

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6855676号
(P6855676)

(45) 発行日 令和3年4月7日(2021.4.7)

(24) 登録日 令和3年3月22日(2021.3.22)

(51) Int. Cl. F 1
 GO2F 1/1337 (2006.01) GO2F 1/1337 525
 CO8G 73/00 (2006.01) CO8G 73/00

請求項の数 15 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2019-555773 (P2019-555773)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成30年11月1日 (2018.11.1)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128
(65) 公表番号	特表2020-516943 (P2020-516943A)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(43) 公表日	令和2年6月11日 (2020.6.11)	(72) 発明者	パク、ハン ア 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128 エルジー ・ケム・リミテッド内
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/013199	(72) 発明者	ジョ、ジュン ホ 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128 エルジー ・ケム・リミテッド内
(87) 国際公開番号	W02019/088739		
(87) 国際公開日	令和1年5月9日 (2019.5.9)		
審査請求日	令和1年10月18日 (2019.10.18)		
(31) 優先権主張番号	10-2017-0146284		
(32) 優先日	平成29年11月3日 (2017.11.3)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2018-0131273		
(32) 優先日	平成30年10月30日 (2018.10.30)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤組成物、それを用いた液晶配向膜の製造方法、それを用いた液晶配向膜および液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイミドまたはその前駆体を含む重合体；

下記化学式1で表される繰り返し単位を含むポリオキサゾリン架橋剤、および分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物

を含み、

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、

一末端に炭素数1~20のアルキル基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキニル基、アミン基、アジド基、およびシリル基からなる群より選ばれた1種以上が結合し、

前記一末端の逆の他の末端に炭素数1~20のアルキル基、ヘテロ元素が置換された炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20のアリール基、および炭素数6~30のアリールアルキル基からなる群より選ばれた1種以上が結合し、

前記重合体は、

i) 下記化学式2で表される繰り返し単位、下記化学式3で表される繰り返し単位および下記化学式4で表される繰り返し単位からなる群より選ばれた1種以上の繰り返し単位を含む第1液晶配向剤用重合体；および

ii) 下記化学式5で表される繰り返し単位、下記化学式6で表される繰り返し単位および下記化学式7で表される繰り返し単位からなる群より選ばれた1種以上の繰り返し単位を含む第2液晶配向剤用重合体；

10

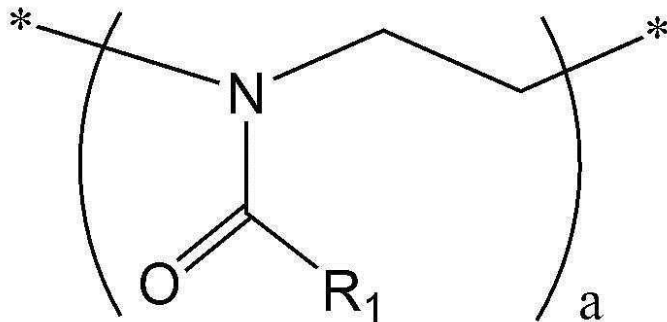
20

を含む、

液晶配向剤組成物：

[化学式 1]

【化 1】



10

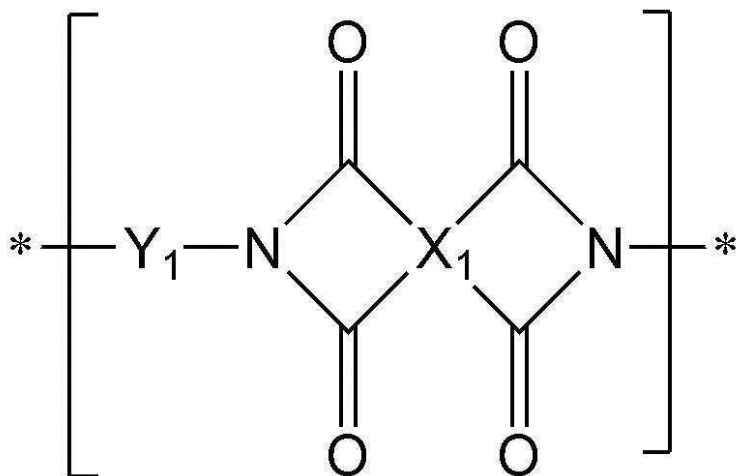
前記化学式 1 において、

R_1 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、またはヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、

a は、2 ~ 10000 の整数であり、

[化学式 2]

【化 3】

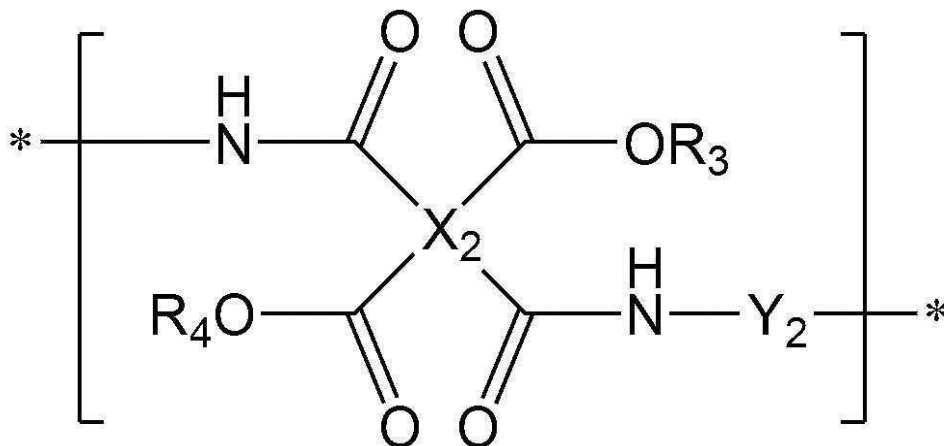


20

30

[化学式 3]

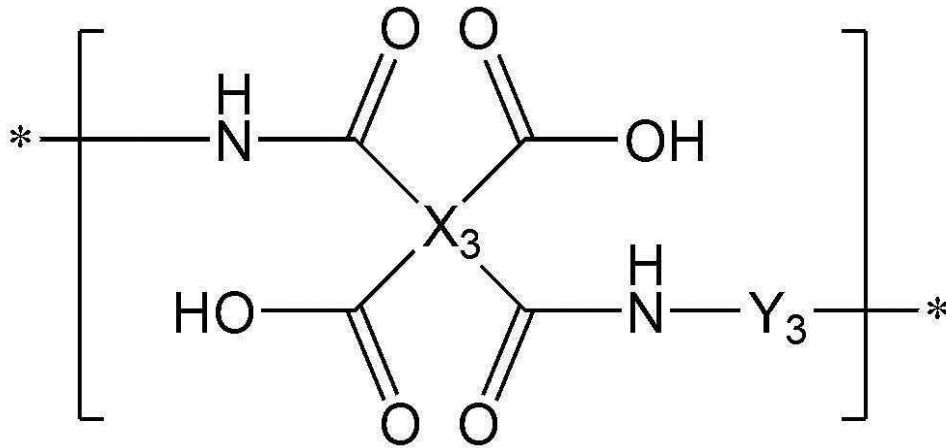
【化 4】



40

[化学式 4]

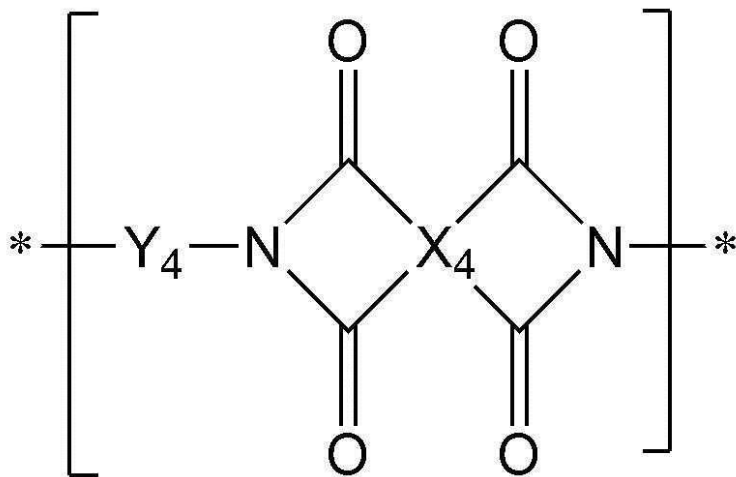
【化 5】



10

[化学式 5]

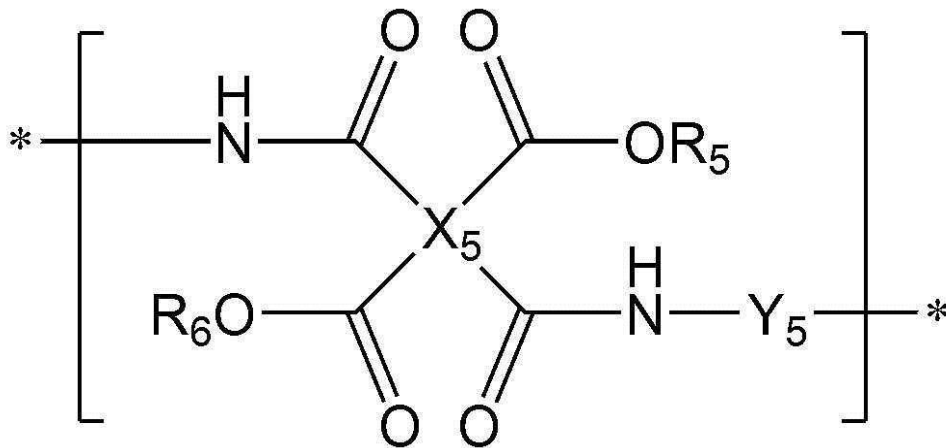
【化 6】



20

[化学式 6]

【化 7】

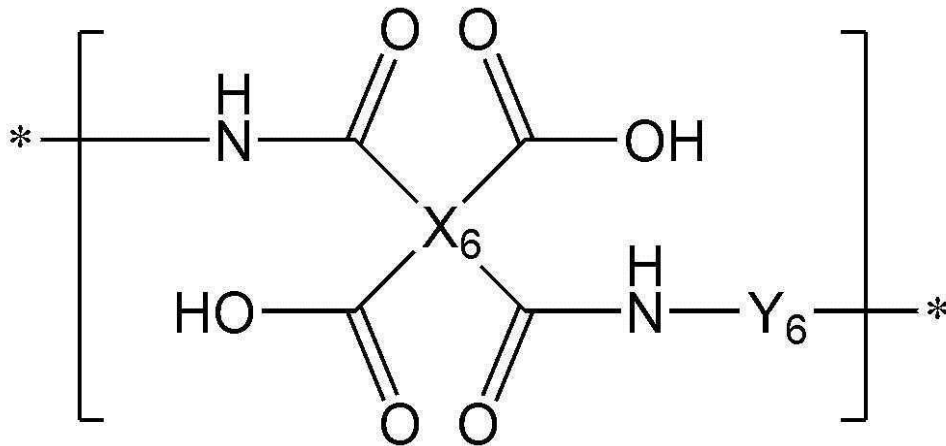


30

40

[化学式 7]

【化 8】



10

前記化学式 2 ~ 7 において、

R_3 および R_4 のうち少なくとも一つは、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、残りは水素であり、

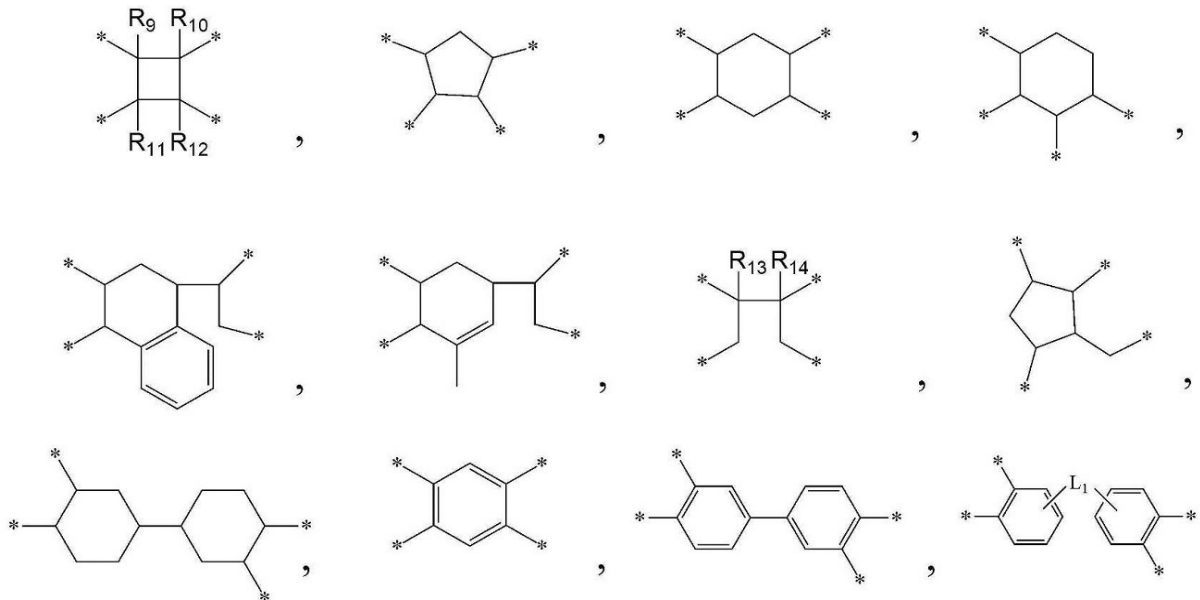
R_5 および R_6 のうち少なくとも一つは、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、残りは水素であり、

