



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월09일
(11) 등록번호 10-2324573
(24) 등록일자 2021년11월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO8L 33/04 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
CO8L 33/04 (2013.01)
G02F 1/1337 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7001479
- (22) 출원일자(국제) 2015년06월23일
심사청구일자 2020년05월20일
- (85) 번역문제출일자 2017년01월17일
- (65) 공개번호 10-2017-0023971
- (43) 공개일자 2017년03월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/067965
- (87) 국제공개번호 WO 2015/199052
국제공개일자 2015년12월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-129473 2014년06월24일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2009512903 A*
W02007108154 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시카가이사
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1코
- (72) 발명자
네기 다카유키
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 자이료가가쿠켄큐쇼
나이
가와노 유타
일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 자이료가가쿠켄큐쇼
나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

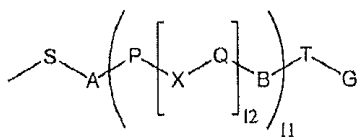
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 나수연

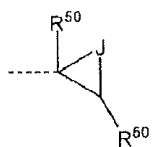
(54) 발명의 명칭 중합체 조성물 및 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막

(57) 요약

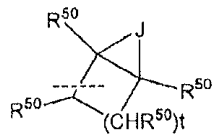
본 발명은, [I] (A) 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자로서, 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 가지며, 질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기에서 선택되는 기를 갖는 측사슬 (a) 를 추가로 갖는 측사슬형 고분자, 및 (B) 유기 용매를 함유하는 중합체 조성물, 그리고, 당해 조성물을 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 상에 도포하여 도포막을 형성하는 공정, 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 및 얻어진 도포막을 가열하는 공정을 갖는, 액정 배향막을 갖는 기관의 제조 방법을 제공한다. 그 중합체 조성물 및 횡전계 구동형 액정 표시 소자에 의해, 고효율로 배향 제어능이 부여되고, 노광 특성이 우수한 액정 배향막이 제공된다.



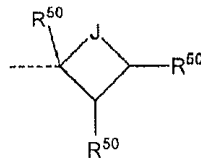
(0)



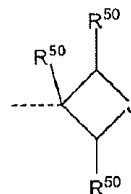
(G-1)



(G-2)



(G-3)



(G-4)

(72) 발명자

미나미 사토시

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488번지 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 자이료가가쿠켄큐쇼
나이

사쿠마 다이스케

일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488번지 6 닛산
가가쿠 고교 가부시키 가이사 자이료가가쿠켄큐쇼
나이

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하고, 주사슬이 (메트)아크릴레이트 유래인 감광성의 측사슬을 갖는 고분자로서, 하기 식 (0)

(식 중, A, B 는 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타낸다 ;

S 는, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;

T 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;

X 는, 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타내고, X 의 수가 2 가 될 때는, X 끼리는 동일해도 되고 상이해도 된다 ;

P 및 Q 는, 각각 독립적으로, 2 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다 ; 단, X 가 -CH=CH-CO-O- 또는 -O-CO-CH=CH- 인 경우, -CH=CH- 가 결합하는 측의 P 또는 Q 는 방향 고리이다 ;

l1 은 0 또는 1 이다 ;

l2 는 0 ~ 2 의 정수이다 ;

l1 과 l2 가 모두 0 이고 T 가 단결합일 때는, A 도 단결합을 나타낸다 ;

l1 이 1 이고 T 가 단결합일 때는, B 도 단결합을 나타낸다 ;

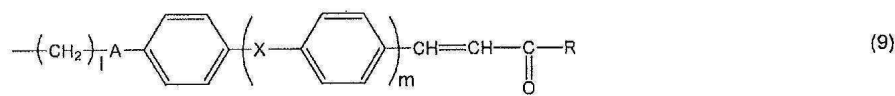
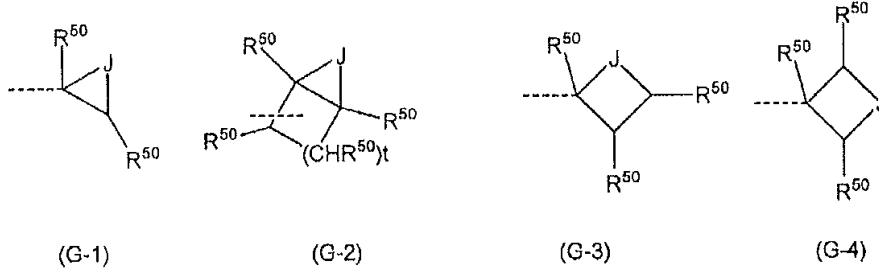
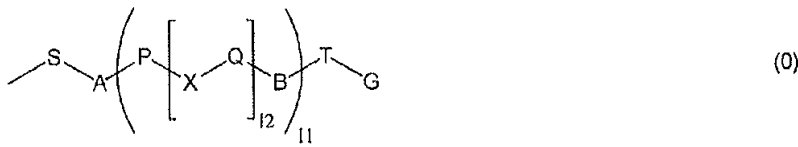
G 는, 하기 식 (G-1), (G-2), (G-3) 및 (G-4)

