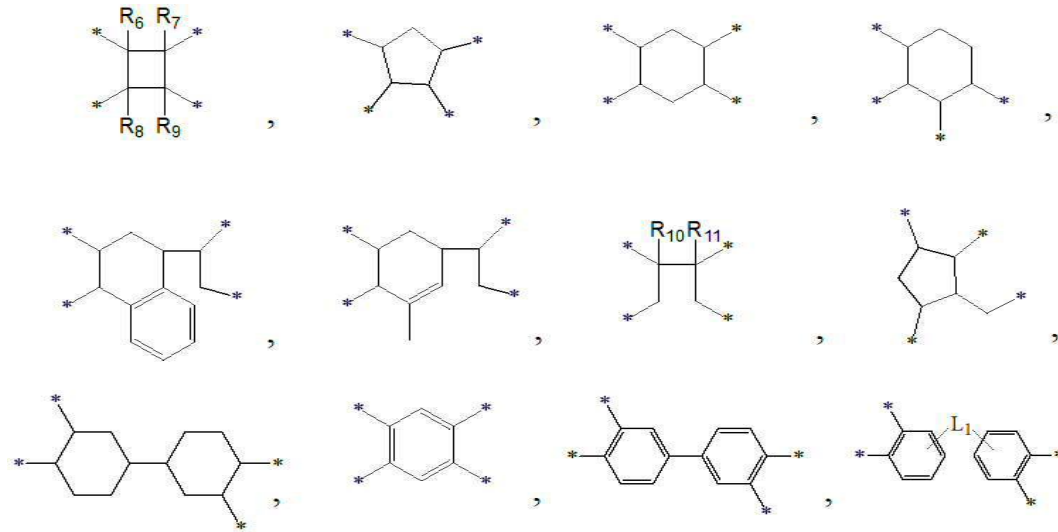
D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 X₁ 내지 X₃, 및 T는 각각 독립적으로, 하기 화학식 6으로 표시되는 4가의 유기기 중 하나인, 액정 배향제 조성물:

[화학식6]



상기 화학식 6에서,

R₆ 내지 R₁₁은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, L₁는 단일결합, -O-, -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR₁₂R₁₃-, -(CH₂)_t-, -O(CH₂)_tO-, -COO(CH₂)_tOCO-, -CONH-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며,

상기에서 R₁₂ 및 R₁₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 할로 알킬기이고, t는 1 내지 10의 정수이다.

청구항 10

제1항의 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계;

상기 도막을 건조하는 단계;

상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계; 및

상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계를 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 도막을 건조하는 단계는 50 °C 내지 150 °C의 온도로 진행시키는, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계는 180 °C 내지 300 °C의 온도로 진행시키는, 액정 배향막의 제조 방법.

청구항 13

제1항의 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함하는, 액정 배향막.

청구항 14

제13항의 액정 배향막을 포함하는 액정 표시소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 액정 배향특성과 함께 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막 및 액정 표시소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시소자에 있어서, 액정 배향막은 액정을 일정한 방향으로 배향시키는 역할을 담당하고 있다. 구체적으로, 액정 배향막은 액정 분자의 배열에 방향자(director) 역할을 하여 전기장(electric field)에 의해 액정이 움직여서 화상을 형성할 때, 적당한 방향을 잡도록 해준다. 액정 표시소자에서 균일한 휘도(brightness)와 높은 명암비(contrast ratio)를 얻기 위해서는 액정을 균일하게 배향하는 것이 필수적이다.

[0003] 종래 액정을 배향시키는 방법 중 하나로, 유리 등의 기판에 폴리이미드와 같은 고분자 막을 도포하고, 이 표면을 나일론이나 폴리에스테르 같은 섬유를 이용해 일정한 방향으로 문지르는 러빙(rubbing) 방법이 이용되었다. 그러나 러빙 방법은 섬유질과 고분자막이 마찰될 때 미세한 먼지나 정전기(electrical discharge: ESD)가 발생할 수 있어, 액정 패널 제조 시 심각한 문제점을 야기시킬 수 있다.

[0004] 상기 러빙 방법의 문제점을 해결하기 위하여, 최근에는 마찰이 아닌 광 조사에 의해 고분자 막에 이방성(비등방성, anisotropy)을 유도하고, 이를 이용하여 액정을 배열하는 광 배향법이 연구되고 있다.

[0005] 상기 광배향법에 사용될 수 있는 재료로는 다양한 재료가 소개되어 있으며, 그 중에서도 액정 배향막의 양호한 제반 성능을 위해 폴리이미드가 주로 사용되고 있다. 그러나, 폴리이미드는 용매 용해성이 떨어져 용액 상태로 코팅하여 배향막을 형성시키는 제조 공정 상에 바로 적용하기에는 어려움이 있다.

[0006] 따라서, 용해성이 우수한 폴리아믹산 또는 폴리아믹산 에스테르와 같은 전구체 형태로 코팅을 한 후 200 ℃ 내지 230 ℃의 온도에서 열처리 공정을 거쳐 폴리이미드를 형성시키고 여기에 광조사를 실행하여 배향처리를 통해 초기 이방성을 유도하고, 이후 추가적인 고온의 열처리 공정을 진행하여 이미드화 전환 뿐 아니라 이방성에 의한 배향안정화를 동시에 달성하게 된다.

[0007] 그러나, 고온의 소성과정에서, 폴리이미드 내에 잔류하는 폴리아믹산이나, 폴리이미드로부터 디폴리머화(depolymerization) 반응이 진행되어 형성된 폴리아믹산의 부반응이 진행되면서, 액정 표시소자에서 고품위의 구동특성을 구현하기 위한 높은 수준의 전기적 특성을 만족하지 못하는 한계가 있었다.