$X_1 \sim X_6$ は、それぞれ独立して下記化学式 8 で表される 4 価の有機基であり、

[化学式 8]

20

【化 9】



30

前記化学式 8 において、

$R_9 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、

L_1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR_{15}R_{16}-$ 、 $-(CH_2)_z-$ 、 $-O(CH_2)_zO-$ 、 $-COO(CH_2)_zOCO-$ 、 $-CONH-$ 、フェニレンまたはこれらの組み合わせからなる群より選ばれたいずれか一つであり、

40

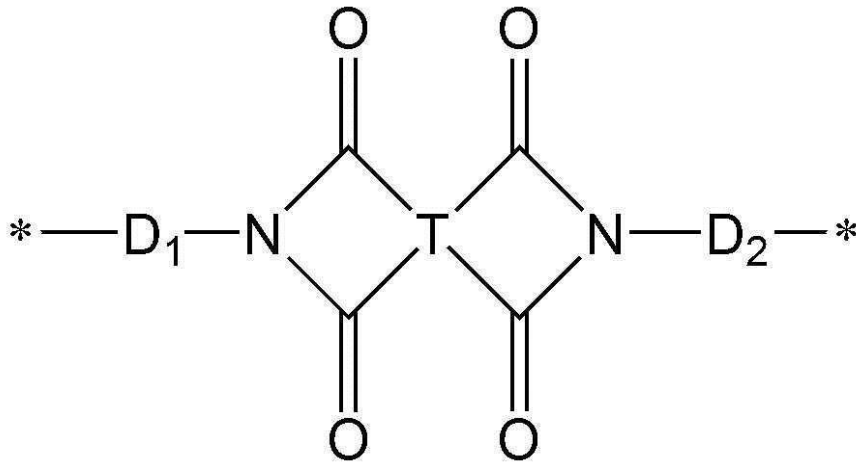
R_{15} および R_{16} は、それぞれ独立して水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基またはフルオロアルキル基であり、

z は、1 ~ 10 の整数であり、

$Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立して下記化学式 9 で表される 2 価の有機基であり、

[化学式 9]

【化10】



10

前記化学式 9 において、

T は、前記化学式 8 で表される 4 価の有機基であり、

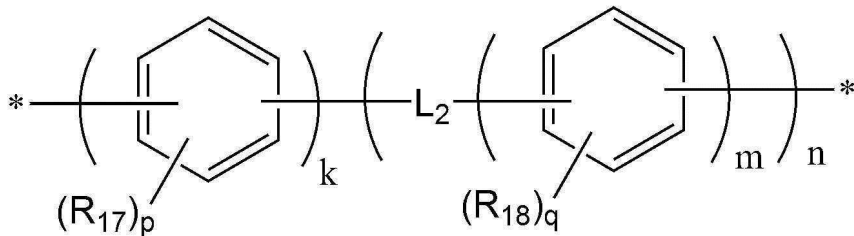
D₁ および D₂ は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のヘテロアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基または炭素数 2 ~ 20 のヘテロアリーレン基であり、

Y₄ ~ Y₆ は、それぞれ独立して下記化学式 10 で表される 2 価の有機基であり、

20

[化学式 10]

【化11】



前記化学式 10 において、

30

R₁₇ および R₁₈ は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、シアノ、ニトリル、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のアルケニル、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ、炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル、または炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルコキシであり、

p および q は、それぞれ独立して 0 ~ 4 の整数であり、

L₂ は、単結合、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CONH-、-COO-、-(CH₂)_y-、-O(CH₂)_yO-、-O(CH₂)_y-、-NH-、-NH(CH₂)_y-NH-、-NH(CH₂)_yO-、-OCH₂-C(CH₃)₂-CH₂O-、-COO-(CH₂)_y-OCO-、または -OCO-(CH₂)_y-COO- であり、

y は、1 ~ 10 の整数であり、

40

k および m は、それぞれ独立して 0 ~ 3 の整数であり、

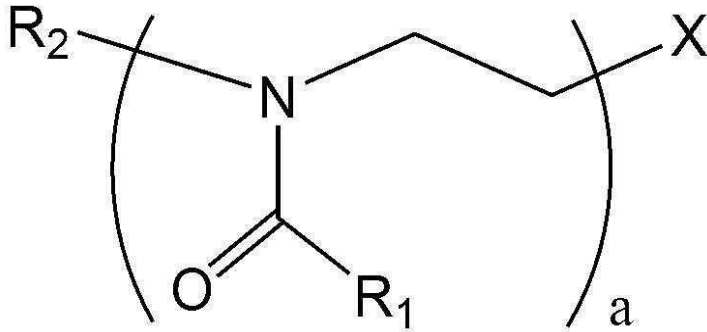
n は、0 ~ 3 の整数である。

【請求項 2】

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、下記化学式 1-1 で表される単独重合体を含む、
請求項 1 に記載の液晶配向剤組成物：

[化学式 1-1]

【化 2】



10

前記化学式 1 - 1 において、

R₁ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、またはヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、

R₂ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキル基であり、

X は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキニル基、アミン基、アジド基、またはシリル基であり、

a は、2 ~ 10000 の整数である。

【請求項 3】

20

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、前記化学式 1 で表されることができ互いに異なる 2 種以上の繰り返し単位を含む共重合体を含む、

請求項 1 に記載の液晶配向剤組成物。

【請求項 4】

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、重量平均分子量 (GPC 測定) が 5000 g/mol ~ 1000000 g/mol である、

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の液晶配向剤組成物。

【請求項 5】

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、

前記液晶配向剤組成物の全体重量を基準に 0.1 重量% ~ 20 重量% で含まれる、

30

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の液晶配向剤組成物。

【請求項 6】

第 1 液晶配向剤用重合体と第 2 液晶配向剤用重合体の重量比は、1 : 9 ~ 9 : 1 である、

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤組成物。

【請求項 7】

前記分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物は、

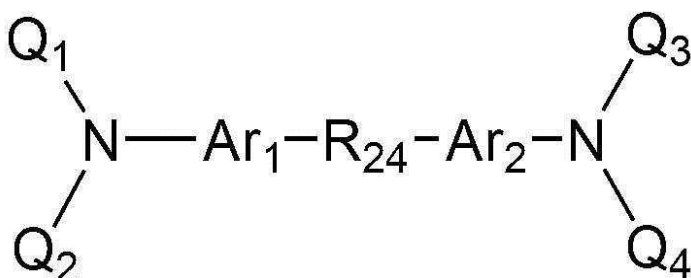
下記化学式 11 で表される化合物を含む、

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤組成物：

【化学式 11】

40

【化 12】



前記化学式 11 において、

50

R₂₄ は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、
 Ar₁ および Ar₂ は、それぞれ独立して炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基であり、
 Q₁ ~ Q₄ は、それぞれ独立して水素またはグリシジル基である。

【請求項 8】

前記分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物は、前記第 1 液晶配向剤用重合体および第 2 液晶配向剤用重合体の重量合計 100 重量部に対して 0.1 重量部 ~ 30 重量部で含まれる、

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤組成物。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の液晶配向剤組成物を基板に塗布して塗膜を形成する段階；

前記塗膜を乾燥する段階；

前記乾燥する段階の直後の塗膜に光を照射するかラビング処理して配向処理する段階；
 および

前記配向処理した塗膜を熱処理して硬化する段階

を含む、

液晶配向膜の製造方法。

【請求項 10】

前記液晶配向剤組成物は、有機溶媒に溶解または分散させたものである、

請求項 9 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 11】

前記塗膜を乾燥する段階は、50 ~ 150 で行われる、

請求項 9 または 10 に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 12】

前記配向処理する段階での光照射は、150 nm ~ 450 nm 波長の偏光した紫外線を照射する、

請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 13】

前記塗膜を硬化する段階での熱処理温度は、150 ~ 300 である、

請求項 9 から 12 のいずれか一項に記載の液晶配向膜の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の液晶配向剤組成物の配向硬化物を含む、
 液晶配向膜。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の液晶配向膜を含む、

液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願との相互引用]

本出願は、2017年11月3日付韓国特許出願第10-2017-0146284号および2018年10月30日付韓国特許出願第10-2018-0131273号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれている。

【0002】

本発明は、優れた配向性、電気的特性を示すと同時に、向上した膜強度と信頼性を有する液晶配向膜を形成するための液晶配向剤組成物、それを用いた液晶配向膜の製造方法、およびそれを用いた液晶配向膜および液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0003】

10

20

30

40

50

液晶表示素子において、液晶配向膜は、液晶を一定の方向に配向させる役割を担当している。具体的に、液晶配向膜は、液晶分子の配列に配向子 (director) の役割をして電場 (electric field) により液晶が動いて画像を形成するとき、適当な方向を定めるようにする。液晶表示素子において、均一な輝度 (brightness) と高いコントラスト比 (contrast ratio) を得るためには液晶を均一に配向することが必須である。

【0004】

液晶を配向させる通常の方法として、ガラスなどの基板にポリイミドのような高分子膜を塗布し、その表面をナイロンやポリエステルのような繊維を用いて一定の方向に擦るラビング (rubbing) 方法が用いられた。しかし、ラビング方法は、繊維質と高分子膜が摩擦するとき微細なホコリや静電気 (electrical discharge : ESD) が発生し得、液晶パネルの製造時に深刻な問題をもたらす得る。

10

【0005】

前記ラビング方法の問題を解決するために、最近では摩擦でない光照射によって高分子膜に異方性 (非等方性、anisotropy) を誘導し、それを用いて液晶を配列する光配向法が研究されている。

【0006】

前記光配向法に用いられる材料としては、多様な材料が紹介されており、その中でも液晶配向膜の良好な諸般性能のためにポリイミドが主に使用されている。しかし、ポリイミドは、溶媒溶解性が劣るため溶液状態でコートして配向膜を形成させる製造工程上に直接適用するのは困難である。したがって、溶解性に優れたポリアミック酸またはポリアミック酸エステルのような前駆体形態でコートした後高温の熱処理工程を経てポリイミドを形成させ、そこに光照射を行い配向処理をする。しかし、このようなポリイミド状態の膜に光照射をして十分な液晶配向性を得るためには多くのエネルギーが必要であるため、実際の生産性の確保には困難であるだけでなく、光照射後の配向安定性を確保するために追加的な熱処理工程も必要とされるという問題がある。

20

【0007】

また、従来の水平配光液晶表示素子のための光配向膜の場合、引き起こされる最も大きな問題は残像特性である。これを解決するために、配向膜により高分子鎖の異方性を誘導して、液晶配向特性を向上させる方法が用いられた。しかし、前記特性を有する光配向膜であっても、液晶表示素子の高品位駆動のためには高い電圧保持率 (voltage holding ratio ; VHR) を示さなければならないが、ポリイミドだけではこれを示すのに限界がある。したがって、優れた配向特性が発現され、長時間 (駆動時間による信頼性) 維持される高い電圧保持率を示すことができる配向膜が必要であるのが実情である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、優れた配向性、耐久性を示すと同時に、向上した電気的特性および高い信頼性を有する液晶配向膜を形成するための液晶配向剤組成物に関する。

40

【0009】

また、本発明は、前記の液晶配向剤組成物を用いた液晶配向膜の製造方法を提供する。

【0010】

また、本発明は、前記の製造方法で製造される液晶配向膜およびそれを含む液晶表示素子を提供する。

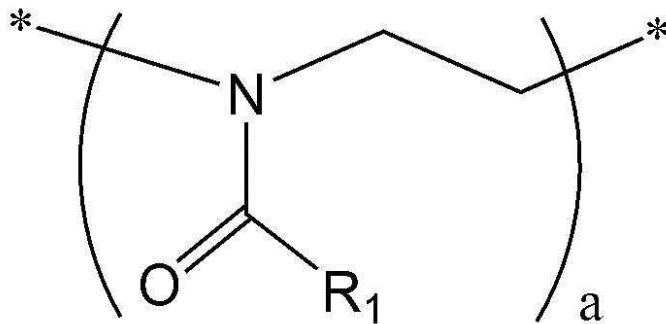
【課題を解決するための手段】

【0011】

本明細書では、(i) ポリイミドまたはその前駆体を含む重合体 ; および (ii) 下記化学式 1 で表される繰り返し単位を含むポリオキサゾリン架橋剤を含む液晶配向剤組成物が提供される。

50

[化学式 1]
【化 1】



10

前記化学式 1 において、 R_1 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、またはヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 a は、1 ~ 10000 の整数である。

【0012】

従来のポリイミドを液晶配向膜として用いる場合、溶解性に優れたポリイミド前駆体、ポリアミック酸またはポリアミック酸エステルを塗布して乾燥して塗膜を形成した後、高温の熱処理工程を経てポリイミドに転換させ、そこに光照射またはラビング処理を行い配向処理をした。