(식 중, 파선은 결합손을 나타내고, R⁵⁰ 은 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 페닐기에서 선택되는 기를 나타내고, R⁵⁰ 이 복수 있는 경우에는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, t 는 1 ~ 7 의 정수이며, J 는 0, S, NH 또는 NR⁵¹ 을 나타내고, R⁵¹ 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 및 페닐기에서 선택되는 기를 나타낸다) 에서 선택되는 기이다)

로 나타내는 측사슬, 질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기에서 선택되는 기를 갖는 측사슬 (a), 및 하기 식 (9) (식 중, A 및 X 는 상기와 동일한 정의를 갖고, R 은 하이드록시기를 나타내고, l 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m 은 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다) 로 나타내는 감광성 측사슬을 갖는 고분자, 및

(B) 유기 용매

를 함유하는 중합체 조성물.



청구항 2

제 1 항에 있어서,

(A) 성분이, 광 가교, 광 이성화, 또는 광 프리스 전이를 일으키는 감광성 측사슬을 갖는 중합체 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

(A) 성분이, 하기 식 (21) ~ (31) (식 중, A 및 B 는 상기와 동일한 정의를 갖는다 ;

Y_3 은, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 및 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;

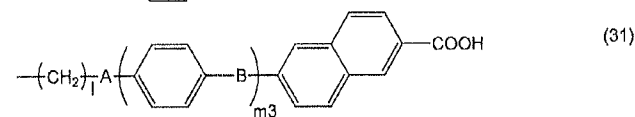
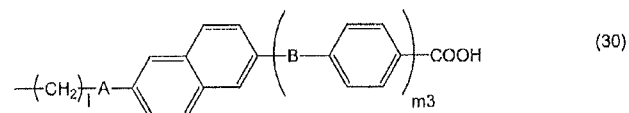
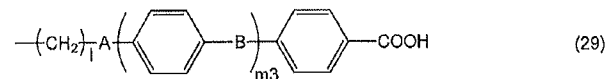
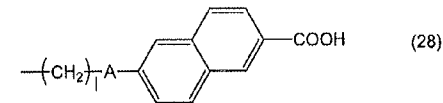
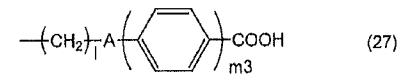
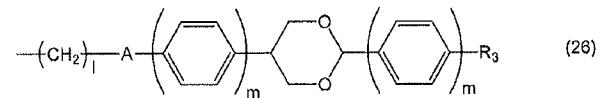
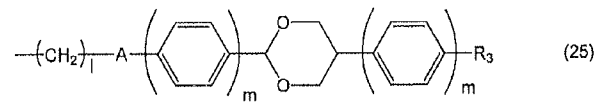
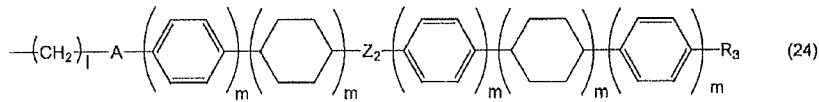
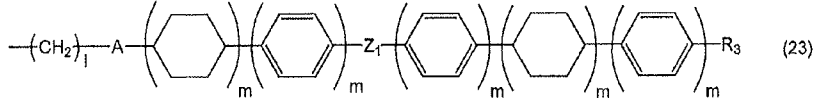
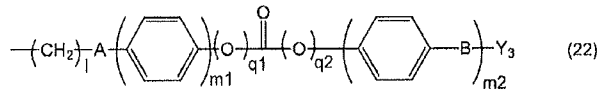
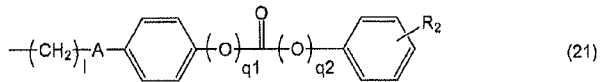
R_3 은, 수소 원자, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$, 할로젠기, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알콕시기를 나타낸다 ;

q_1 과 q_2 는, 일방이 1 이고 타방이 0 이다 ;

l 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m 은 0 내지 2 의 정수를 나타내고, 단, 식 (23) ~ (24) 에 있어서, 모든 m 의 합계는 2 이상이며, 식 (25) ~ (26) 에 있어서, 모든 m 의 합계는 1 이상이며, m_1 , m_2 및 m_3 은, 각각 독립적으로 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다 ;