[0008] 이에, 액정배향막으로서의 배향특성을 달성하면서도, 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 우수한 액정 배향특성과 함께 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물에 관한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기의 액정 배향제 조성물을 이용한 액정 배향막의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조되는 액정 배향막 및 이를 포함하는 액정 표시소자를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 명세서에서는, 폴리아믹산 반복단위, 폴리아믹산에스테르 반복단위, 및 폴리아미드 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 폴리아미드계 (공)중합체; 및 방향족 폴리에스테르계 고분자를 포함하는 액정 배향제 조성물을 제공한다.
- [0013] 본 명세서에서는 또한, 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계; 상기 도막을 건조하는 단계; 상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계; 및 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계를 포함하는 액정 배향막의 제조 방법이 제공된다.
- [0014] 본 명세서에서는 또한, 상기 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함하는 액정 배향막과 이를 포함하는 액정 표시소자가 제공된다.
- [0015] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0017] **I. 액정 배향제 조성물**
- [0018] 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리아믹산 반복단위, 폴리아믹산에스테르 반복단위, 및 폴리아미드 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 폴리아미드계 (공)중합체; 및 방향족 폴리에스테르계 고분자를 포함하는 액정 배향제 조성물이 제공될 수 있다.
- [0019] 본 발명자들은 상기 일 구현예와 같이, 폴리아미드계 (공)중합체와 함께 방향족 폴리에스테르계 고분자를 포함한 액정배향제 조성물의 경우, 액정배향제 조성물로부터 얻어진 액정배향막이 설치된 액정셀에서 우수한 액정배향특성과 더불어, 높은 전압보전율을 가지며, DC charging 속도가 빨라 배향막내 잔류하는 DC의 함량이 낮은 등의 향상된 전기적 특성을 구현할 수 있음을 실험을 통해 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0020] 이는, 종래와 같이 폴리아미드계 (공)중합체를 이용하여 액정배향막의 이방성을 유도함과 함께, 용융 상태에서도 결정상태를 유지하여 액정성을 가질 수 있는 방향족 폴리에스테르계 고분자를 통해 액정배향막의 이방성, 배향성은 높이면서도, 상기 폴리아미드계 (공)중합체의 고온 소성이 진행되는 200 ℃ 내지 240 ℃의 온도범위 내에서 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자의 액정 특성(용융상태에서의 결정성)이 발휘되어, 최종 제조되는 액정 배향막의 저항이 낮아질 수 있다. 이에 따라, 상기 액정 배향막을 이용한 액정셀에서 DC charging 속도가 빨라져 잔류하는 DC의 함량이 급속히 낮아지는 등 액정배향막의 전기적 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0021] 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물 내에서, 상기 폴리아미드계 (공)중합체와 방향족 폴리에스테르계 고분자는 단순히 함께 혼합되는 것이 아니라, 바람직하게는 1:99 내지 1:0.5의 특정중량비율로 혼합시, 액정 배향제 조성물로부터 얻어지는 액정배향막 또는 액정배향셀의 배향특성과 전기적특성이 최적 수준으로 향상될 수 있음을 확인하였다.
- [0022] 특히, 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물 내에서, 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자를 폴리아미드계 (공)중합체 보다 과량으로 첨가하는 경우, 방향족 폴리에스테르계 고분자에 의한 전기적 특성 향상 효과가 극대화될 수 있다.
- [0023] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0025] 본 명세서에서 특별한 제한이 없는 한 다음 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.
- [0026] 본 명세서에서 (공)중합체는 중합체 또는 공중합체를 모두 포함하는 의미이며, 상기 중합체는 단일 반복단위로 이루어진 단독중합체를 의미한다. 즉, 본 명세서에서 (공)중합체는 단독중합체 또는 공중합체를 모두 포함할 수 있다.
- [0027] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서, 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 명세서에서, "치환"이라는 용어는 화합물 내의 수소 원자 대신 다른 작용기가 결합하는 것을 의미하며, 치환

되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정되지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0030] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카르보닐기; 에스테르기; 이머드기; 아미드기; 1차 아미노기; 카르복시기; 술폰산기; 술폰아미드기; 포스포옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알콕시실릴알킬기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다.

[0031] 본 명세서에서, $\begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix}$, 또는 ---^* 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미하고, 직접결합은 L로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.

[0032] 본 명세서에 있어서, 알킬기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 상기 직쇄 알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 또한, 상기 분지쇄 알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 2,6-디메틸헵탄-4-일 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다. 상기 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0033] 본 명세서에 있어서, 할로 알킬기는 상술한 알킬기에 할로젠기가 치환된 작용기를 의미하며, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다. 상기 할로알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0034] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 시클로알케인(cycloalkane)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 단환식 또는 다환식 일 수 있고, 특별히 한정되지 않으나, 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 10이다. 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 바이시클로[2,2,1]헵틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 시클로알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0035] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 아렌(arene)으로부터 유래한 1가의 작용기로, 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0036] 본 명세서에 있어서, 알킬렌기는 알케인(alkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 이들은 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 알킬기의 설명이 적용될 수 있다. 예를 들어, 직쇄형, 또는 분지형으로서, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등이 될 수 있다. 상기 알킬렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0037] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아렌(arene)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 이들은 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 예를 들어, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페릴렌기, 테트라세닐기, 안트라세닐기 등이 될 수 있다. 상기 아릴렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0038] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 4 내지 20인 것이 바람직하며, 상기 헤테로아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 헤테로고리의 예로는 티오펜기, 퓨라닐기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리딜기, 바이피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 트리아졸릴기, 아크리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐

기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미딜기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 벤조 카바졸릴기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤리닐기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기, 아지리딜기, 아자인돌릴기, 이 소인돌릴기, 인다졸릴기, 퓨린기(purine), 프테리딜기(pteridine), 베타-카볼릴기, 나프티리딜기 (naphthyridine), 터-피리딜기, 페나지닐기, 이미다조피리딜기, 파이로피리딜기, 아제핀기, 피라졸릴기 및 디벤 조퓨라닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 헤테로아릴기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0039] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬렌기는 시클로알켄(cycloalkane)으로부터 유래한 2가의 작용기로, 2가의 작용기 인 것을 제외하고는 전술한 시클로알킬기의 설명이 적용될 수 있다. 상기 시클로알킬렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0040] 본 명세서에 있어서, 본 명세서에서, 헤테로 아릴렌기는, 탄소수는 2 내지 20, 또는 2 내지 10, 또는 6 내지 20 이다. 이종원자로 O, N 또는 S를 함유한 아릴렌기로, 2가의 작용기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 상기 헤테로 아릴렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0041] 본 명세서에 있어서, 다가 유기기(multivalent organic group)는 임의의 화합물에 결합된 복수의 수소 원자가 제거된 형태의 잔기로 예를 들어 2가 유기기, 3가 유기기, 4가 유기기를 들 수 있다. 일 예로, 사이클로부탄에 서 유래한 4가의 유기기는 사이클로부탄에 결합된 임의의 수소 원자 4개가 제거된 형태의 잔기를 의미한다.

[0042] 본 명세서에서, 직접결합 또는 단일결합은 해당 위치에 어떠한 원자 또는 원자단도 존재하지 않아, 결합선으로 연결되는 것을 의미한다. 구체적으로, 화학식 중 L₁, L₂로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.

[0044] (1) 폴리이미드계 (공)중합체

[0045] 상기 폴리이미드계 (공)중합체는 폴리이미드계 단독중합체 또는 폴리이미드계 공중합체를 포함할 수 있으며, 상 기 폴리이미드계 단독중합체 또는 폴리이미드계 공중합체는 폴리이미드 반복단위만을 포함한 폴리이미드 단독중 합체 또는 폴리이미드 공중합체를 포함하거나, 폴리이미드 반복단위 외에 폴리아믹산 반복단위 또는 폴리아믹산 에스테르 반복단위를 더 포함하는 유도 공중합체를 포함할 수 있다.