【0013】

しかし、このようなポリイミド配向膜の場合、配向膜の内部に残留するポリアミック酸により電気的特性が低下し、ポリイミド主鎖をなす繰り返し単位間の結合を除いては繰り返し単位間の架橋結合がないため、配向膜の強度が充分でないという問題があった。

20

【0014】

そこで発明者らは、ポリイミド前駆体に該当するポリアミック酸またはポリアミック酸エステルに対し、内部の繰り返し単位間の架橋構造を形成できる架橋剤としてポリオキサゾリン架橋剤を適用し、ポリアミック酸末端のカルボキシ基とポリオキサゾリン架橋剤内部のアミド基との間の分子間結合（水素結合）により配向膜の電気的特性を向上させると同時に、架橋体形成により優れた機械的強度を確保できることを実験により確認して発明を完成した。

【0015】

のみならず、ポリアミック酸に存在するカルボキシ基がポリオキサゾリン架橋剤内部のアミド基間の分子間結合（水素結合）を形成することによって、配向膜内の高分子の加水分解を抑制し、従来の液晶配向膜に比べて残像を誘発する可能性が低いため、高い信頼性の液晶配向膜を製造できることを確認した。

30

【0016】

具体的には、液晶配向剤組成物に添加されるポリオキサゾリン架橋剤の場合、分子内に 2 個以上のアミド性官能基を含有する多官能化学構造により、ポリアミック酸に存在するカルボキシル基と効果的な分子間の反応を誘導することができる。

【0017】

したがって、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、ポリアミック酸またはポリアミック酸エステルの内部主鎖間の架橋を媒介することができ、相対的に高い架橋度を有する架橋構造体を形成することにより従来の液晶配向膜に比べて顕著に向上した機械的強度を有することができる。

40

【0018】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0019】

用語の意義

本明細書で特に制限しない限り、次の用語は下記のように定義することができる。

【0020】

本明細書において、ある部分がある構成要素を「含む」というとき、これは特に反対の

50

意味を示す記載がない限り、他の構成要素を除くものではなく他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

【0021】

本明細書において、「置換」という用語は、化合物内の水素原子の代わりに他の官能基が結合することを意味し、置換される位置は水素原子が置換される位置すなわち、置換基が置換可能な位置であれば限定されず、2以上置換される場合、2以上の置換基は互いに同一または異なってもよい。

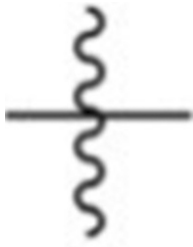
【0022】

本明細書において「置換または非置換された」という用語は、重水素；ハロゲン基；シアノ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；カルボニル基；エステル基；イミド基；アミド基；アミノ基；カルボキシ基；スルホン酸基；スルホンアミド基；ホスフィンオキシド基；アルコキシ基；アリーロキシ基；アルキルチオキシ基；アリーロチオキシ基；アルキルスルホキシ基；アリールスルホキシ基；シリル基；チオール基；ハウ素基；アルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アリール基；アラルキル基；アラルケニル基；アルキルアリール基；アリーロホスフィン基；またはN、OおよびS原子のうち1個以上を含むヘテロ環基からなる群より選ばれた1個以上の置換基に置換または非置換されるか、前記例示した置換基のうち2以上の置換基が連結された置換または非置換されたことを意味する。例えば、「2以上の置換基が連結された置換基」は、ビフェニル基であり得る。すなわち、ビフェニル基は、アリール基であり得、2個のフェニル基が連結された置換基と解釈されることもできる。

【0023】

本明細書において、

【化2】



または

【化3】



は、他の置換基に連結される結合を意味し、直接結合は、Lで表される部分に別途の原子が存在しない場合を意味する。

【0024】

炭素数4～20の炭化水素は、炭素数4～20のアルカン(alkane)、炭素数4～20のアルケン(alkene)、炭素数4～20のアルキン(alkyne)、炭素数4～20のシクロアルカン(cycloalkane)、炭素数4～20のシクロアルケン(cycloalkene)、炭素数6～20のアレーン(arene)であるが、あるいはこれらのうち1種以上の環状炭化水素が2以上の原子を共有する縮合環(fused ring)であるが、あるいはこれらのうち1種以上の炭化水素が化学的に結合された炭化水素であり得る。具体的に、炭素数4～20の炭化水素としてはn-ブタン、シクロブタン、1-メチルシクロブタン、1,3-ジメチルシクロブタン、1,2,3,4-テトラメチルシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロヘキセン、1-メチル-3-エチルシクロヘキセン、ビスシクロヘキシ

ル、ベンゼン、ビフェニル、ジフェニルメタン、2,2-ジフェニルプロパン、1-エチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンまたは1,6-ジフェニルヘキサンなどを例示することができる。

【0025】

炭素数1~20のアルキル基は、直鎖、分枝鎖または環状アルキル基であり得る。具体的に、炭素数1~20のアルキル基は、炭素数1~10の直鎖アルキル基；炭素数1~6の直鎖アルキル基；炭素数3~10の分枝鎖または環状アルキル基；または炭素数3~6の分枝鎖または環状アルキル基であり得る。より具体的には、炭素数1~10のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、neo-ペンチル基またはシクロヘキシル基などを例示することができる。

10

【0026】

ヘテロ元素が置換された炭素数1~20のアルキル基は、前記炭素数1~10のアルキル基の一つ以上の水素がハロゲン、N、OおよびS原子のうち1個以上の元素に置換されたものであり得、例えば、トリフルオロメチル基またはチオキシメチル基などが挙げられる。

【0027】

炭素数1~20のフルオロアルキル基は、前記炭素数1~10のアルキル基の一つ以上の水素がフッ素に置換されたものであり得、炭素数1~10のフルオロアルコキシ基は、前記炭素数1~10のアルコキシ基の一つ以上の水素がフッ素に置換されたものであり得る。

20

【0028】

ハロゲン(halogen)は、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)またはヨウ素(I)であり得る。

【0029】

窒素酸化物は、窒素原子と酸素原子が結合した化合物として、窒素酸化物官能基は、官能基内に窒素酸化物を含む官能基を意味する。前記窒素酸化物官能基の例は、ニトロ基(-NO₂)等を用いることができる。

【0030】

炭素数1~20のアルコキシ基は、直鎖、分枝鎖または環状アルコキシ基であり得る。具体的に、炭素数1~10のアルコキシ基は、炭素数1~10の直鎖アルコキシ基；炭素数1~5の直鎖アルコキシ基；炭素数3~10の分枝鎖または環状アルコキシ基；または炭素数3~6の分枝鎖または環状アルコキシ基であり得る。より具体的には、炭素数1~10のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、neo-ペントキシ基またはシクロヘプトキシ基などを例示することができる。

30

【0031】

炭素数1~20のアルケニル基は直鎖、分枝鎖または環状アルケニル基であり得る。具体的に、炭素数1~10のアルケニル基は、炭素数2~10の直鎖アルケニル基、炭素数2~5の直鎖アルケニル基、炭素数3~10の分枝鎖アルケニル基、炭素数3~6の分枝鎖アルケニル基、炭素数5~10の環状アルケニル基または炭素数6~8の環状アルケニル基であり得る。より具体的には、炭素数2~10のアルケニル基としてエテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基またはシクロヘキセニル基などを例示することができる。

40

【0032】

炭素数2~20のアルキニル基は、直鎖、または分枝鎖アルキニル基であり得る。具体的に、炭素数2~20のアルキニル基は、炭素数2~20の直鎖アルキニル基、炭素数2~5の直鎖アルキニル基、炭素数2~20の分枝鎖アルキニル基、または炭素数2~10の分枝鎖アルキニル基であり得る。より具体的には、炭素数2~20のアルキニル基とし

50

てエチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基などを例示することができる。

【0033】

本明細書において、アリール基は、特に限定されないが、炭素数6～60であることが好ましく、単環状アリール基または多環状アリール基であり得る。一実施例によれば、前記アリール基の炭素数は6～30である。一実施例によれば、前記アリール基の炭素数は6～20である。前記アリール基が単環状アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、テルフェニル基であり得るが、これに限定されるものではない。前記多環状アリール基としてはナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、クリセニル基、フルオレニル基などであり得るが、これに限定されるものではない。

【0034】

炭素数6～30のアリールアルキル基は、上述した炭素数1～20のアルキル基に含まれた水素原子の代わりに上述した炭素数6～20のアリール基が置換された官能基であり、アルキル基、アリール基に対する説明は上述した内容を含み得る。具体的に、炭素数6～30のアリールアルキル基はフェニルメチル基などを例示することができる。

【0035】

本明細書において、アルキレン基は、アルカン(alkane)から由来した2価の官能基であり、例えば、直鎖状、分枝状または環状として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などであり得る。

【0036】

本明細書において、ヘテロアルキレン基は、異種原子として酸素(O)、窒素(N)または硫黄(S)を含有したアルキレン基であり、炭素数は1～10、または1～5である。例えばオキシアルキレンなどであり得る。前記ヘテロアルキレン基に含まれている一つ以上の水素原子は、それぞれ前記アルキル基の場合と同様の置換基に置換可能である。

【0037】

本明細書において、シクロアルキレン基は、シクロアルカン(cycloalkane)から由来した2価の官能基であり、炭素数は3～20、または3～10である。例えば、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、3-メチルシクロペンチレン、2,3-ジメチルシクロペンチレン、シクロヘキシレン、3-メチルシクロヘキシレン、4-メチルシクロヘキシレン、2,3-ジメチルシクロヘキシレン、3,4,5-トリメチルシクロヘキシレン、4-tert-ブチルシクロヘキシレン、シクロヘブチレン、シクロオクチレンなどがあるが、これに限定されない。

【0038】

本明細書において、アリーレン基は、アレーン(arene)から由来した2価の官能基であり、単環状または多環状であり得、炭素数は6～20、または6～10である。例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、テルフェニレン基、スチルベニレン基、ナフチレニル基などであり得るが、これに限定されるものではない。前記アリーレン基に含まれている一つ以上の水素原子は、それぞれ前記アルキル基の場合と同様の置換基に置換可能である。

【0039】

本明細書において、ヘテロアリーレン基は、炭素数は2～20、または2～10、または6～20である。異種原子としてO、NまたはSを含有したアリーレン基であり、前記ヘテロアリーレン基に含まれている一つ以上の水素原子は、それぞれ前記アルキル基の場合と同様の置換基に置換可能である。

【0040】

本明細書において、アミン基は、-NH₂、モノアルキルアミン基、モノアルコキシアリルアミン基、ジアルキルアミン基、N-アルキルアリーリアミン基、モノアリーリアミン基、ジアアリーリアミン基、N-アリーレヘテロアリーリアミン基、N-アルキルヘテロアリーリアミン基、モノヘテロアリーリアミン基、およびジヘテロアリーリアミン基からなる群より選ばれ得、炭素数は特に限定されないが、1～30であることが好ましい。

10

20

30

40

50

アミン基の具体的な例としてはメチルアミン基、ジメチルアミン基、エチルアミン基、2-ヒドロキシエチルアミン基、ジエチルアミン基、フェニルアミン基、ナフチルアミン基、ピフェニルアミン基、アントラセニルアミン基、9-メチル-アントラセニルアミン基、ジフェニルアミン基、ジトリルアミン基、N-フェニルピフェニルアミン基、N-フェニルナフチルアミン基、N-ピフェニルナフチルアミン基、ジトリルアミン基、N-フェニルトリルアミン基、トリフェニルアミン基、N-ナフチルフルオレニルアミン基、N-フェニルフェナントレニルアミン基、N-ピフェニルフェナントレニルアミン基、N-フェニルフルオレニルアミン基、N-フェニルテルフェニルアミン基、N-フェナントレニルフルオレニルアミン基、N-ピフェニルフルオレニルアミン基などがあるが、これに限定されるものではない。

10

【0041】

本明細書において、シリル基は、具体的にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリビニルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルシリル基、フェニルシリル基などがあるが、これに限定されない。

【0042】

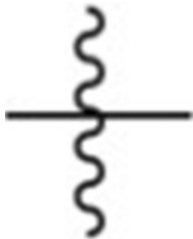
任意の化合物から由来した多価有機基 (multivalent organic group) は、任意の化合物に結合された複数の水素原子が除去された形態の残基を意味する。一例として、シクロブタンから由来した4価の有機基はシクロブタンに結合された任意の水素原子4個が除去された形態の残基を意味する。

20

【0043】

本明細書において、化学式のうち

【化4】



30

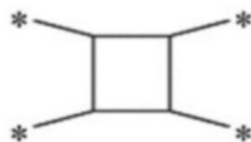
または

【化5】



は、該当部位の水素が除去された形態の残基を意味する。例えば、

【化6】



40

はシクロブタンの1, 2, 3および4番炭素に結合された水素原子4個が除去された形態の残基、すなわちシクロブタンから由来した4価の有機基のうちいずれか一つを意味する。