R_2 는, 수소 원자, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, 할로젠기, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 알킬기 또는 알킬옥시기를 나타낸다 ;

Z_1 및 Z_2 는 단결합, $-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$ 또는 $-\text{CF}_2-$ 를 나타낸다) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1 종의 액정성 측사슬을 추가로 갖는 중합체 조성물.



청구항 4

제 1 항에 있어서,

또한 (D) 성분으로서 알콕시실릴기와, 1 위치 및 3 위치가 모두 치환된 우레아 구조를 갖는 화합물을 추가로 함유하는 중합체 조성물.

청구항 5

[I] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을, 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 상에 도포하여 도포막을 형성하는 공정 ;

[II] [I] 에서 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 ; 및

[III] [II] 에서 얻어진 도포막을 가열하는 공정 ;

을 가짐으로써 배향 제어능이 부여된 횡전계 구동용 액정 표시 소자용 액정 배향막을 얻는, 상기 액정 배향막을

갖는 기관의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 기재된 방법에 의해 제조된 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막을 갖는 기관.

청구항 7

제 6 항에 기재된 기관을 갖는 횡전계 구동형 액정 표시 소자.

청구항 8

[I] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을, 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 제 1 기관 상에 도포하여 도포막을 형성하는 공정 ;

[II] [I] 에서 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 ; 및

[III] [II] 에서 얻어진 도포막을 가열하는 공정 ;

을 가짐으로써 배향 제어능이 부여된 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막을 얻는, 상기 액정 배향막을 갖는 제 1 기관을 준비하는 공정 ;

[I'] 제 2 기관 상에, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물을, 도포하여 도포막을 형성하는 공정 ;

[II'] [I'] 에서 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 ;

및

[III'] [II'] 에서 얻어진 도포막을 가열하는 공정 ;

을 가짐으로써 배향 제어능이 부여된 액정 배향막을 얻는, 상기 액정 배향막을 갖는 제 2 기관을 얻는 공정 ; 및

[IV] 액정을 개재하여 상기 제 1 및 제 2 기관의 액정 배향막이 상대하도록, 상기 제 1 및 제 2 기관을 대향 배치하여 액정 표시 소자를 얻는 공정 ;

을 가짐으로써, 횡전계 구동형 액정 표시 소자를 얻는, 그 액정 표시 소자의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 기재된 방법에 의해 제조된 횡전계 구동형 액정 표시 소자.

청구항 10

소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하고, 주사슬이 (메트)아크릴레이트 유래인 감광성의 측사슬을 갖는 고분자로서, 하기 식 (0)

(식 중, A, B 는 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타낸다 ;

S 는, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;

T 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;

X 는, 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타내고, X 의 수가 2 가 될 때는, X 끼리는 동일해도 되고 상이해도 된다 ;

P 및 Q 는, 각각 독립적으로, 2 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다 ; 단, X 가 -CH=CH-CO-O- 또는 -O-CO-CH=CH- 인 경우, -CH=CH- 가 결합하는 측의 P 또는 Q 는 방향 고리이다 ;

l1 은 0 또는 1 이다 ;

12 는 0 ~ 2 의 정수이다 ;

11 과 12 가 모두 0 이고 T 가 단결합일 때는, A 도 단결합을 나타낸다 ;