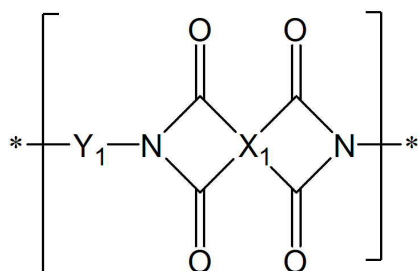
[0046] 즉, 상기 폴리이미드계 (공)중합체는 폴리아믹산 반복단위, 폴리아믹산에스테르 반복단위, 및 폴리이미드 반복 단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리이미드계 (공)중합체는 폴리 아믹산 반복단위 1종, 폴리아믹산에스테르 반복단위 1종, 폴리이미드 반복단위 1종, 또는 이들의 2종 이상의 반 복단위가 혼합된 공중합체를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 폴리아믹산 반복단위, 폴리아믹산에스테르 반복단위, 및 폴리이미드 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 반복단위는 상기 폴리이미드계 (공)중합체의 주쇄를 형성할 수 있다.

[0048] 상기 폴리이미드계 (공)중합체는 광배향 또는 러빙배향처리시 반응하여 최종 제조되는 액정 배향막의 이방성을 유도할 수 있으며, 배향이후 고온의 소성공정을 통해 이미드화 전환되어 배향 안정화를 달성할 수 있다.

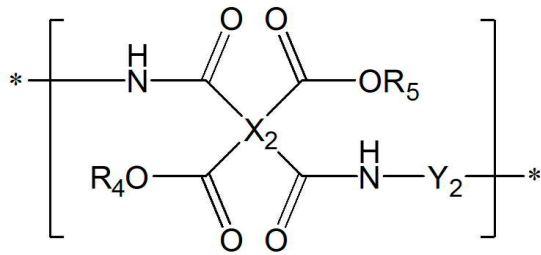
[0049] 보다 구체적으로, 상기 폴리이미드 반복단위는 하기 화학식2로 표시되는 반복단위를 포함하고, 상기 폴리아믹산 에스테르 반복단위는 하기 화학식3으로 표시되는 반복단위를 포함하며, 폴리아믹산 반복단위는 하기 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0050] [화학식2]



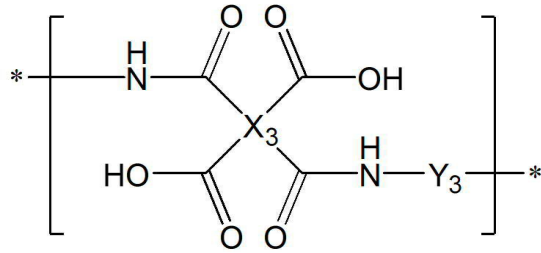
[0051]

[0052] [화학식3]



[0053]

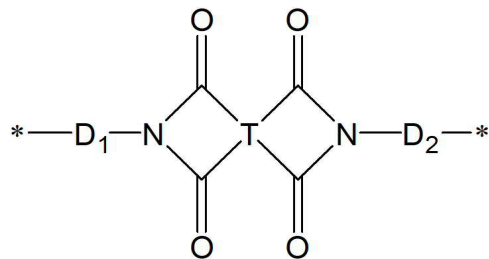
[0054] [화학식4]



[0055]

[0056] 상기 화학식 2 내지 4에서, R₄ 및 R₅ 중 적어도 하나가 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 나머지는 수소이고, X₁ 내지 X₃은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 4가의 유기기이고, Y₁ 내지 Y₃은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 하기 화학식 5로 표시되는 2가의 유기기이다.

[0057] [화학식5]



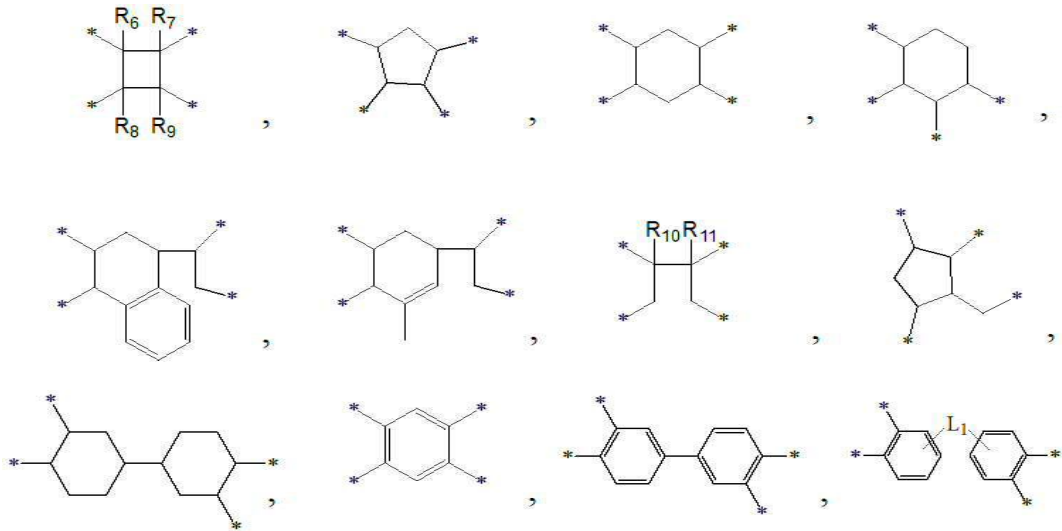
[0058]

[0059] 상기 화학식 5에서, T는 4가의 유기기이고, D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로 알킬렌기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이다.

[0060] 상기 Y₁ 내지 Y₃은 폴리아미드산, 폴리아미드산에스테르, 또는 폴리이미드 합성시 사용되는 디아민 화합물로부터 유래한 작용기일 수 있다. 상기 Y₁ 내지 Y₃이 각각 독립적으로, 상기 화학식 5로 표시되는 2가의 유기기인 경우, 상기 폴리이미드계 (공)중합체는 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 함유한 디아민으로부터 합성되므로, 도막 형성 후 고온의 열처리 공정 없이 바로 광을 조사하여 이방성을 생성시키고, 이후에 열처리를 진행하여 배향막을 완성할 수 있기 때문에, 광 조사 에너지를 크게 줄일 수 있을 뿐 아니라, 1회의 열처리 공정을 포함하는 단순한 공정으로도 배향성과 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 전압유지 보전율과 전기적 특성 또한 뛰어난 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0061] 구체적으로, 상기 화학식 5에서, D₁ 및 D₂는 각각 독립적으로 페닐렌기일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 T는 하기 화학식6으로 표시되는 4가의 유기기 중 하나일 수 있다.

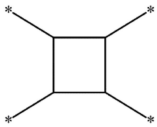


[0063] [화학식6]

[0064] 상기 화학식 6에서, R₆ 내지 R₁₁은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, L₁는 단일결합, -O-, -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR₁₂R₁₃-, -(CH₂)_t-, -O(CH₂)_tO-, -COO(CH₂)_tOCO-, -CONH-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기에서 R₁₂ 및 R₁₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 할로 알킬기이고, t는 1 내지 10의 정수이다.