【0044】

本明細書において、直接結合または単結合は該当位置にいかなる原子または原子団も存在しないため、結合線により連結されることを意味する。具体的に、化学式のうちL₁、L₂で表される部分に別途の原子が存在しない場合を意味する。

50

【 0 0 4 5 】

本明細書において、重量平均分子量は、GPC法によって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。前記GPC法によって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を測定する過程では、通常知られている分析装置と示差屈折率検出器 (Refractive Index Detector) 等の検出器および分析用カラムを用い得、通常適用される温度条件、溶媒、flow rateを適用することができる。前記測定条件の具体的な例は、Malvern社のLT5000L、Mixed、medium org 300mm長さのカラムを用いてMalvern Viscotek、GPCmax機器を用いて、評価温度は40 であり、ジメチルホルムアミド (DMF) とテトラヒドロフラン (THF) を溶媒として使い、流速は0.8 mL/minの速度で、サンプルは10 mg / 10 mLの濃度で調製した後、200 μLの量で供給し、ポリスチレン標準を用いて形成された検定曲線を用いてMwの値を求めることができる。ポリスチレン標準品の分子量は600 / 3, 000 / 10, 000 / 50, 000 / 200, 000の5種を用いた。

10

【 0 0 4 6 】

重合体

前記重合体は、ポリイミドまたはその前駆体を含む。前記ポリイミドの前駆体は、ポリアミック酸またはポリアミック酸エステルを含み得る。

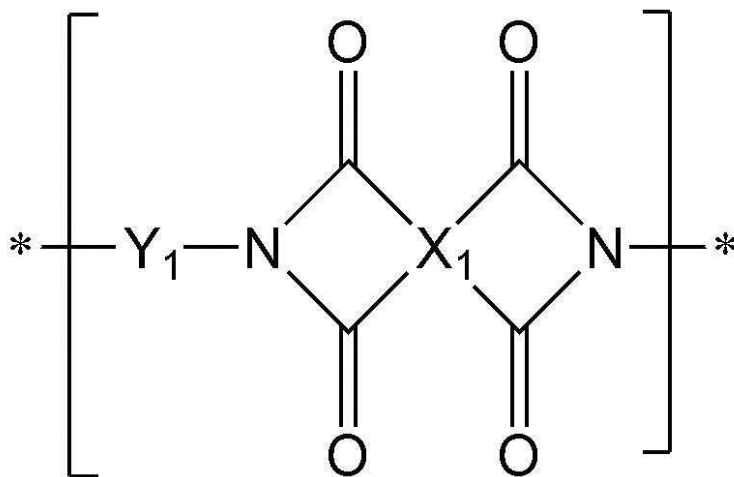
【 0 0 4 7 】

具体的に、前記重合体は、下記化学式2で表される繰り返し単位、下記化学式3で表される繰り返し単位および下記化学式4で表される繰り返し単位からなる群より選ばれた1種以上の繰り返し単位を含む第1液晶配向剤用重合体；および下記化学式5で表される繰り返し単位、下記化学式6で表される繰り返し単位および下記化学式7で表される繰り返し単位からなる群より選ばれた1種以上の繰り返し単位を含む第2液晶配向剤用重合体を含み得る。

20

[化学式 2]

【 化 7 】

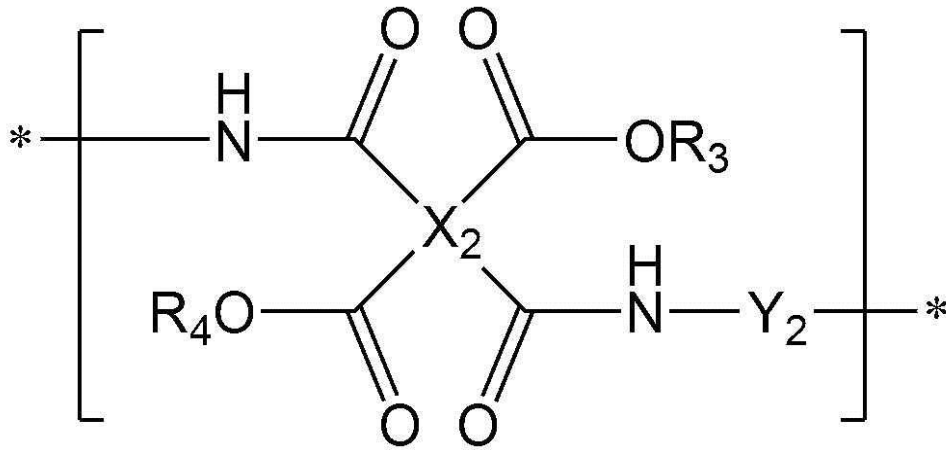


30

[化学式 3]

40

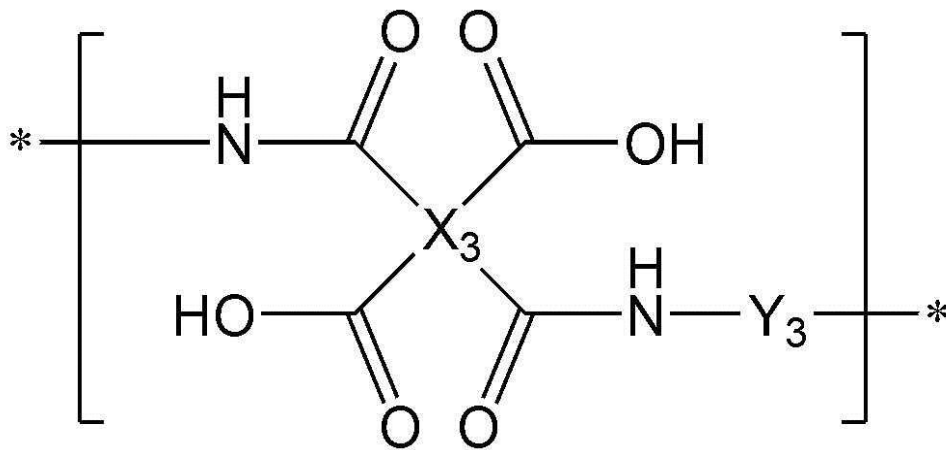
【化 8】



10

[化学式 4]

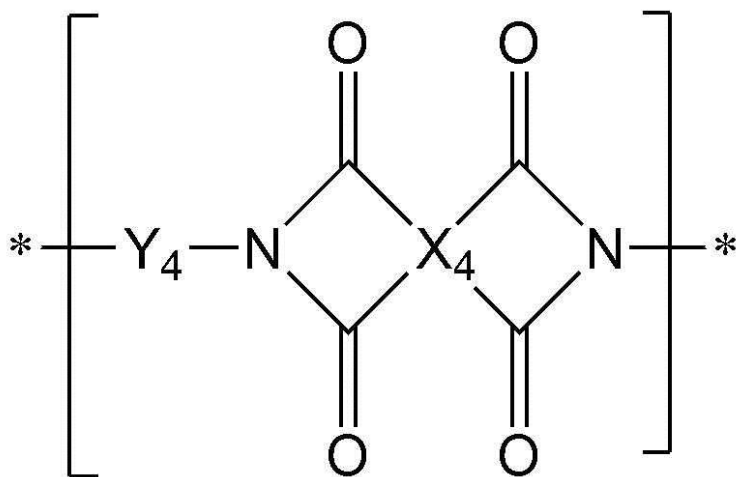
【化 9】



20

[化学式 5]

【化 10】

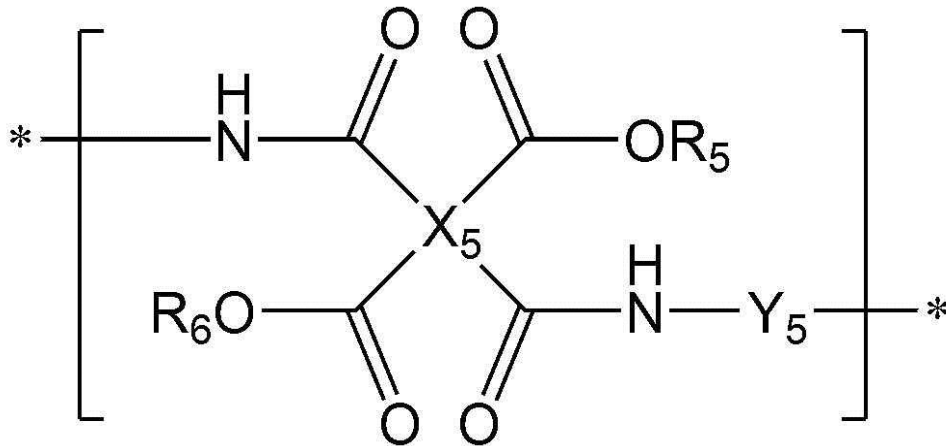


30

40

[化学式 6]

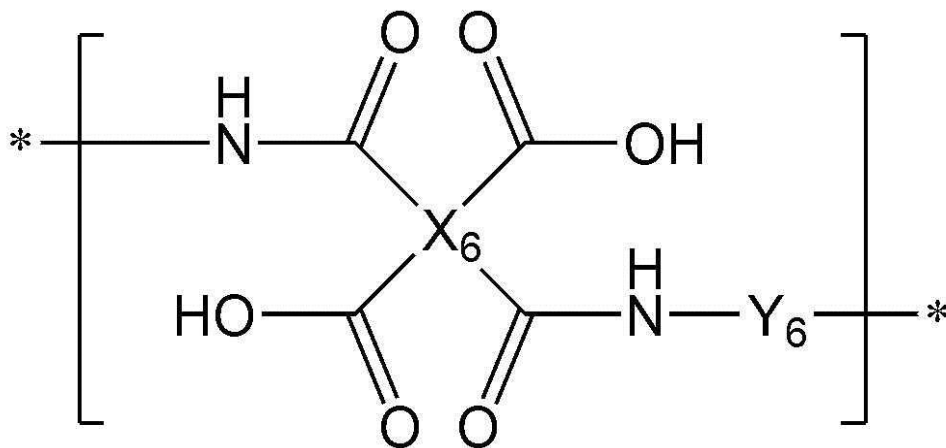
【化 1 1】



10

〔化学式 7〕

【化 1 2】



20

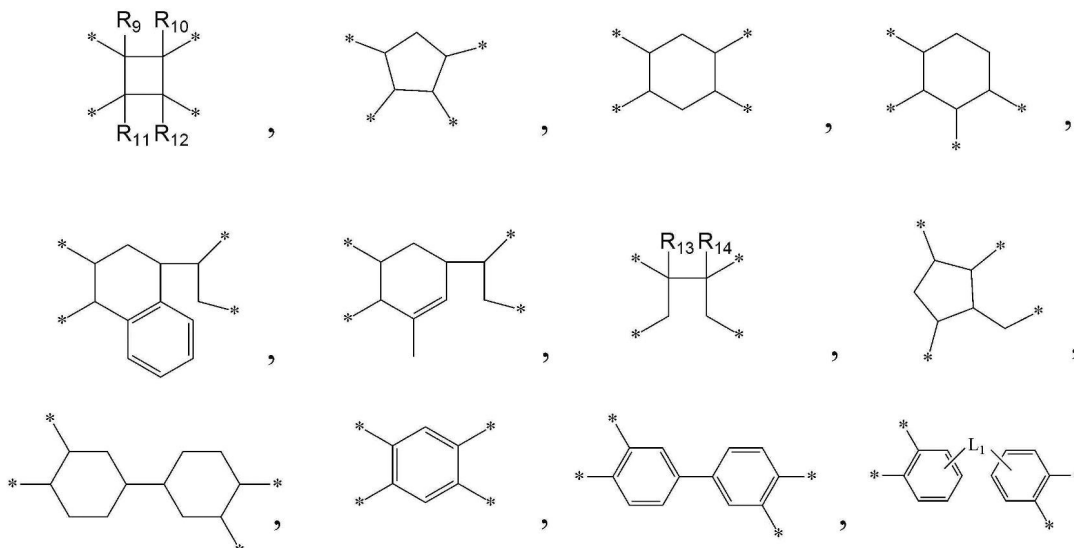
前記化学式 2 ~ 7 において、 R_3 および R_4 のうち少なくとも一つは、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、残りは水素であり、 R_5 および R_6 のうち少なくとも一つは、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、残りは水素であり、

30

$X_1 \sim X_6$ は、それぞれ独立して下記化学式 8 で表される 4 価の有機基であり、

〔化学式 8〕

【化 1 3】



40

前記化学式 8 において、 $R_9 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立して水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 L_1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$