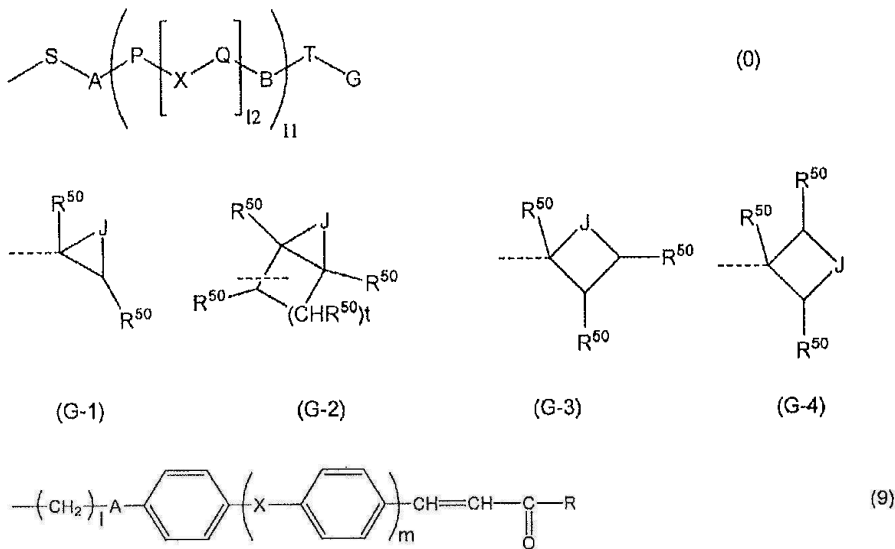
11 이 1 이고 T 가 단결합일 때는, B 도 단결합을 나타낸다 ;

G 는, 하기 식 (G-1), (G-2), (G-3) 및 (G-4) (식 중, 파선은 결합손을 나타내고, R⁵⁰ 은 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 페닐기에서 선택되는 기를 나타내고, R⁵⁰ 이 복수 있는 경우에는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, t 는 1 ~ 7 의 정수이며, J 는 O, S, NH 또는 NR⁵¹ 을 나타내고, R⁵¹ 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 및 페닐기에서 선택되는 기를 나타낸다) 에서 선택되는 기이다)

로 나타내는 측사슬,

질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기에서 선택되는 기를 갖는 측사슬 (a), 및

하기 식 (9) (식 중, A 및 X 는 상기와 동일한 정의를 갖고, R 은 하이드록시기를 나타내고, l 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m 은 0 ~ 2 의 정수를 나타낸다) 로 나타내는 감광성 측사슬을 갖는 고분자.



청구항 11

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 신규 중합체 조성물과 그것을 사용하는 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막, 및 당해 배향막을 갖는 기관의 제조 방법에 관한 것이다. 나아가서는, 노광 특성이 우수한 액정 표시 소자를 제조하기 위한 신규 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 소자는 경량, 박형 또한 저소비 전력의 표시 디바이스로서 알려져, 최근에는 대형의 텔레비전 용도로 사용되는 등, 눈부신 발전을 이루고 있다. 액정 표시 소자는, 예를 들어, 전극을 구비한 투명한 1 쌍의 기관에 의해 액정층을 협지하여 구성된다. 그리고, 액정 표시 소자에서는, 액정이 기관간에서 원하는 배향상태가 되도록 유기 재료로 이루어지는 유기막이 액정 배향막으로서 사용되고 있다.

[0003] 즉, 액정 배향막은 액정 표시 소자의 구성 부재로서, 액정을 협지하는 기관의 액정과 접하는 면에 형성되고, 그 기관간에서 액정을 일정한 방향으로 배향시킨다는 역할을 담당하고 있다. 그리고, 액정 배향막에는, 액정을, 예를 들어, 기관에 대해 평행한 방향 등, 일정한 방향으로 배향시킨다는 역할에 더하여, 액정의 프레틸

트각을 제어한다는 역할이 요구되는 경우가 있다. 이러한 액정 배향막에 있어서의, 액정의 배향을 제어하는 능력 (이하, 배향 제어능이라고 한다.) 은 액정 배향막을 구성하는 유기막에 대해 배향 처리를 실시하는 것에 의해 부여된다.