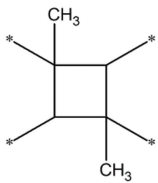
[0065] 보다 바람직하게는 상기 T는 하기 화학식 6-1 또는 6-2로 표시되는 유기기일 수 있다.

[0066] [화학식 6-1]



[0067]

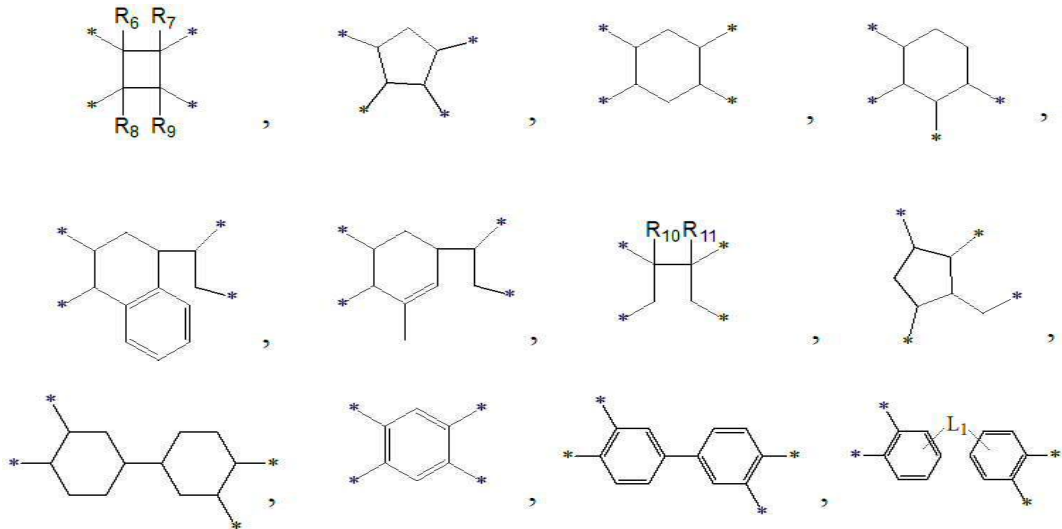
[0068] [화학식 6-2]



[0069]

[0070] 한편, 상기 화학식 2 내지 4에서, 상기 X₁ 내지 X₃은 폴리아믹산, 폴리아믹산에스테르, 또는 폴리이미드 합성시 사용되는 테트라카르복시산디무수물 화합물로부터 유래한 작용기일 수 있다.

[0071] 보다 구체적으로, 상기 X₁ 내지 X₃은 각각 독립적으로 하기 화학식6으로 표시되는 4가의 유기기 중 하나일 수 있다.

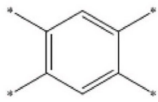


[0072] [화학식6]

[0073] 상기 화학식 6에서, R₆ 내지 R₁₁은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, L₁는 단일결합, -O-, -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR₁₂R₁₃-, -(CH₂)_t-, -O(CH₂)_tO-, -COO(CH₂)_tOCO-, -CONH-, 페닐렌 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이며, 상기에서 R₁₂ 및 R₁₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 할로 알킬기이고, t는 1 내지 10의 정수이다.

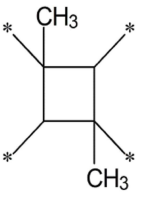
[0074] 보다 바람직하게는 상기 X₁ 내지 X₃는 각각 독립적으로 피로멜리틱산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 6-3의 유기기, 1,3-디메틸시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르복실릭디무수물로부터 유래한 하기 화학식 6-4의 유기기 또는 4,4'-옥시디프탈산 디무수물로부터 유래한 하기 화학식 6-5의 유기기일 수 있다.

[0075] [화학식 6-3]



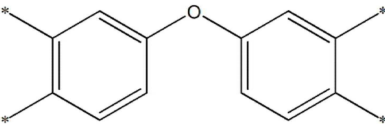
[0076]

[0077] [화학식 6-4]



[0078]

[0079] [화학식 6-5]



[0080]

[0082] (2) 방향족 폴리에스테르계 고분자

[0083] 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물은 상술한 폴리이미드계 (공)중합체 이외에, 방향족 폴리에스테르계 고분자를 포함할 수 있다. 용융 상태에서도 결정상태를 유지하여 액정성을 가질 수 있는 방향족 폴리에스테르계 고분자를 통해 액정배향막의 이방성은 높이면서도, 액정배향막의 전기적 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0084] 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 방향족 폴리에스테르 또는 이의 유도체 고분자를 포함할 수 있으며, 상기

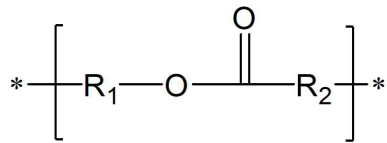
방향족 폴리에스테르는 폴리에스테르를 구성하는 반복단위 내 모든 작용기가 방향족인 경우를 의미한다.

[0085] 상기 방향족 폴리에스테르의 유도체 고분자라함은, 상기 방향족 폴리에스테르는 폴리에스테르를 구성하는 반복단위 내 방향족 작용기와 함께 지방족 작용기 또는 지환족 작용기가 더 포함되는 경우를 의미한다.

[0086] 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자가 방향족 디올로부터 유래된 잔기, 또는 방향족 디카르복시산 또는 이의 유도체로부터 유래된 잔기, 또는 히드록시기를 함유한 방향족 디카르복시산 또는 이의 유도체로부터 유래된 잔기 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있고, 이에 따라, 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 주사슬의 강직성을 바탕으로, 용액 혹은 용융상태에서 액정을 형성할 수 있다. 즉, 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 액정 폴리머(liquid crystal polymer, LCP)이다.

[0087] 구체적으로, 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 하기 화학식1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다. 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자의 액정 폴리머로서의 물리/화학적 특성은 하기 화학식1의 특정 구조에 기인한 것으로 보인다.

[0088] [화학식1]



[0089] 상기 화학식1에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나가 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이고, 나머지는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 중 하나이다.

[0091] 즉, 상기 화학식1에서, R₁이 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이고, R₂는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 중 하나일 수 있다.

[0092] 또한, 상기 화학식1에서, R₂가 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중 하나이고, R₁는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 중 하나일 수 있다.

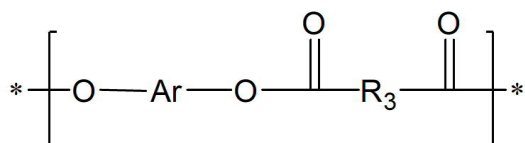
[0093] 상기 화학식1에서, R₁은 에스테르 결합을 형성하는 히드록시기를 함유한 단량체로부터 유래한 작용기이며, R₂은 에스테르 결합을 형성하는 카르복시기 또는 아실기를 함유한 단량체로부터 유래한 작용기이다.