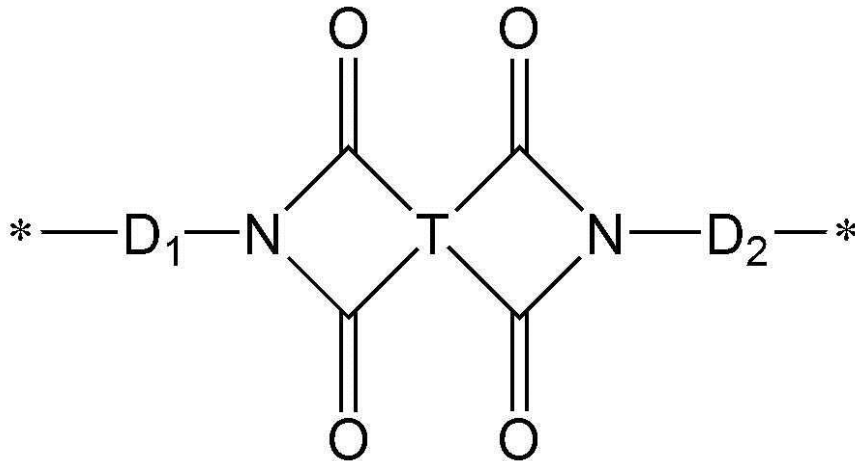
50

、 $-SO_2-$ 、 $-CR_{15}R_{16}-$ 、 $-(CH_2)_z-$ 、 $-O(CH_2)_zO-$ 、 $-COO(CH_2)_zOCO-$ 、 $-CONH-$ 、フェニレンまたはこれらの組み合わせからなる群より選ばれたいずれか一つであり、前記で R_{15} および R_{16} は、それぞれ独立して水素、炭素数1~10のアルキル基またはフルオロアルキル基であり、 z は、1~10の整数であり、

$Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立して下記化学式9で表される2価の有機基であり、

[化学式9]

【化14】



10

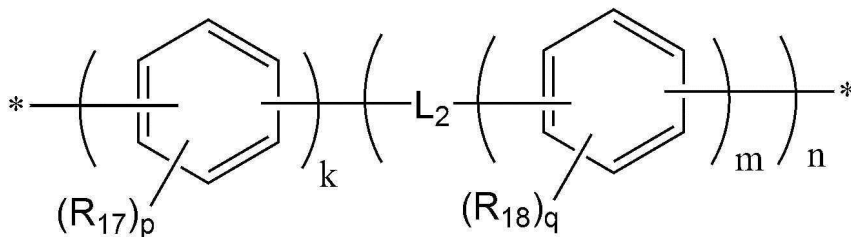
20

前記化学式9において、 T は、前記化学式8で表される4価の有機基であり、 D_1 および D_2 は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~10のヘテロアルキレン基、炭素数3~20のシクロアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基または炭素数2~20のヘテロアリーレン基であり、

$Y_4 \sim Y_6$ は、それぞれ独立して下記化学式10で表される2価の有機基であり、

[化学式10]

【化15】



30

前記化学式10において、 R_{17} および R_{18} は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、シアノ、ニトリル、炭素数1~10のアルキル、炭素数1~10のアルケニル、炭素数1~10のアルコキシ、炭素数1~10のフルオロアルキル、または炭素数1~10のフルオロアルコキシであり、 p および q は、それぞれ独立して0~4の整数であり、 L_2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CH_2)_y-$ 、 $-O(CH_2)_yO-$ 、 $-O(CH_2)_y-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH(CH_2)_y-NH-$ 、 $-NH(CH_2)_yO-$ 、 $-OCH_2-C(CH_3)_2-CH_2O-$ 、 $-COO-(CH_2)_y-OCO-$ 、または $-OCO-(CH_2)_y-COO-$ であり、 y は1~10の整数であり、 k および m は、それぞれ独立して0~3の整数であり、 n は0~3の整数である。

40

【0048】

具体的に、前記第1液晶配向剤用重合体は、前記化学式2で表される繰り返し単位、前記化学式3で表される繰り返し単位および前記化学式4で表される繰り返し単位それぞれ1種またはこれらのうち2種の混合、またはこれら3種すべての混合を含み得る。

【0049】

50

また、前記第2液晶配向剤用重合体は、前記化学式5で表される繰り返し単位、前記化学式6で表される繰り返し単位および前記化学式7で表される繰り返し単位それぞれ1種またはこれらのうち2種の混合、またはこれら3種すべての混合を含み得る。

【0050】

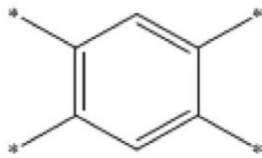
具体的には、一実施形態による液晶配向剤組成物のうち第1液晶配向剤用重合体、第2液晶配向剤用重合体において、 $X_1 \sim X_6$ は、それぞれ独立して前記化学式8で表される4価の有機基であり得る。

【0051】

より好ましくは前記 $X_1 \sim X_6$ は、それぞれ独立してピロメリット酸二無水物から由来した下記化学式8-1の有機基、1,3-ジメチルシクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物から由来した下記化学式8-2の有機基または4,4'-オキシジフタル酸二無水物から由来した下記化学式8-3の有機基であり得る。

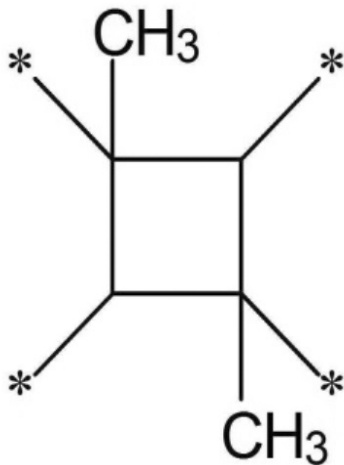
[化学式8-1]

【化16】



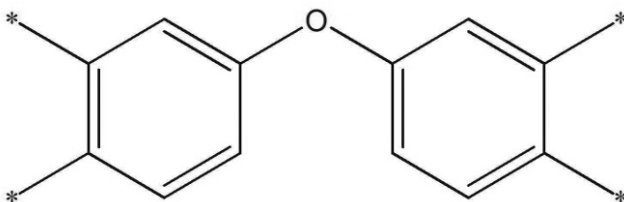
[化学式8-2]

【化17】



[化学式8-3]

【化18】



【0052】

一方、前記一実施形態による液晶配向剤組成物のうち第1液晶配向剤用重合体は前記化学式1~3の繰り返し単位において、 $Y_1 \sim Y_3$ は、それぞれ独立して前記化学式9で表される2価の有機基であり得る。前記第1重合体がすでにイミド化したイミド繰り返し単位を含有したジアミンから合成されるので、塗膜形成後高温の熱処理工程なしに直ちに光を照射して異方性を生成させ、以後に熱処理を行って配向膜を完成できるので、光照射エネルギーを大きく減らすことができるだけでなく、1回の熱処理工程を含む単純な工程に

10

20

30

40

50

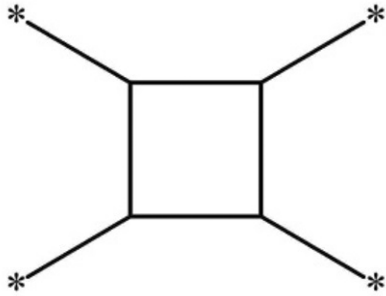
よっても配向性および安定性に優れるだけでなく、電圧保持率と電気的特性にも優れた液晶配向膜を製造することができる。

【0053】

具体的に、前記化学式9において、Tは、下記化学式9-1または9-2であり、D₁およびD₂は、それぞれ独立してフェニレンであり得る。

[化学式9-1]

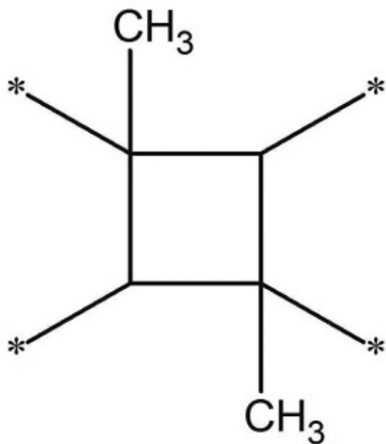
【化19】



10

[化学式9-2]

【化20】



20

30

【0054】

前記第1液晶配向剤用重合体において、前記化学式1、化学式2および化学式3で表される繰り返し単位のうち、化学式1で表される繰り返し単位を全体繰り返し単位に対して5モル%~74モル%、または10モル%~60モル%含む得る。

【0055】

前述したように、前記化学式1で表されるイミド繰り返し単位を特定の含有量含む重合体を用いると、前記第1液晶配向剤用重合体がすでにイミド化したイミド繰り返し単位を一定の含有量含むので、高温の熱処理工程を省略し、直ちに光を照射しても配向性と安定性に優れた液晶配向膜を製造することができる。

【0056】

40

仮に、化学式1で表される繰り返し単位が前記含有量の範囲より少なく含まれると十分な配向特性を示すことができず、配向安定性が低下し得、前記化学式1で表される繰り返し単位の含有量が前記範囲を超えると、溶解度が低くなってコーティング可能な安定した配向液を製造することが難しい問題が生じ得る。したがって、前記化学式1で表される繰り返し単位を上述した含有量の範囲で含むことが保管安定性、電気的特性、配向特性および配向安定性がいずれも優れた液晶配向剤用重合体を提供できるため好ましい。

【0057】

また、前記化学式2で表される繰り返し単位または化学式3で表される繰り返し単位は目的とする特性に応じて適切な含有量で含まれ得る。

【0058】

50

具体的に、前記化学式 2 で表される繰り返し単位は、前記化学式 1 ~ 3 で表される全体繰り返し単位に対して 0 ~ 40 モル%、好ましくは 0 ~ 30 モル% 含まれ得る。前記化学式 2 で表される繰り返し単位は、光照射後の高温熱処理工程中にイミドに転換される比率が低いので、前記範囲を超える場合、全体的なイミド化率が不足して配向安定性が低下し得る。したがって、前記化学式 2 で表される繰り返し単位は、上述した範囲内で適切な溶解度を示し、工程特性に優れながらも高いイミド化率を実現できる液晶配向剤用重合体を提供することができる。

【0059】

そして、前記化学式 3 で表される繰り返し単位は、前記化学式 1 ~ 3 で表される全体繰り返し単位に対して 0 ~ 95 モル%、好ましくは 10 ~ 90 モル% 含まれ得る。このよう

10

【0060】

一方、前記一実施形態による液晶配向剤組成物のうち第 2 液晶配向剤用重合体は、前記化学式 4 ~ 6 において、 $Y_4 \sim Y_6$ は、それぞれ独立して前記化学式 10 で表される 2 価の有機基である。前記化学式 10 の有機基を含有した第 2 液晶配向剤用重合体を含むことによって、電圧保持率 (Voltage Holding Ratio) のような配向膜の電気的特性を大きく改善することができ、液晶配向膜の配向性を増幅させ、機械的物性を増進して配向膜の耐久性を確保することができる。

【0061】

20

前記化学式 10 において、 R_{17} または R_{18} に置換されていない炭素には水素が結合されており、 p または q が 2 ~ 4 の整数であるとき複数の R_{17} または R_{18} は同一または互いに相異なる置換基であり得る。そして、前記化学式 10 において k および m は、それぞれ独立して 0 ~ 3、または 1 ~ 3 の整数であり、 n は 0 ~ 3 の整数あるいは 0 または 1 の整数であり得る。

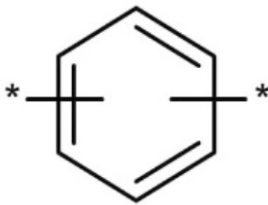
【0062】

より具体的に、前記化学式 10 の例は大きく限定されるものではないが、例えば下記化学式 10 - 1 または化学式 10 - 2 で表される官能基であり得る。

[化学式 10 - 1]

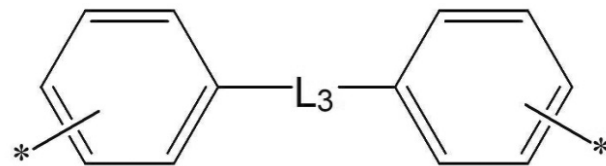
【化 2 1】

30



[化学式 10 - 2]

【化 2 2】



40

前記化学式 10 - 2 において、

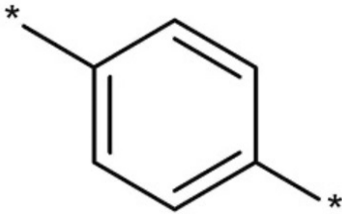
L_3 は、単結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-CR_{30}R_{31}-$ であり、ここで、 R_{30} および R_{31} は、それぞれ独立して水素、または炭素数 1 ~ 10 のアルキルである。

【0063】

好ましくは、前記化学式 10 - 1 は、下記化学式 10 - 3 であり得る。

[化学式 10 - 3]

【化 2 3】



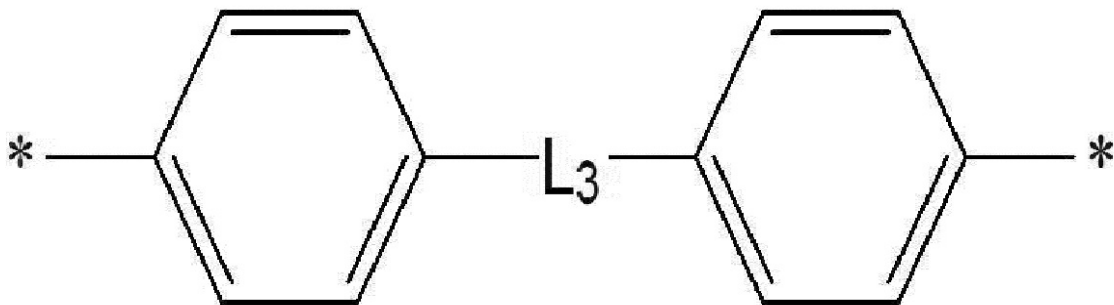
【 0 0 6 4】

また、前記化学式 1 0 - 2 は、下記化学式 1 0 - 4 であり得る。

10

[化学式 1 0 - 4]