- [0004] 배향 제어능을 부여하기 위한 액정 배향막의 배향 처리 방법으로서, 종래부터 러빙법이 알려져 있다. 러빙법이란, 기판 상의 폴리비닐알코올이나 폴리아미드나 폴리이미드 등의 유기막에 대해, 그 표면을 먼, 나일론, 폴리에스테르 등의 천으로 일정 방향으로 문지르고 (러빙하고), 문지른 방향 (러빙 방향) 으로 액정을 배향시키는 방법이다. 이 러빙법은 간편하게 비교적 안정적인 액정의 배향 상태를 실현할 수 있기 때문에, 종래의 액정 표시 소자의 제조 프로세스에 있어서 이용되어 왔다. 그리고, 액정 배향막에 사용되는 유기막으로서, 내열성 등의 신뢰성이나 전기적 특성이 우수한 폴리이미드계의 유기막이 주로 선택되어 왔다.
- [0005] 그러나, 폴리이미드 등으로 이루어지는 액정 배향막의 표면을 문지르는 러빙법은 발진이나 정전기의 발생이 문제가 되는 경우가 있었다. 또, 최근의 액정 표시 소자의 고경밀화나, 대응하는 기판 상의 전극이나 액정 구동용의 스위칭 능동 소자에 의한 요철 때문에, 액정 배향막의 표면을 천으로 균일하게 문지를 수 없어, 균일한 액정의 배향을 실현할 수 없는 경우가 있었다.
- [0006] 그래서, 러빙을 실시하지 않는 액정 배향막의 다른 배향 처리 방법으로서, 광 배향법이 활발히 검토되고 있다.
- [0007] 광 배향법에는 여러 가지 방법이 있지만, 직선 편광 또는 콜리메이트한 광에 의해 액정 배향막을 구성하는 유기막 내에 이방성을 형성하고, 그 이방성에 따라 액정을 배향시킨다.
- [0008] 주된 광 배향법으로서, 분해형의 광 배향법이 알려져 있다. 예를 들어, 폴리이미드막에 편광 자외선을 조사하고, 분자 구조의 자외선 흡수의 편광 방향 의존성을 이용하여 이방적인 분해를 발생시킨다. 그리고, 분해되지 않고 남겨진 폴리이미드에 의해 액정을 배향시키도록 한다 (예를 들어, 특허문헌 1 을 참조할 것.).
- [0009] 또, 광 가교형이나 광 이성화형의 광 배향법도 알려져 있다. 예를 들어, 폴리비닐신나메이트를 사용하여, 편광 자외선을 조사하고, 편광과 평행한 2 개의 측사슬의 이중 결합 부분에서 2 량화 반응 (가교 반응) 을 발생시킨다. 그리고, 편광 방향과 직교한 방향으로 액정을 배향시킨다 (예를 들어, 비특허문헌 1 을 참조할 것.). 또, 아조벤젠을 측사슬에 갖는 측사슬형 고분자를 사용한 경우, 편광 자외선을 조사하여, 편광과 평행한 측사슬의 아조벤젠부에서 이성화 반응을 일으켜, 편광 방향과 직교한 방향으로 액정을 배향시킨다 (예를 들어, 비특허문헌 2 를 참조할 것.).
- [0010] 이상의 예와 같이, 광 배향법에 의한 액정 배향막의 배향 처리 방법에서는, 러빙을 불필요로 하여, 발진이나 정전기의 발생의 우려가 없다. 그리고, 표면에 요철이 있는 액정 표시 소자의 기판에 대해서도 배향 처리를 실시할 수 있어, 공업적인 생산 프로세스에 바람직한 액정 배향막의 배향 처리의 방법이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본특허공보 제3893659호

비특허문헌

- [0012] (비특허문헌 0001) M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992).
- (비특허문헌 0002) K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000).

발명의 내용

해결하려는 과제

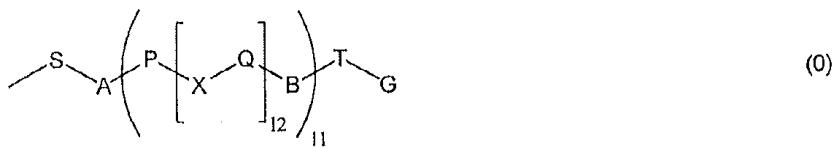
- [0013] 이상과 같이, 광 배향법은 액정 표시 소자의 배향 처리 방법으로서 종래부터 공업적으로 이용되어 온 러빙법과 비교해서 러빙 공정 그 자체를 불필요로 하고, 그 때문에 큰 이점을 구비한다. 그리고, 러빙에 의해 배향 제어능이 거의 일정해지는 러빙법에 비해, 광 배향법에서는, 편광된 광의 조사량을 변화시켜 배향 제어능을 제

어할 수 있다. 그러나, 광 배향법에서는, 러빙법에 의한 경우와 동일한 정도의 배향 제어능을 실현하고자 하는 경우, 대량의 편광된 광의 조사량이 필요하게 되거나, 안정적인 액정의 배향을 실현할 수 없는 경우가 있다.