[0094] 즉, 상기 화학식1은 폴리에스테르의 주사슬에 포함된 반복단위로서, 상기 화학식1에서, R₁ 및 R₂가 서로 상이한 경우에는, 폴리에스테르 주사슬을 합성하기 위해 사용되는 2종의 단량체(히드록시기를 함유한 단량체 또는 카르복시기 또는 아실기를 함유한 단량체) 중 적어도 하나 이상이 반드시 방향족의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

[0095] 또한, 상기 화학식1에서, R₁ 및 R₂가 서로 동일한 경우에는, 분자내에 히드록시기, 그리고 카르복시기 또는 아실기가 모두 포함된 1종의 단량체가 반드시 방향족의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

[0096] 보다 구체적으로, 상기 화학식1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식1-1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0097] [화학식1-1]



[0098] 상기 화학식1-1에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 헤테로아릴렌기이고, R₃은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이다.

- [0100] 바람직하게는, 상기 화학식1-1에서, R_3 은 탄소수 8 내지 14의 알킬렌기이고, Ar은 탄소수 10 내지 15의 아릴렌기(구체적으로 바이페닐렌기)일 수 있다.
- [0101] 상기 화학식1-1에서, Ar은 에스테르 결합을 형성하는 히드록시기를 함유한 디올 단량체로부터 유래한 작용기이며, R_3 은 에스테르 결합을 형성하는 카르복시기 또는 아실기를 함유한 디카르복시산 또는 디아실 단량체로부터 유래한 작용기이다.
- [0102] 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 상술한 화학식1로 표시되는 반복단위 이외에도 의도하는 물성에 따라, 기타 반복단위를 더 포함할 수 있다. 상기 기타 반복단위의 예로는, 지방족 알코올 성분과 지방족 디카르복시산 성분으로부터 유도된 폴리에스테르 반복단위, 지방족 알코올 성분과 지환족 디카르복시산 성분으로부터 유도된 폴리에스테르 반복단위, 지환족 알코올 성분과 지방족 디카르복시산 성분으로부터 유도된 폴리에스테르 반복단위, 지환족 알코올 성분과 지환족 디카르복시산 성분으로부터 유도된 폴리에스테르 반복단위, 히드록시기를 함유한 지방족 디카르복시산 성분으로부터 유도된 폴리에스테르 반복단위, 히드록시기를 함유한 지환족 디카르복시산 성분으로부터 유도된 폴리에스테르 반복단위 등을 들 수 있다.
- [0103] 즉, 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자는 방향족 디올을 포함한 디올 성분, 방향족 디카르복시산 또는 방향족 디아실화합물을 포함한 디카르복시산 성분, 또는 히드록시기를 함유한 방향족 디카르복시산, 또는 히드록시기를 함유한 방향족 디아실화합물 가운데 적어도 하나 이상의 단량체에 의한 에스테르화 반응을 통해 제조될 수 있다.
- [0104] 상기 에스테르화 반응시에는, 상술한 단량체 외에도 필요에 따라, 지방족 디올, 지환족 디올을 포함한 디올 성분, 지방족 디카르복시산, 지방족 디아실화합물, 지환족 디카르복시산, 지환족 디아실화합물을 포함한 디카르복시산 성분, 또는 히드록시기를 함유한 지방족 디카르복시산, 히드록시기를 함유한 지방족 디아실화합물, 히드록시기를 함유한 지환족 디카르복시산, 히드록시기를 함유한 지환족 디아실화합물을 추가로 혼합한 단량체 혼합물에 의한 에스테르화 반응을 진행할 수 있다.
- [0105] 상기 에스테르화 반응의 구체적인 조건은 특별히 한정되지 않으며, 종래 알려진 다양한 합성방법을 제한없이 적용할 수 있다.
- [0106] 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자의 중량평균 분자량은 10000 g/mol 내지 100000 g/mol일 수 있다. 본 명세서에서, 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다. 상기 GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 측정하는 과정에서는, 통상적으로 알려진 분석 장치와 시차 굴절 검출기(Refractive Index Detector) 등의 검출기 및 분석용 컬럼을 사용할 수 있으며, 통상적으로 적용되는 온도 조건, 용매, flow rate를 적용할 수 있다. 상기 측정 조건의 구체적인 예로, 30 °C의 온도, 클로로포름 용매(Chloroform) 및 1 mL/min의 flow rate를 들 수 있다.
- [0107] 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자가 200 °C 내지 240 °C에서 액정성을 가질 수 있다. 상기 액정성이란 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자가 용융상태에서의 결정성을 갖는 특성을 의미한다. 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자가 액정성을 가질 수 있는 200 °C 내지 240 °C의 온도범위는 함께 첨가된 폴리이미드계 (공)중합체의 고온 소성이 진행되는 온도범위이며, 폴리이미드계 (공)중합체의 고온 소성과 함께 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자의 액정 특성이 발현되어, 최종 제조되는 액정 배향막의 저항이 낮아질 수 있다. 이에 따라, 상기 액정 배향막을 이용한 액정셀에서 DC charging 속도가 빨라져 잔류하는 DC의 함량이 급속히 낮아지는 등 액정배향막의 전기적 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0108] 한편, 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자가 액정성을 가질 수 있는 온도범위가 200 °C 미만, 혹은 240 °C 초과일 경우, 상기 방향족 폴리에스테르계 고분자의 배향성이 유도되지 않아, 최종 제조되는 액정 배향막의 액정배향성이 충분히 구현되기 어렵다.
- [0109] 상기 폴리이미드계 (공)중합체와 방향족 폴리에스테르계 고분자는 1:99 내지 1:0.5, 또는 1:20 내지 1:0.5, 또는 1:9 내지 1:0.45의 중량비율로 혼합할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 폴리이미드계 (공)중합체는 이미 이미드화된 이미드 반복 단위를 일정 함량 포함하므로, 도막 형성 후 고온의 열처리 공정 없이 바로 광을 조사하여 이방성을 생성시키고, 이후에 열처리를 진행하여 배향막을 완성할 수 있는 특징이 있고, 방향족 폴리에스테르계 고분자는 전압 유지 보존율과 같은 전기적 특성을 향상시키는 특징이 있다.
- [0110] 이와 같은 특징을 갖는 상기 폴리이미드계 (공)중합체와 방향족 폴리에스테르계 고분자를 상기 중량비 범위로 혼합하여 사용하는 경우, 제폴리이미드계 (공)중합체가 갖는 우수한 광반응 특성 및 액정 배향 특성에 방향족

폴리에스테르계 고분자가 갖는 우수한 전기적 특성을 상호 보완할 수 있으므로, 보다 우수한 배향성과 전기적 특성을 동시에 갖는 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0111] 상기 폴리이미드계 (공)중합체와 방향족 폴리에스테르계 고분자의 혼합중량비율이 1:0.5미만으로 지나치게 감소하게 되면, 상기 폴리이미드계 (공)중합체 대비 방향족 폴리에스테르계 고분자의 중량비율이 매우 감소하여 액정배향막의 전기적 특성을 충분히 향상시키기 어려울 수 있다.