【化 2 4】



20

前記化学式 1 0 - 4 において、 L_3 は $-O-$ 、または $-CH_2-$ である。

【 0 0 6 5】

また、前記第 1 液晶配向剤用重合体と第 2 液晶配向剤用重合体は、1 : 9 ~ 9 : 1、または 15 : 85 ~ 85 : 15、または 2 : 8 ~ 8 : 2 の重量比で混合することができる。前述したように、前記第 1 液晶配向剤は、すでにイミド化したイミド繰り返し単位を一定の含有量含むので、塗膜形成後高温の熱処理工程なしに直ちに光を照射して異方性を生成させ、以後に熱処理を行って配向膜を完成できる特徴があり、第 2 液晶配向剤用重合体は、電圧保持率のような電気的特性を向上させる特徴がある。このような特徴を有する前記第 1 液晶配向剤用重合体と第 2 液晶配向剤用重合体を前記重量比の範囲で混合して用いる場合、第 1 液晶配向剤用重合体が有する優れた光反応特性および液晶配向特性に第 2 液晶配向剤用重合体が有する優れた電気的特性を相互補完できるので、より優れた配向性と電気的特性を同時に有する液晶配向膜を製造することができる。

30

【 0 0 6 6】

ポリオキサゾリン架橋剤

上述した液晶配向剤用重合体以外に、本発明の一実施形態の液晶配向剤組成物は、ポリオキサゾリン架橋剤を含ませることによって、これより製造される液晶配向膜の機械的強度を向上させると同時に高い信頼性および優れた電気的特性を実現することができる。

【 0 0 6 7】

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、1 以上のオキサゾリン化合物の重合反応により合成された重合体、オリゴマー、高分子を含み、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、1 種のオキサゾリン化合物の単独重合体または 2 種以上のオキサゾリン化合物の共重合体を含み得る。前記共重合体は、ランダム共重合体またはブロック共重合体をすべて含む。

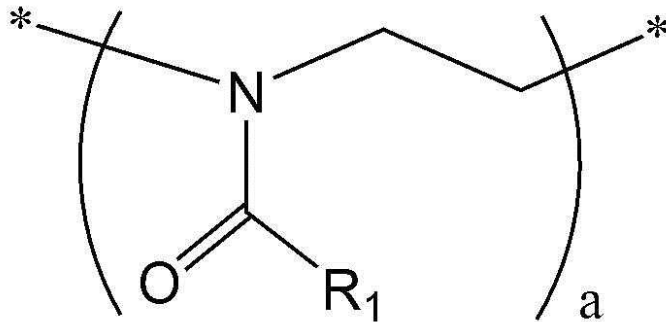
40

【 0 0 6 8】

具体的に、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、下記化学式 1 で表される繰り返し単位を含み得る。

[化学式 1]

【化 2 5】



10

【0069】

前記化学式 1 において、 R_1 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、またはヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 a は、1 ~ 10000 の整数である。前記ヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基の例は大きく限定されるものではないが、例えばトリフルオロメチル基、またはチオキシメチル基などが挙げられる。

【0070】

このように、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、架橋性官能基であるアミド官能基を 2 個以上で多数含むことによって、前記液晶配向剤組成物内でポリアミック酸繰り返し単位またはポリアミック酸エステル繰り返し単位などと反応できる表面積が増加し、高い架橋反応性を示し、架橋構造をより容易に形成することができる。

20

【0071】

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、一末端に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキニル基、アミン基、アジド基、およびシリル基からなる群より選ばれた 1 種以上が結合することができる。前記一末端とは、前記化学式 1 で表される繰り返し単位の一末端を意味し、好ましくは前記アルキニル基としてエチニル基、アミン基として 2 - ヒドロキシエチルアミン基、シリル基としてトリビニルシリル基を用いることができる。

【0072】

また、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、前記一末端の逆の他の末端に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、および炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキル基からなる群より選ばれた 1 種以上が結合することができる。

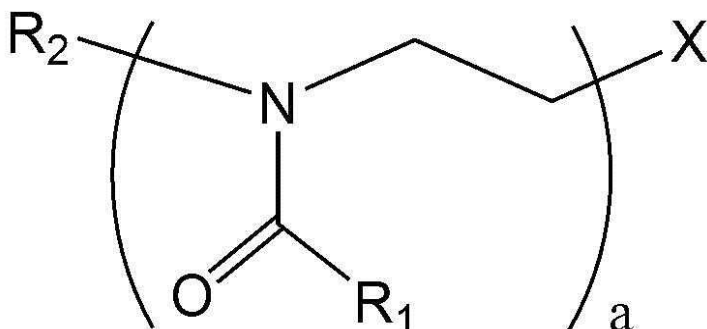
30

【0073】

より具体的に、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、下記化学式 1 - 1 で表される単体重合体を含み得る。

[化学式 1 - 1]

【化 2 6】



40

前記化学式 1 - 1 において、 R_1 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、またはヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_2 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキル基であり、 X

50

は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキニル基、アミン基、アジド基、またはシリル基であり、a は、1 ~ 10000 の整数である。

【0074】

好ましくは前記化学式 1 - 1 において、 R_1 は炭素数 2 のエチル基であり、 R_2 はメチル基であり、X はメチル基であり、a は 1 ~ 10000 の整数である下記実施例 1 の化学式 A 高分子であり得る。また、前記化学式 1 - 1 において、 R_1 は炭素数 1 のメチル基であり、 R_2 はメチル基であり、X はメチル基であり、a は 1 ~ 10000 の整数である下記実施例 4 の化学式 B 高分子であり得る。また、前記化学式 1 - 1 において、 R_1 は炭素数 3 のイソプロピル基であり、 R_2 はメチル基であり、X はメチル基であり、a は 1 ~ 10000 の整数である下記実施例 5 の化学式 C 高分子であり得る。

10

【0075】

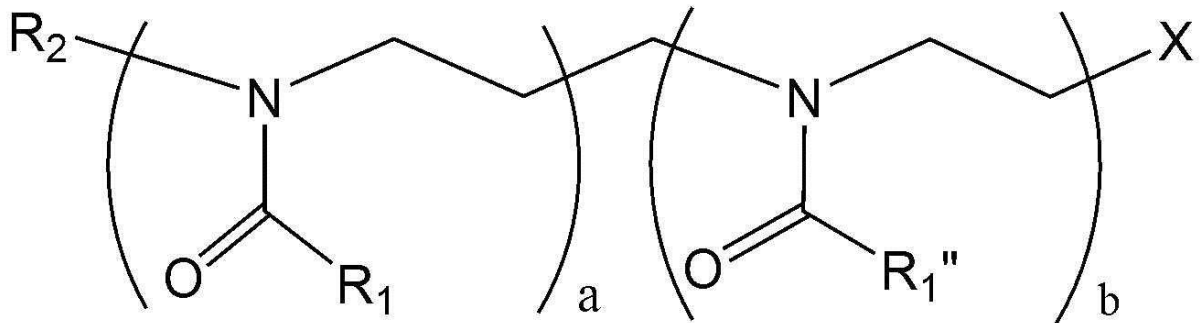
また、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、前記化学式 1 で表されることができ互いに異なる 2 種以上の繰り返し単位を含む共重合体を含み得る。前記共重合体は、ランダム共重合体またはブロック共重合体をすべて含む。

【0076】

より具体的に、前記ポリオキサゾリン架橋剤は、下記化学式 1 - 2 で表される共重合体を含み得る。

[化学式 1 - 2]

【化 27】



20

前記化学式 1 - 2 において、 R_1 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、またはヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_2 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキル基であり、 R_1'' は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、またはヘテロ元素が置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_1 と R_1'' は、互いに相異し、X は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキニル基、アミン基、アジド基、またはシリル基であり、a および b は、それぞれ独立して 1 以上、または 1 ~ 10000 の整数である。

30

【0077】

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、重量平均分子量 (GPC 測定) が 5000 g/mol ~ 1000000 g/mol であり得る。

【0078】

前記ポリオキサゾリン架橋剤の重量平均分子量が過度に大きくなると、露光後の配向段階で配向が行われず残像を誘発し得る。これに対し、前記ポリオキサゾリン架橋剤の重量平均分子量が過度に小さくなると、ポリオキサゾリン架橋剤の耐化学性の低下による配向性低下と電気的特性がむしろ低下する技術的課題が発生し得る。

40

【0079】

前記ポリオキサゾリン架橋剤は、前記液晶配向剤組成物の全体重量を基準に 0.1 重量% ~ 20 重量% で含まれることが好ましい。

【0080】

前記ポリオキサゾリン架橋剤の含有量が過度に多くなると、前記液晶配向剤用重合体の架橋度が過度に増加することによって、前記重合体の柔軟性が減少し得、組成物の粘度増

50

加または組成物内でのゲル化反応による基板への塗布性が減少し得る。

【0081】

これに対し、前記ポリオキサゾリン架橋剤の含有量が過度に小さくなると、前記液晶配向剤用重合体の架橋度の増加による機械的強度の向上効果を十分に実現することが難しい。

【0082】

分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物

また、本発明者らは、前記液晶配向剤用重合体以外に、分子内に2個以上、または2個～6個のエポキシ基を有する化合物を液晶配向剤組成物に含ませることで、これより製造される液晶配向膜は高い電圧保持率を示すことができるだけでなく熱ストレスによる配向安定性および配向膜の機械的強度も改善されることを確認した。理論的に制限されるものではないが、照射による異方性生成後の熱処理過程でエポキシ基を有する化合物とポリイミド前駆体または部分イミド化した高分子のカルボン酸基と熱架橋反応が起き、これによって電圧保持率を上昇させる。また、特に分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物を用いるため、このような特性がさらに向上するだけでなくポリイミド前駆体または部分イミド化した高分子鎖間の架橋反応を起こして配向安定性および配向膜の機械的強度も向上させることができる。

【0083】

前記分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物の分子量は、100g/mol～10000g/molであることが好ましい。

【0084】

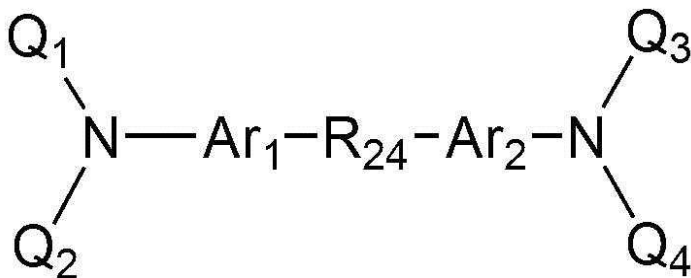
前記分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物として、シクロ脂肪族系エポキシ、ビスフェノール系エポキシ、またはノボラック系エポキシを用いることができる。

【0085】

具体的に、前記分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物は、下記化学式11で表されることができる。

[化学式11]

【化28】



前記化学式11において、 R_{24} は、炭素数1～10のアルキレン基、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立して炭素数6～10のアリーレン基であり、 $Q_1 \sim Q_4$ は、それぞれ独立して水素またはグリシジル基である。

【0086】

前記分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物の具体的な例としては、(3',4'-エポキシシクロヘキサン)メチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,4'-メチレンビス(N,N'-ジグリシジルアニリン)、2,2'-(3,3',5,5'-テトラメチルピフェニル-4,4'-ジイル)ビス(オキシ)ビス(メチレン)ジオキシラン、またはN,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いることができる。

【0087】

また、前記分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物は、上述した第1液晶配向剤用重合体および第2液晶配向剤用重合体の総重量100重量部に対して0.1重量部～30重量部で含まれることが好ましい。

【0088】

液晶配向膜の製造方法

また、本発明は、液晶配向剤組成物を基板に塗布して塗膜を形成する段階（段階1）；前記塗膜を乾燥する段階（段階2）；前記乾燥段階直後の塗膜に光を照射するかラビング処理して配向処理する段階（段階3）；および前記配向処理した塗膜を熱処理して硬化する段階（段階4）を含む液晶配向膜の製造方法を提供する。

【0089】

前記段階1は、上述した液晶配向剤組成物を基板に塗布して塗膜を形成する段階である。

【0090】

前記液晶配向剤組成物を基板に塗布する方法は特に制限されず、例えばスクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、インクジェットなどの方法が用いられる。

【0091】

そして、前記液晶配向剤組成物は、有機溶媒に溶解または分散させたものであり得る。前記有機溶媒の具体的な例としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチルウレア、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。これらは、単独で用いることもでき、混合して用いることもできる。

【0092】

また、前記液晶配向剤組成物は、有機溶媒のほかに他の成分をさらに含む得る。非制限的な例として、前記液晶配向剤組成物が塗布されたとき、膜厚さの均一性や表面平滑性を向上させるか、あるいは液晶配向膜と基板の密着性を向上させるか、あるいは液晶配向膜の誘電率や導電性を変化させるか、あるいは液晶配向膜の緻密性を増加させることができる添加剤がさらに含まれ得る。このような添加剤としては各種溶媒、界面活性剤、シラン系化合物、誘電体または架橋性化合物などを例示することができる。