- [0014] 예를 들어, 상기한 특허문헌 1 에 기재된 분해형의 광 배향법에서는, 폴리이미드막에 출력 500 W 의 고압 수은 등으로부터의 자외광을 60 분간 조사할 필요가 있는 등, 장시간 또한 대량의 자외선 조사가 필요하게 된다. 또, 2 량화형이나 광 이성화형의 광 배향법의 경우에 있어서도, 수 J (줄) ~ 수십 J 정도의 많은 양의 자외선 조사가 필요하게 되는 경우가 있다. 또한, 광 가교형이나 광 이성화형의 광 배향법의 경우, 액정 배향의 열 안정성이나 광 안정성이 열등하기 때문에, 액정 표시 소자로 한 경우에, 배향 불량이나 표시 노광이 발생한다는 문제가 있었다. 특히 횡전계 구동형의 액정 표시 소자에서는 액정 분자를 면내에서 스위칭하기 때문에, 액정 구동 후의 액정의 배향 어긋남이 발생하기 쉽고, AC 구동에서 기인하는 표시 노광이 큰 과제로 되고 있다.
- [0015] 따라서, 광 배향법에서는, 배향 처리의 고효율화나 안정적인 액정 배향의 실현이 요구되고 있고, 액정 배향막에 대한 높은 배향 제어능의 부여를 고효율로 실시할 수 있는 액정 배향막이나 액정 배향제가 요구되고 있다.
- [0016] 본 발명은 고효율로 배향 제어능이 부여되고, 노광 특성이 우수한, 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막을 갖는 기관 및 그 기관을 갖는 횡전계 구동형 액정 표시 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0017] 또, 본 발명의 목적은, 상기 목적에 더하여, 향상된 전압 유지율을 갖는 횡전계 구동형 액정 소자 및 그 소자를 위한 액정 배향막을 제공하는 것에 있다.

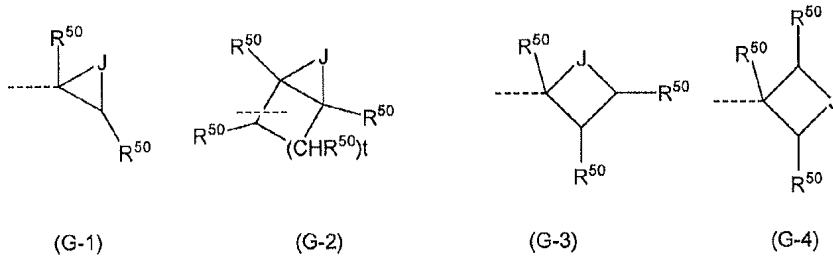
과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명자들은, 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토를 실시한 결과, 이하의 발명을 알아냈다.
- [0019] <1> [I] (A) 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자로서, 하기 식 (0)
- [0020] [화학식 1]



- [0021]
- [0022] 식 중, A, B 는 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타낸다 ;
- [0023] S 는, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;
- [0024] T 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;
- [0025] X 는, 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타내고, X 의 수가 2 가 될 때는, X 끼리는 동일해도 되고 상이해도 된다 ;
- [0026] P 및 Q 는, 각각 독립적으로, 2 가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다 ; 단, X 가 -CH=CH-CO-O-, -O-CO-CH=CH- 인 경우, -CH=CH- 가 결합하는 측의 P 또는 Q 는 방향 고리이다 ;
- [0027] 11 은 0 또는 1 이다 ;
- [0028] 12 는 0 ~ 2 의 정수이다 ;
- [0029] 11 과 12 가 모두 0 일 때는, T 가 단결합일 때는 A 도 단결합을 나타낸다 ;
- [0030] 11 이 1 일 때는, T 가 단결합일 때는 B 도 단결합을 나타낸다 ;
- [0031] G 는, 하기 식 (G-1), (G-2), (G-3) 및 (G-4)

[0032] [화학식 2]



[0033]

[0034] (식 중, 파선은 결합손을 나타내고, R⁵⁰ 은 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 페닐기에서 선택되는 기를 나타내고, R⁵⁰ 이 복수 있는 경우에는 서로 동일해도 되고 상이해도 되고, t 는 1 ~ 7 의 정수이며, J 는 O, S, NH 또는 NR⁵¹ 을 나타내고, R⁵¹ 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 및 페닐기에서 선택되는 기를 나타낸다) 에서 선택되는 기이다 ;

[0035] 로 나타내는 측사슬을 가지며, 질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기에서 선택되는 기를 갖는 측사슬 (a) 를 추가로 갖는 측사슬형 고분자, 및