[0113] **II. 액정 배향막의 제조 방법**

[0114] 또한, 본 발명은 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계(단계 1); 상기 도막을 건조하는 단계(단계 2); 상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계(단계 3); 및 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계(단계 4)를 포함하는, 액정 배향막의 제조 방법을 제공한다.

[0115] 상기 단계 1은, 상술한 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 도막을 형성하는 단계이다. 상기 액정 배향제 조성물에 관한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 모두 포함한다.

[0116] 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 잉크젯 등의 방법이 이용될 수 있다.

[0117] 그리고, 상기 액정 배향제 조성물은 유기 용매에 용해 또는 분산시킨 것일 수 있다. 상기 유기 용매의 구체적인 예로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸술폰, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰, *j부티로락톤, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-에톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 1,3-디메틸-이미다졸리딘, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 사이클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노이소프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 혼합하여 사용될 수도 있다.

[0118] 또한, 상기 액정 배향제 조성물은 유기 용매 외에 다른 성분을 추가로 포함할 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 액정 배향제 조성물이 도포되었을 때, 막 두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키거나, 혹은 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시키거나, 혹은 액정 배향막의 유전율이나 도전성을 변화시키거나, 혹은 액정 배향막의 치밀성을 증가시킬 수 있는 첨가제가 추가로 포함될 수 있다. 이러한 첨가제로는 각종 용매, 계면 활성제, 실란계 화합물, 유전체 또는 가교성 화합물 등이 예시될 수 있다.

[0119] 상기 단계 2는, 상기 액정 배향제 조성물을 기판에 도포하여 형성된 도막을 건조하는 단계이다.

[0120] 상기 도막의 건조 단계는 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있고, 50 ℃ 내지 150 ℃, 또는 50 ℃ 내지 100 ℃ 온도로 수행할 수 있다.

[0121] 상기 단계 3은, 상기 건조된 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계이다. 보다 바람직하게는, 상기 단계 3은, 상기 건조 단계 직후의 도막에 광을 조사하거나 러빙 처리하여 배향 처리하는 단계이다.

[0122] 본 명세서에서 상기 "건조 단계 직후의 도막"은 건조 단계 이후에 건조 단계 이상의 온도로 열처리하는 단계의 진행 없이 바로 광 조사하는 것을 의미하며, 열처리 이외의 다른 단계는 부가가 가능하다.

[0123] 보다 구체적으로, 기존에 폴리아믹산 또는 폴리아믹산에스테르를 포함하는 액정 배향제를 사용하여 액정 배향막을 제조하는 경우에는 폴리아믹산의 이미드화를 위하여 필수적으로 고온의 열처리를 진행한 후 광을 조사하는 단계를 포함하지만, 상술한 일 구현예의 액정 배향제 조성물을 이용하여 액정 배향막을 제조하는 경우에는 상기 열처리 단계를 포함하지 않고, 바로 광을 조사하여 배향 처리한 후, 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화함으로써 배향막을 제조할 수 있다.

[0124] 상기 배향 처리하는 단계에서 광 조사는 150 nm 내지 450 nm 파장의 편광된 자외선을 조사하는 것일 수 있다. 이 때, 노광의 세기는 액정 배향제용 중합체의 종류에 따라 다르며, 10 mJ/cm² 내지 10 J/cm²의 에너지, 바람직하

계는 30 mJ/cm² 내지 2 J/cm²의 에너지를 조사할 수 있다.

[0125] 상기 자외선으로는, 석영유리, 소다라임 유리, 소다라임프리 유리 등의 투명 기관 표면에 유전이방성의 물질이 코팅된 기관을 이용한 편광 장치, 미세하게 알루미늄 또는 금속 와이어가 증착된 편광판, 또는 석영유리의 반사에 의한 브루스터 편광 장치 등을 통과 또는 반사하는 방법으로 편광 처리된 자외선 중에서 선택된 편광 자외선을 조사하여 배향 처리를 한다. 이때 편광된 자외선은 기관면에 수직으로 조사할 수도 있고, 특정한 각으로 입사각을 경사하여 조사할 수도 있다. 이러한 방법에 의하여 액정분자의 배향 능력이 도막에 부여되게 된다.

[0126] 또한, 상기 배향 처리하는 단계에서 러빙 처리는 러빙천을 이용하는 방법을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 러빙 처리는 금속 롤러에 러빙천의 옷감을 붙인 러빙 롤러를 회전시키면서 열처리 단계 이후의 도막의 표면을 한 방향으로 러빙할 수 있다.

[0127] 상기 단계 4는, 상기 배향 처리된 도막을 열처리하여 경화하는 단계이다. 이때, 상기 열처리하는 핫 플레이트, 열풍 순환로, 적외선로 등의 가열 수단에 의해 실시될 수 있고, 180 °C 내지 300 °C, 또는 200 °C 내지 300 °C, 또는 200 °C 내지 240 °C 온도로 수행할 수 있다.

[0129] **III. 액정 배향막**

[0130] 또한, 본 발명은 상술한 액정 배향막의 제조 방법에 따라 제조된 액정 배향막을 제공한다. 구체적으로, 상기 액정 배향막은 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물의 배향 경화물을 포함할 수 있다. 상기 배향 경화물이란, 상기 일 구현예의 액정 배향제 조성물의 배향공정 및 경화공정을 거쳐 얻어지는 물질을 의미한다.

[0131] 상술한 바와 같이, 폴리아믹산 반복단위, 폴리아믹산에스테르 반복단위, 및 폴리이미드 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함한 폴리이미드계 (공)중합체; 및 방향족 폴리에스테르계 고분자를 포함하는 액정 배향제 조성물을 이용하면, 액정셀에서 높은 전압보전율을 가지며, DC charging 속도가 빨라 배향막내 잔류하는 DC의 함량이 낮은 등의 향상된 전기적 특성을 갖는 액정 배향막을 제조할 수 있다.

[0133] **IV. 액정 표시 소자**

[0134] 또한, 본 발명은 상술한 액정 배향막을 포함하는 액정 표시소자를 제공한다.

[0135] 상기 액정 배향막은 공지의 방법에 의해 액정셀에 도입될 수 있으며, 상기 액정셀은 마찬가지로 공지의 방법에 의해 액정 표시소자에 도입될 수 있다. 상기 액정 배향막은 상기 일 구현예의 액정배향제 조성물로부터 제조되어 우수한 제반 물성과 함께 뛰어난 안정성을 구현할 수 있다. 이에 따라, 높은 신뢰도를 나타낼 수 있는 액정 표시소자를 제공하게 된다.