【0093】

前記段階2は、前記液晶配向剤組成物を基板に塗布して形成された塗膜を乾燥する段階である。

【0094】

前記塗膜を乾燥する段階は、塗膜の加熱、真空蒸着などの方法を用いることができ、50～150℃、または60～140℃で行われることが好ましい。

【0095】

前記段階3は、前記乾燥段階直後の塗膜に光を照射するかラビング処理して配向処理する段階である。

【0096】

本明細書において前記「乾燥段階直後の塗膜」は、乾燥段階以後に乾燥段階以上の温度で熱処理する段階を行わず直ちに光照射することを意味し、熱処理以外の他の段階は追加が可能である。

10

20

30

40

50

【0097】

より具体的には、従来のポリアミック酸またはポリアミック酸エステルを含む液晶配向剤を用いて液晶配向膜を製造する場合にはポリアミック酸のイミド化のために必須として高温の熱処理を行った後光を照射する段階を含むが、上述した一実施形態の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を製造する場合には前記熱処理段階を含まず、直ちに光を照射して配向処理した後、配向処理した塗膜を熱処理して硬化することによって配向膜を製造することができる。

【0098】

そして、前記配向処理する段階での光照射は、150nm～450nm波長の偏光した紫外線を照射することであり得る。このとき、露光の強さは液晶配向剤用重合体の種類によって異なり、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギー、好ましくは $30\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2\text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギーを照射することができる。

10

【0099】

前記紫外線としては、石英ガラス、ソーダライムガラス、ソーダライムフリーガラスなどの透明基板の表面に誘電異方性の物質がコートされた基板を用いた偏光装置、微細にアルミニウムまたは金属ワイヤが蒸着された偏光板、または石英ガラスの反射によるブルースター偏光装置などを通過または反射する方法で偏光処理した紫外線の中から選ばれた偏光紫外線を照射して配向処理をする。このとき、偏光した紫外線は、基板面に垂直に照射することもでき、特定の角に入射角を傾斜して照射することもできる。このような方法によって液晶分子の配向能力が塗膜に付与されることになる。

20

【0100】

また、前記配向処理する段階でのラビング処理は、ラビング布を用いる方法を使用することができる。より具体的に、前記ラビング処理は、金属ローラにラビング布の生地を貼り付けたラビングローラを回転させながら熱処理段階以後の塗膜の表面を一方向にラビングすることができる。

【0101】

前記段階4は、前記配向処理した塗膜を熱処理して硬化する段階である。

【0102】

前記配向処理した塗膜を熱処理して硬化する段階は、従来のポリアミック酸またはポリアミック酸エステルを含む液晶配向剤用重合体を用いて液晶配向膜を製造する方法においても光照射以後に実施する段階であり、液晶配向剤を基板に塗布して光を照射する以前に、または光を照射しながら液晶配向剤をイミド化させるために実施する熱処理段階とは区分される。

30

【0103】

このとき、前記熱処理はホットプレート、熱風循環炉、赤外線炉などの加熱手段によって実施され得、 $150 \sim 300$ 、または $180 \sim 250$ で行われることが好ましい。

【0104】

一方、前記塗膜を乾燥する段階（段階2）以後に必要なに応じて、前記乾燥段階直後の塗膜に乾燥段階以上の温度で熱処理する段階をさらに含み得る。前記熱処理はホットプレート、熱風循環炉、赤外線炉などの加熱手段によって実施され得、 $150 \sim 250$ で行われることが好ましい。この過程で液晶配向剤をイミド化させることができる。

40

【0105】

すなわち、前記液晶配向膜の製造方法は、上述した液晶配向剤を基板に塗布して塗膜を形成する段階（段階1）；前記塗膜を乾燥する段階（段階2）；前記乾燥段階直後の塗膜に乾燥段階以上の温度で熱処理する段階（段階3）；前記熱処理した塗膜に光を照射するかラビング処理して配向処理する段階（段階4）および前記配向処理した塗膜を熱処理して硬化する段階（段階5）を含み得る。

【0106】

液晶配向膜

50

また、本発明は、上述した液晶配向膜の製造方法により製造された液晶配向膜を提供する。具体的に、前記液晶配向膜は、前記一実施形態の液晶配向剤組成物の配向硬化物を含み得る。前記配向硬化物とは、前記一実施形態の液晶配向剤組成物の配向工程および硬化工程を経て得られる物質を意味する。

【0107】

前述したように、前記ポリイミドまたはその前駆体を含む重合体；および化学式1で表される繰り返し単位を含むポリオキサゾリン架橋剤を含む液晶配向剤組成物を用いると、優れた配向性、電気的特性を示すと同時に向上した膜強度と信頼性を有する液晶配向膜を製造することができる。

【0108】

前記液晶配向膜の厚さは大きく限定されるものではないが、例えば、 $0.01\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 範囲内で自由に調整可能である。前記液晶配向膜の厚さが特定数値だけ増加するか減少する場合、液晶配向膜で測定される物性も一定数値だけ変化し得る。

【0109】

具体的に、前記液晶配向膜は、下記数学式1で計算される膜強度が 1.0% 以下、 $0.01\% \sim 1.0\%$ 、 $0.01\% \sim 0.90\%$ 、または $0.10\% \sim 0.87\%$ であり得る。前記膜強度は例えば、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、または $0.05\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 厚さの液晶配向膜に対して測定された値であり得る。

[数1]

膜強度(%) = ラビング処理後の液晶配向膜のヘイズ(%) - ラビング処理前の液晶配向膜のヘイズ(%)。

【0110】

前記液晶配向膜に対するラビング処理は、配向膜表面を *sindo engineering* 社の *rubbing machine* を用いて 850rpm で回転させながらラビング処理する方法を用い、ヘイズ値はヘイズメーター (*hazemeter*) を用いて測定することができる。

【0111】

液晶表示素子

また、本発明は、上述した液晶配向膜を含む液晶表示素子を提供する。

【0112】

前記液晶配向膜は、公知の方法によって液晶セルに導入され得、前記液晶セルは、同様に公知の方法によって液晶表示素子に導入され得る。前記液晶配向膜は、前記他の実施形態の液晶配向剤組成物から製造され、優れた諸般物性と共に優れた安定性を実現することができる。具体的に、高温、低周波数で高い電圧保持率を有することができ、電気的特性に優れ、コントラスト比 (*contrast ratio*) の性能低下やイメージスティッキング (残像) 現象が減少し、膜強度も優れた液晶表示素子を提供することができる。

【0113】

具体的に、前記液晶表示素子は、 1V 、 1Hz 、 60 温度で *TOYO corporation* の 6254C 装備を用いて測定した電圧保持率が 85% 以上、 $85\% \sim 99\%$ 以上、または $90\% \sim 99\%$ であり得る。前記液晶配向表示素子の 1V 、 1Hz 、 60 温度で *TOYO corporation* の 6254C 装備を用いて測定した電圧保持率が 85% 未満に減少する場合、低電力で高品位の駆動特性を有する液晶表示素子の実現は難しい。

【0114】

また、前記液晶表示素子は、上板および下板に偏光板を互いに垂直になるように付着した後、 $7,000\text{cd}/\text{m}^2$ のバックライトの上に付着して肉眼で光漏れを観察するとき、互いに垂直に付着した上、下の偏光板によって光が通過せず不良なしに暗く観察され、優れた液晶配向特性を示すことができる。

【発明の効果】

【0115】

10

20

30

40

50

本発明によれば、優れた配向性、電気的特性を示すと同時に、向上した膜強度と信頼性を有する液晶配向膜を形成するための液晶配向剤組成物、それを用いた液晶配向膜の製造方法、およびそれを用いた液晶配向膜および液晶表示素子が提供されることができる。

【発明を実施するための形態】

【0116】

発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するだけであり、本発明の内容は下記の実施例によって限定されない。

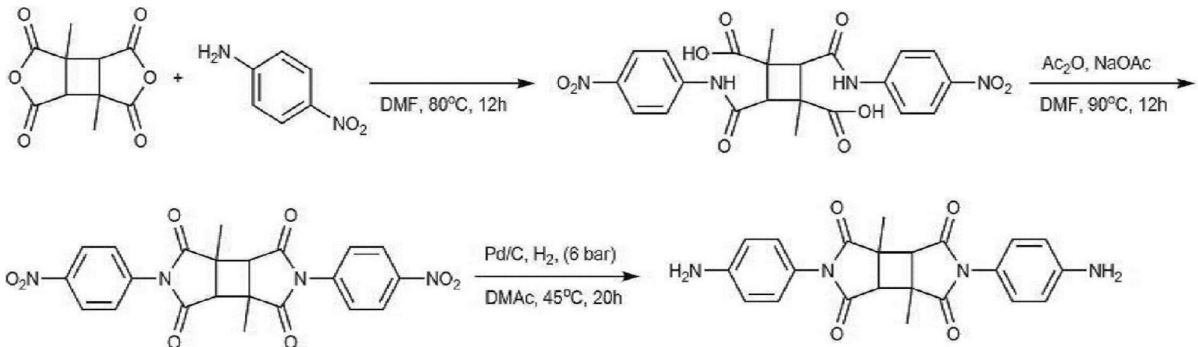
【0117】

製造例1：ジアミンの合成

製造例1-1) ジアミンDA-1の合成

ジアミンDA-1を下記反応式により合成した。

【化29】



10

20

【0118】

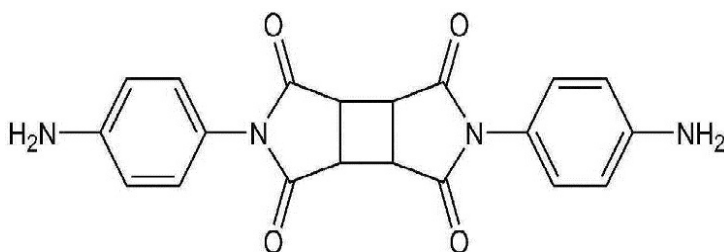
具体的に、1,3-ジメチルシクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物(1,3-dimethylcyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, DMCBDA)と4-ニトロアニリン(4-nitroaniline)をDMF(Dimethylformamide)に溶解させて混合物を製造した。次いで、前記混合物を約80で約12時間反応させてアミック酸を製造した。以後、前記アミック酸をDMFに溶解させて、酢酸無水物および酢酸ナトリウムを添加して混合物を製造した。次いで、前記混合物に含まれたアミック酸を約90で約4時間イミド化させた。このように得られたイミドをDMAc(Dimethylacetamide)に溶解させた後、Pd/Cを添加して混合物を製造した。これを45および6barの水素圧力下で20分間還元させてジアミンDA-1を製造した。

30

【0119】

製造例1-2) ジアミンDA-2の合成

【化30】



40

1,3-ジメチルシクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物の代わりにシクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物(cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, CBDA)を用いたことを除いては前記製造例1と同様の方法により前記構造を有するDA-2を製造した。

【0120】

製造例2：液晶配向剤用重合体の製造

50

製造例 2 - 1) 液晶配向剤用重合体 P - 1 の製造

(段階 1)

前記製造例 1 - 2 で製造した DA - 2 5.0 g (13.3 mmol) を無水 N - メチルピロリドン (anhydrous N - methyl pyrrolidone : NMP) 71.27 g に完全に溶かした。そして、ice bath 下で 1, 3 - ジメチル - シクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物 (DMCBDA) 2.92 g (13.03 mmol) を前記溶液に添加して 16 時間常温で攪拌した。

【0121】

(段階 2)

前記段階 1 で得られた溶液を過量の蒸留水に投入して沈殿物を生成させた。次いで、生成された沈殿物を濾過して蒸留水で 2 回洗浄して再びメタノールで 3 回洗浄した。このように得られた固体生成物を 40 の減圧オーブンで 24 時間乾燥して液晶配向剤用重合体 P - 1 6.9 g を収得した。

10

【0122】

GPC により前記 P - 1 の分子量を確認した結果、数平均分子量 (Mn) が 15500 g/mol であり、重量平均分子量 (Mw) が 31000 g/mol であった。そして、重合体 P - 1 のモノマー構造は、用いたモノマーの当量比によって定められるものであり、分子内イミド構造の比率が 50.5%、アミック酸構造の比率が 49.5% であった。

【0123】

製造例 2 - 2) 液晶配向剤用重合体 P - 2 の製造

前記製造例 1 - 1 で製造した DA - 1 5.0 g, p - フェニレンジアミン (p - phenylenediamine, PDA) 1.07 g を NMP 103.8 g に完全に溶かした。そして、ice bath 下でシクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 2.12 g と 4, 4' - オキシジフタル酸二無水物 (OPDA) 3.35 g を前記溶液に添加して 16 時間常温で攪拌した。次いで、前記製造例 2 - 1 の段階 2 と同様の方法により重合体 P - 2 を製造した。

20

【0124】

GPC により前記 P - 2 の分子量を確認した結果、数平均分子量 (Mn) が 18000 g/mol であり、重量平均分子量 (Mw) が 35000 g/mol であった。そして、重合体 P - 2 の分子内イミド構造の比率は 36.4%、アミック酸構造の比率は 63.6%