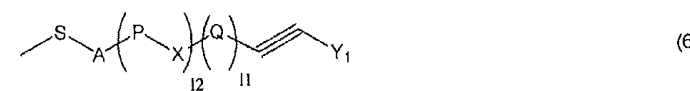
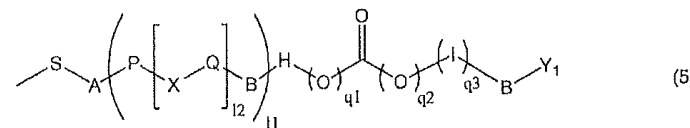
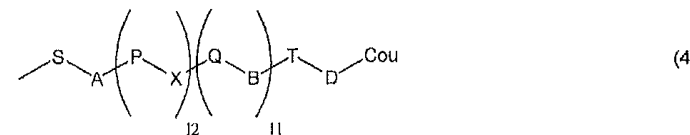
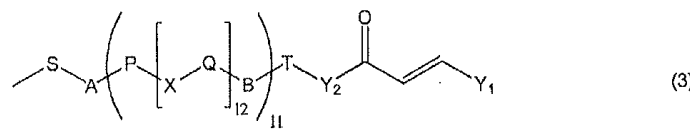
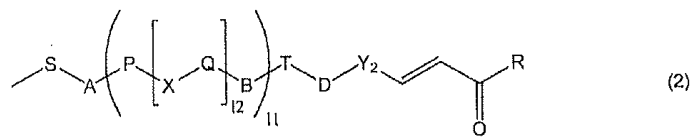
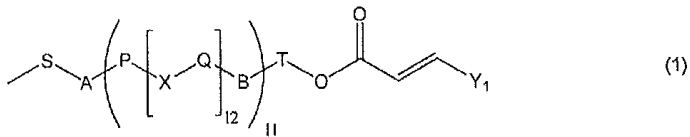
[0036] (B) 유기 용매

[0037] 를 함유하는 중합체 조성물.

[0038] <2> 상기 <1> 에 있어서, (A) 성분이, 광 가교, 광 이성화, 또는 광 프리스 전이를 일으키는 감광성 측사슬을 갖는 것이 좋다.

[0039] <3> 상기 <1> 에 있어서, (A) 성분이, 하기 식 (1) ~ (6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1 종의 감광성 측사슬을 갖는 것이 좋다.

[0040] [화학식 3]



[0041]

[0042] 식 중, A, B, D 는 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-, -CH=CH-CO-O-, 또

는 -O-CO-CH=CH- 를 나타낸다 ;