발명의 효과

[0136] 본 발명에 따르면, 고성능 액정 디스플레이 소자에 적용가능한 수준의 우수한 전기적 특성을 구현할 수 있는 액정 배향제 조성물, 이를 이용한 액정 배향막의 제조 방법, 및 이를 이용한 액정 배향막 및 액정 표시소자가 제공될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

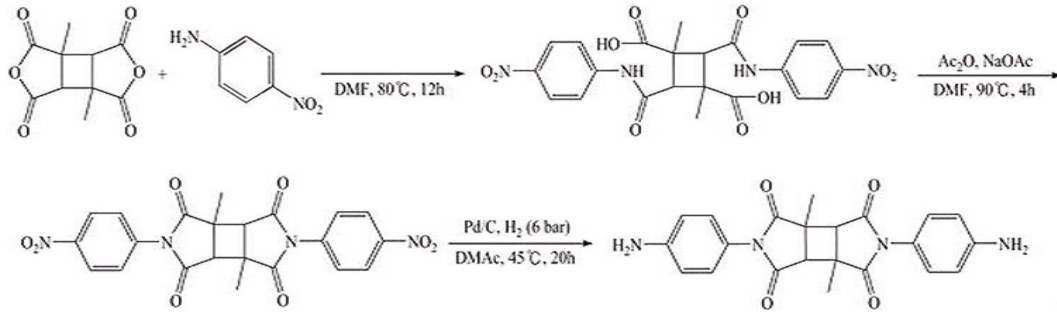
[0137] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0139] <제조예: 디아민의 제조>

[0140] **제조예 1: 디아민 DA-1의 합성**

[0141] 디아민 DA-1은 하기 반응식 1에 따라 합성되었다.

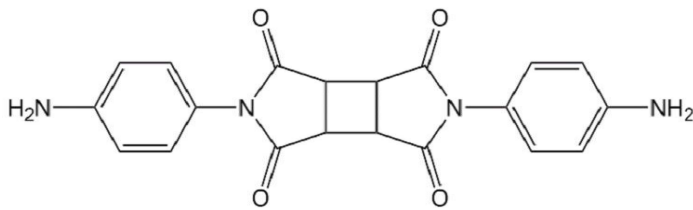
[0142] [반응식 1]



[0143]

[0144] 1,3-디메틸사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(1,3-dimethylcyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, DMCBDA)과 4-니트로아닐린(4-nitroaniline)을 DMF(Dimethylformamide)에 용해시켜 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 혼합물을 약 80 °C에서 약 12시간 동안 반응시켜 아믹산을 제조하였다. 이후, 상기 아믹산을 DMF에 용해시키고, 아세트산 무수물 및 아세트산 나트륨을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 이어서, 상기 혼합물에 포함된 아믹산을 약 90 °C에서 약 4시간 동안 이미드화시켰다. 이렇게 얻어진 이미드를 DMAc(Dimethylacetamide)에 용해시킨 후, Pd/C를 첨가하고 혼합물을 제조하였다. 이를 45 °C 및 6 bar의 수소 압력 하에서 20분 동안 환원시켜 디아민 DA-1을 제조하였다.

[0146] **제조예 2: 디아민 DA-2의 합성**



[0147]

[0148] 1,3-디메틸사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물 대신에 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, CBDA)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 구조를 갖는 DA-2를 제조하였다.

[0150] <합성예 : 액정 배향제용 중합체>

[0151] **합성예 1: 제1액정 배향제용 중합체 P-1의 제조**

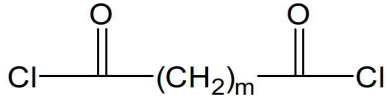
[0152] 상기 제조예 2에서 제조된 DA-2 5.0g (13.3 mmol)을 무수 N-메틸 피롤리돈 (anhydrous N-methyl pyrrolidone: NMP) 71.27g에 완전히 녹였다. 그리고, ice bath 하에서 1,3-디메틸-사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산 디무수물(DMCBDA) 2.92g(13.03mmol)을 상기 용액에 첨가하여 16 시간 동안 상온에서 교반하였다. 그리고, 얻어진 용액을 과량의 증류수에 투입하여 침전물을 생성시켰다. 이어서, 생성된 침전물을 여과하여 증류수로 2회 세척하고 다시 메탄올로 3회 세척하였다. 이렇게 얻어진 고체 생성물을 40 °C의 감압 오븐에서 24시간 건조하여 액정 배향제용 중합체 P-1 6.9g을 수득하였다.

[0153] GPC를 통해 상기 P-1의 분자량을 확인한 결과, 수평균분자량(Mn)이 15,500g/mol이고, 중량평균분자량(Mw)이 31,000g/mol이었다. 그리고, 중합체 P-1의 모노머 구조는 사용한 모노머의 당량비에 의해 정해지는 것으로, 분자 내 이미드 구조의 비율이 50.5%, 아믹산 구조의 비율이 49.5%이었다.

[0155] **합성예 2: 제2액정 배향제용 액정 폴리머 Q-1의 제조**

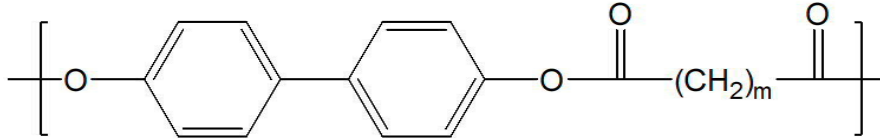
[0156] 반응용기에 4,4'-비페놀(4,4'-biphenol), 하기 화학식A로 표시되는 디아실클로라이드(diacyl chloride)를 첨가 및 혼합하고, 가열하면서 반응을 진행하여, 하기 화학식B로 표시되는 반복단위 구조를 갖는 액정고분자(중량평균 분자량 : 10,000 ~ 100,000 g/mol)를 제조하였다.

[0157] [화학식A]



[0158]

[0159] [화학식B]



[0160]

[0161] 상기 화학식A 및 B에서, m은 8 내지 14의 정수이다.

[0163] <실시에 및 비교예: 액정 배향제 조성물 및 액정 배향셀의 제조>

[0164] (1) 액정 배향제 조성물의 제조

[0165] 실시예1

[0166] 상기 합성예 1에서 얻어진 중합체 P-1 0.2g과 상기 합성예 2에서 얻어진 중합체 Q-1 1.8g을 NMP 30g과 n-부톡시 에탄올 8g의 혼합용매에 녹여 5wt% 용액을 얻었다. 그리고, 얻어진 용액을 폴리(테트라플루오렌에틸렌) 재질의 기공 사이즈가 0.2 μm 인 필터로 가압 여과하여 액정 배향제 A-1을 제조하였다.

[0168] 실시예2

[0169] 상기 합성예 1에서 얻어진 중합체 P-1 0.4 g과 상기 합성예 2에서 얻어진 중합체 Q-1 1.6g을 NMP 30g과 n-부톡시 에탄올 8g의 혼합용매에 녹여 5wt% 용액을 얻었다. 그리고, 얻어진 용액을 폴리(테트라플루오렌에틸렌) 재질의 기공 사이즈가 0.2 μm 인 필터로 가압 여과하여 액정 배향제 A-2을 제조하였다.