30

【0125】

製造例 2 - 3) 液晶配向剤用重合体 P - 3 の製造

前記製造例 1 - 2 で製造した DA - 2 6.0 g、4, 4' - オキシジアニリン (4, 4' - oxydianiline, ODA) 1.37 g を NMP 110.5 g に完全に溶かした。そして、ice bath 下で DMCBDA 3.47 g とピロメリット酸二無水物 (pyromellitic dianhydride, PMDA) 1.44 g を前記溶液に添加して 16 時間常温で攪拌した。次いで、前記製造例 2 - 1 の段階 2 と同様の方法により重合体 P - 3 を製造した。

【0126】

GPC により前記 P - 3 の分子量を確認した結果、数平均分子量 (Mn) が 14500 g/mol であり、重量平均分子量 (Mw) が 29000 g/mol であった。そして、重合体 P - 3 の分子内イミド構造の比率は 41.9%、アミック酸構造の比率は 58.1%

40

【0127】

製造例 2 - 4) 液晶配向剤用重合体 Q - 1 の製造

4, 4' - メチレンジアニリン (4, 4' - methylenedianiline) 5.00 g と 4, 4' - オキシジアニリン (4, 4' - oxydianiline) 5.05 g を NMP 221.4 g に完全に溶かした。そして、ice bath 下で 4, 4' - ビフタル酸無水物 (4, 4' - biphtalic anhydride) 14.55 g

50

を前記溶液に添加して16時間常温で攪拌した。次いで、前記製造例2-1の段階2と同様の方法により重合体Q-1を製造した。

【0128】

GPCにより前記Q-1の分子量を確認した結果、数平均分子量(Mn)が25000g/molであり、重量平均分子量(Mw)が40000g/molであった。

【0129】

実施例：液晶配向剤組成物の製造

実施例1

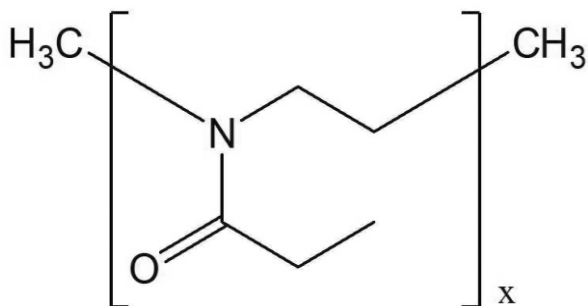
前記製造例2-1で製造したP-1 5重量部、前記製造例2-4で製造したQ-1 5重量部、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, TGMDA) 0.5重量部および下記化学式Aの高分子[PEOX、重量平均分子量：約50000g/mol] 1重量部をNMPとn-ブトキシエタノールの重量比が8:2である混合溶媒に完全に溶解させた。次いで、ポリ(テトラフルオレンエチレン)材質の気孔サイズが0.2μmであるフィルタで加圧濾過して液晶配向剤組成物を製造した。

10

【0130】

[化学式A]

【化31】



20

前記化学式Aにおいて、xは500~510(約505)である。

【0131】

実施例2

前記製造例2-1で製造したP-1の代わりに前記製造例2-2で製造したP-2を用いたことを除いては、前記実施例1と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

30

【0132】

実施例3

前記製造例2-1で製造したP-1の代わりに前記製造例2-3で製造したP-3を用いたことを除いては、前記実施例1と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

【0133】

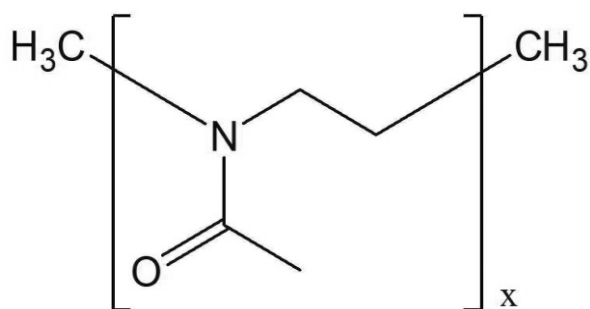
実施例4

前記化学式Aの高分子の代わりに化学式Bの高分子[数平均分子量：約10000g/mol]を用いたことを除いては、前記実施例1と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

40

[化学式B]

【化 3 2】



前記化学式 B において、 x は 110 ~ 120 (約 117) である。

10

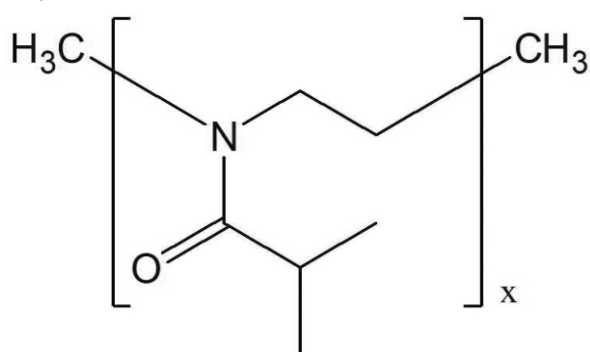
【0134】

実施例 5

前記化学式 A の高分子の代わりに化学式 C の高分子 [数平均分子量：約 10000 g/mol] を用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

[化学式 C]

【化 3 3】



前記化学式 C において、 x は 80 ~ 90 (約 88) である。

20

【0135】

比較例：液晶配向剤組成物の製造

比較例 1

前記化学式 A の高分子を用いないことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

30

【0136】

比較例 2

N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタンを用いないことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

【0137】

比較例 3

前記製造例 2 - 1 で製造した P - 1 の代わりに前記製造例 2 - 4 で製造した Q - 1 を用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

40

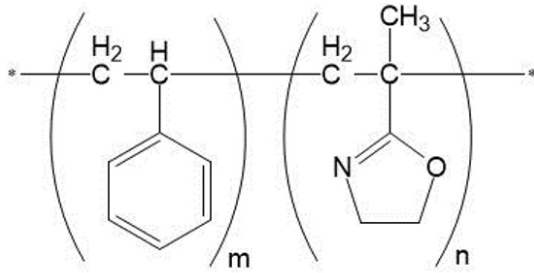
【0138】

比較例 4

前記化学式 A の高分子の代わりに化学式 D の構造を有するポリ(スチレン - co - 2 - イソプロペニル - オキサゾリン) (株式会社日本触媒製品：エポクロス RPS - 1005) を用いたことを除いては、前記実施例 1 と同様の方法により液晶配向剤組成物を製造した。

[化学式 D]

【化 3 4】



【 0 1 3 9 】

10

実験例 1

1) 液晶配向セルの製造

前記実施例および比較例で製造した液晶配向剤組成物を用いて液晶配向セルを製造した。

【 0 1 4 0 】

具体的に、 $2.5\text{ cm} \times 2.7\text{ cm}$ の大きさを有する四角形ガラス基板の上に厚さ 60 nm 、電極幅 $3\text{ }\mu\text{m}$ および電極間隔が $6\text{ }\mu\text{m}$ であるくし歯形状のIPS (in-plane switching) モード型ITO電極パターンが形成されている基板(下板)と電極パターンがないガラス基板(上板)にそれぞれスピコート方式を用いて実施例および比較例で製造した液晶配向剤組成物を塗布した。

20

【 0 1 4 1 】

次いで、液晶配向剤組成物が塗布された基板を約 70° のホットプレート上に置いて3分間乾燥して溶媒を蒸発させた。このように得られた塗膜を配向処理するために、上/下板それぞれの塗膜に線偏光子が付着された露光機を用いて 254 nm の紫外線を 1 J/cm^2 の露光量で照射した。

【 0 1 4 2 】

以後、前記塗膜を約 230° のオーブンで30分間焼成(硬化)して膜厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を得た。以後、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 大きさのボールスパーサーが含浸されたシール剤(sealing agent)を液晶注入口を除いた上板の縁に塗布した。そして、上板および下板に形成された配向膜が互いに対向して配向方向が互いに並ぶように整列させた後、上下板を合着してシール剤を硬化することによって空のセルを製造した。そして、前記空のセルに液晶を注入してIPSモードの液晶セルを製造した。

30

【 0 1 4 3 】

2) 電圧保持率(voltage holding ratio, VHR)の測定

前記製造した液晶配向セルの電気的特性である電圧保持率(voltage holding ratio, VHR)をTOYO corporationの6254C装置を用いて測定した。電圧保持率(VHR)は 1 Hz 、 60° 温度で測定した(VHR $60^\circ 1\text{ Hz}$ n-LC条件)。前記液晶配向セルの電圧保持率(VHR)に対する測定結果は、下記表1に示した。

【 0 1 4 4 】

40

3) 液晶配向特性の評価

前記製造した液晶配向セルの上板および下板に偏光板を互いに垂直になるように付着した。そして、偏光板が付着された液晶配向セルを明るさ $7,000\text{ cd/m}^2$ のバックライトの上に置いて肉眼で光漏れを観察した。このとき、液晶配向膜の配向特性に優れ、液晶をよく配列させると、互いに垂直に付着された上、下の偏光板によって光が通過せず不良なしに暗く観察される。

【 0 1 4 5 】

このような場合の配向特性を「良好」とし、液晶の流れ跡や輝点のような光漏れが観察されると「不良」と評価し、その結果を下記表1に示した。

【 0 1 4 6 】

50

4) 配向膜強度の評価

前記実施例および比較例で製造された液晶配向剤組成物から得られた配向膜に対し、前記配向膜表面をsindo engineering社のrubbing machineを用いて850rpmで回転させながらラビング処理した後ヘイズメーター(hazemeter)を用いてヘイズ値を測定し、下記数学式1のようにラビング処理前のヘイズ値との差を計算して膜強度を評価した。前記ヘイズ変化値が1未満であれば膜強度に優れるものである。

【数1】

膜強度(%) = ラビング処理後の液晶配向膜のヘイズ(%) - ラビング処理前の液晶配向膜のヘイズ(%)。

【0147】

実験例2

1) 液晶配向セルの製造

前記塗膜を約230のオーブンで30分間焼成(硬化)する前に、塗膜を130のホットプレート上に500秒間置いて低温熱処理する段階をさらに含むことを除いては、前記実験例1と同様に液晶セルを製造した。

【0148】

【表1】

実施例および比較例の実験例の測定結果

区分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合体	製造例2-1	製造例2-2	製造例2-3	製造例2-1	製造例2-1	製造例2-1	製造例2-1	製造例2-4	製造例2-1
	製造例2-4	製造例2-4	製造例2-4	製造例2-4	製造例2-4	製造例2-4	製造例2-4		製造例2-4
	エポキシ添加剤	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	-	TGMDA
ポリオキサゾリン架橋剤	化学式A	化学式A	化学式A	化学式B	化学式C	-	化学式A	化学式A	化学式D
VHR(%)	90以上	90以上	90以上	90以上	90以上	80	90以上	90以上	82
配向特性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
膜強度(%)	0.87	0.9	0.7	0.6	0.8	0.8	5	0.93	3

【0149】

前記表1に示すように、製造例2-1で合成された重合体、エポキシ添加剤、ポリオキサゾリン架橋剤が含有された実施例の液晶配向剤組成物は、90%以上の高い電圧保持率値を示した。これによって、前記実施例の液晶配向剤組成物から製造された配向セルは優れた電気的特性を実現すると同時に、ラビング処理前後のヘイズ値の変化が1未満で非常に低いため膜強度性能が改善された。

【0150】

反面、ポリオキサゾリン架橋剤が含まれていない比較例1の液晶配向剤組成物から得られた配向膜は電圧保持率が80%で、前記実施例に比べて減少したことを確認した。

【0151】

また、エポキシ添加剤が含まれていない比較例2の液晶配向剤組成物から得られた配向膜はラビング処理前後のヘイズ値変化値が5で大きく増加し、膜強度が実施例に比べて顕著に不良であることを確認した。

【0152】

また、製造例 2 - 1 で合成された重合体が含まれていない比較例 3 の液晶配向剤組成物から得られた配向膜は、配向特性において実施例に比べて顕著に不良であることを確認した。

【 0 1 5 3 】

また、化学式 A で表される本願発明のポリオキサゾリン架橋剤と相異なる構造を有する化学式 D で表されるポリオキサゾリン架橋剤を含有した比較例 4 の液晶配向剤組成物から得られた配向膜は、配向特性において実施例に比べて顕著に不良であるだけでなく電圧保持率が 82% で、前記実施例に比べて電気的特性が減少したことを確認した。また、ラビング処理前後のヘイズ値変化値が 3% で大きく増加し、膜強度が実施例に比べて顕著に不良であることを確認した。

フロントページの続き

(72)発明者 ユン、ジュン ヨン

大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウンポ-グ, ヨイ-デロ 128 エルジー・ケム・リミ
テッド内

(72)発明者 ユン、ヒョン ソク

大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウンポ-グ, ヨイ-デロ 128 エルジー・ケム・リミ
テッド内

審査官 廣田 かおり

(56)参考文献 特開2012-042694(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1337

C08G 73/00

CAplus/REGISTRY(STN)