[0171] 실시예3

[0172] 상기 합성예 1에서 얻어진 중합체 P-1 0.6 g과 상기 합성예 2에서 얻어진 중합체 Q-1 1.4g을 NMP 30g과 n-부톡시 에탄올 8g의 혼합용매에 녹여 5wt% 용액을 얻었다. 그리고, 얻어진 용액을 폴리(테트라플루오렌에틸렌) 재질의 기공 사이즈가 0.2 μm 인 필터로 가압 여과하여 액정 배향제 A-2을 제조하였다.

[0174] 비교예1

[0175] 상기 합성예 1에서 얻어진 중합체 P-1 2.0 g 을 NMP 30g과 n-부톡시에탄올 8g의 혼합용매에 녹여 5wt% 용액을 얻었다. 그리고, 얻어진 용액을 폴리(테트라플루오렌에틸렌) 재질의 기공 사이즈가 0.2 μm 인 필터로 가압 여과하여 액정 배향제 B-1을 제조하였다.

[0177] 비교예2

[0178] 상기 합성예 2에서 얻어진 중합체 Q-1 2.0 g 을 NMP 30g과 n-부톡시에탄올 8g의 혼합용매에 녹여 5wt% 용액을 얻었다. 그리고, 얻어진 용액을 폴리(테트라플루오렌에틸렌) 재질의 기공 사이즈가 0.2 μm 인 필터로 가압 여과하여 액정 배향제 B-2을 제조하였다.

[0180] 참고예1

[0181] 상기 합성예 1에서 얻어진 중합체 P-1 1.4 g과 상기 합성예 2에서 얻어진 중합체 Q-1 0.6g을 NMP 30g과 n-부톡

시에탄을 8g의 혼합용매에 녹여 5wt% 용액을 얻었다. 그리고, 얻어진 용액을 폴리(테트라플루오렌에틸렌) 재질의 기공 사이즈가 0.2 μ m인 필터로 가압 여과하여 액정 배향제 C-1을 제조하였다.

[0183] (2) 액정 배향셀의 제조

[0184] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 2, 참고예 1에 따라 액정 배향제를 이용하여 하기와 같은 방법으로 액정 셀을 제조하였다.

[0185] 2.5cm X 2.7cm의 크기를 갖는 사각형 유리기관 상에 두께 60nm, 전극 폭 3 μ m 그리고 전극 간 간격이 6 μ m인 빗살 모양의 IPS (in-plane switching) 모드형 ITO 전극 패턴이 형성되어 있는 기관(하판)과 전극 패턴이 없는 유리기관(상판)에 각각 스핀 코팅 방식을 이용하여 액정 배향제를 도포하였다.

[0186] 이어서, 액정 배향제가 도포된 기관을 약 70 °C의 핫플레이트 위에 두어 3분간 건조하여 용매를 증발 시켰다. 이렇게 얻어진 도막을 배향처리하기 위해, 상/하판 각각의 도막에 선 편광자가 부착된 노광기를 이용하여 254nm의 자외선을 1.0J/cm²의 노광량으로 조사하였다.

[0187] 이후, 배향 처리된 상/하판을 약 230 °C의 오븐에서 30분간 소성(경화)하여 막 두께 0.1 μ m의 도막을 얻었다. 이후, 3 μ m 크기의 볼 스페이서가 함침된 실링제(sealing agent)를 액정 주입구를 제외한 상판의 가장자리에 도포하였다. 그리고, 상판 및 하판에 형성된 배향막이 서로 마주 보며 배향 방향이 서로 나란하도록 정렬시킨 후, 상하판을 합착하고 실링제를 경화함으로써 빈 셀을 제조하였다. 그리고, 상기 빈 셀에 액정을 주입하여 IPS 모드의 액정셀을 제조하였다.

[0189] <실험예: 액정 배향제 조성물 및 액정 배향셀의 물성 측정>

[0190] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 액정 배향제 조성물, 또는 액정 배향막, 그리고 이를 이용하여 제조된 액정 배향셀로부터 물성을 하기 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표1에 나타내었다.

[0192] 1. 액정 배향 특성 평가

[0193] 상기와 같이 제조된 액정셀의 상판 및 하판에 편광판을 서로 수직이 되도록 부착하였다. 이때 하판에 부착된 편광판의 편광축은 액정셀의 배향축과 평행하도록 하였다. 그리고, 편광판이 부착된 액정셀을 밝기 7,000cd/m²의 백라이트 위에 부착하고 블랙 상태의 휘도를 휘도 밝기 측정 장비인 PR-880 장비를 이용해 측정하고, 하기 기준에 의거하여 액정 배향특성을 평가하였다.

[0194] 양호 : 0.2 cd/cm² 이하

[0195] 불량 : 0.2 cd/cm² 초과

[0197] 2. 전압 보유율(voltage holding ratio, VHR)

[0198] 상기 액정 배향셀에 대하여, 측정 장비로 TOYO corporation의 6254C 장비를 사용하여, 1Hz, 60 °C 온도에서 전압 보유율을 측정하고, 하기 기준에 의거하여 평가하였다.

[0199] 양호 : 85% 이상

[0200] 불량 : 85% 미만

[0202] 3. RDC 평가 (잔류 DC 전압, residual DC)

[0203] 상기 액정 배향셀에 대하여, 60 °C 에서 DC stress, 0.5~1V 범위의 +DC를 1분간 인가한 후, 2분동안 전압을 인가하지 않은 상태로 방치한 후, 남은 DC의 양을 잔류 DC로서 측정하고, 하기 기준에 의거하여 평가하였다.

[0204] 양호 : 100 mV 이하

[0205] 불량 : 100 mV 초과

표 1

[0207] 실시예 및 비교예의 실험예 측정 결과

구분	제1중합체[P-1] : 제2중합체[Q-1] 중량비	액정배향특성	VHR특성	RDC특성
실시예1	10 : 90	양호	양호	양호
실시예2	20 : 80	양호	양호	양호
실시예3	30 : 70	양호	양호	양호
비교예1	100 : 0	양호	불량	불량
비교예2	0 : 100	불량	양호	양호
참고예1	70 : 30	양호	불량	불량

[0208] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 제 1 액정 배향제용 중합체와 제 2 액정 배향제용 중합체를 모두 포함하는 액정 배향제 조성물을 이용한 실시예 1 내지 3의 액정 배향막은 액정 배향 특성과, 전압유지 보전을 및 잔류 전압이 모두 양호한 결과를 나타내었지만, 제 1 액정 배향제용 중합체 및 제 2 액정 배향제용 중합체 중 1 종만을 사용한 경우인 비교예 1 내지 2의 액정 배향막은 상기 평가 항목들 중 일부 또는 전부에서 불량한 결과를 나타내었다.