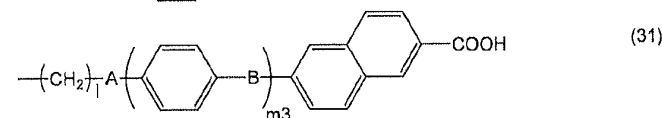
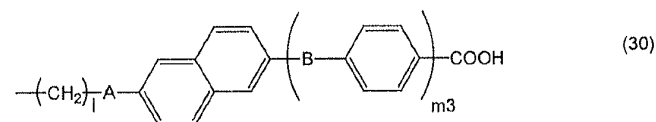
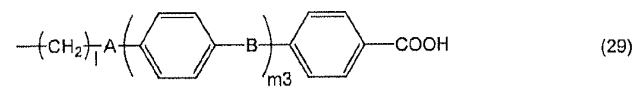
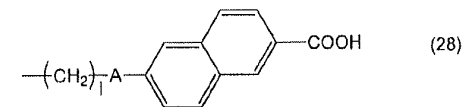
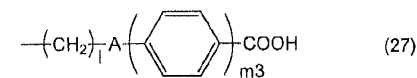
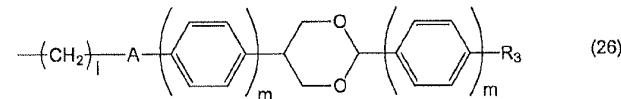
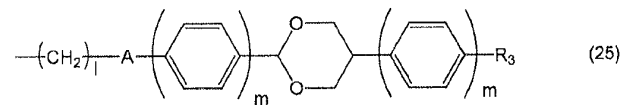
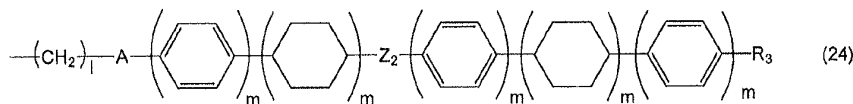
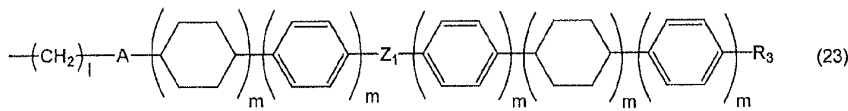
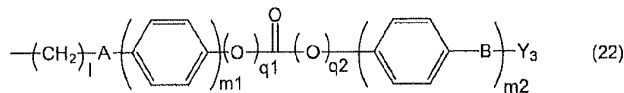
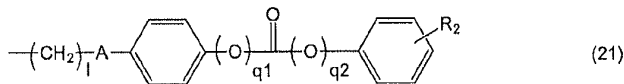
- [0043] S 는, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;
- [0044] T 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;
- [0045] Y₁ 은, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리 및 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소에서 선택되는 고리를 나타내거나, 그들의 치환기에서 선택되는 동일 또는 상이한 2 ~ 6 의 고리가 결합기 B 를 개재하여 결합하여 이루어지는 기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -COOR₀ (식 중, R₀ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다), -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;
- [0046] Y₂ 는, 2 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;
- [0047] R 은, 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타내거나, 또는 Y₁ 과 동일한 정의를 나타낸다 ;
- [0048] X 는, 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타내고, X 의 수가 2 가 될 때는, X 끼리는 동일해도 되고 상이해도 된다 ;
- [0049] Cou 는, 쿠마린-6-일기 또는 쿠마린-7-일기를 나타내고, 그것들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;
- [0050] q₁ 과 q₂ 는, 일방이 1 이고 타방이 0 이다 ;
- [0051] q₃ 은 0 또는 1 이다 ;
- [0052] P 및 Q 는, 각각 독립적으로, 2 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다 ; 단, X 가 -CH=CH-CO-O-, -O-CO-CH=CH- 인 경우, -CH=CH- 가 결합하는 축의 P 또는 Q 는 방향 고리이다 ;
- [0053] l₁ 은 0 또는 1 이다 ;
- [0054] l₂ 는 0 ~ 2 의 정수이다 ;
- [0055] l₁ 과 l₂ 가 모두 0 일 때는, T 가 단결합일 때는 A 도 단결합을 나타낸다 ;
- [0056] l₁ 이 1 일 때는, T 가 단결합일 때는 B 도 단결합을 나타낸다 ;
- [0057] H 및 I 는, 각각 독립적으로, 2 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 및 그들의 조합에서 선택되는 기이다.
- [0058] <4> 상기 <1> ~ <3> 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분이, 하기 식 (21) ~ (31) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1 종의 액정성 측사슬을 갖는 것이 좋다.
- [0059] 식 중, A, B, q₁ 및 q₂ 는 상기와 동일한 정의를 갖는다 ;
- [0060] Y₃ 은, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 및 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, 그것들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -NO₂, -CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;
- [0061] R₃ 은, 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알콕시기를 나타낸다 ;

[0062] 1 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m 은 0 내지 2 의 정수를 나타내고, 단, 식 (23) ~ (24) 에 있어서, 모든 m 의 합계는 2 이상이며, 식 (25) ~ (26) 에 있어서, 모든 m 의 합계는 1 이상이며, m1, m2 및 m3 은, 각각 독립적으로 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다 ;

[0063] R₂ 는, 수소 원자, -NO₂, -CN, 할로젠기, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 및 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 알킬기, 또는 알킬옥시기를 나타낸다 ;

[0064] Z₁, Z₂ 는 단결합, -CO-, -CH₂O-, -CH=N-, -CF₂- 를 나타낸다.

[0065] [화학식 4]



[0066] <5> 상기 <1> ~ <4> 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 또한 (D) 성분으로서 알콕시실릴기와, 1 위치 및 3 위치가 모두 치환된 우레아 구조를 갖는 화합물을 추가로 함유하는 것이 좋다.

[0068] <6> 상기 <1> ~ <5> 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물을, 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 상

에 도포하여 도포막을 형성하는 공정 ;

- [0069] [II] [I] 에서 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 ; 및
- [0070] [III] [II] 에서 얻어진 도포막을 가열하는 공정 ;
- [0071] 을 가짐으로써 배향 제어능이 부여된 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막을 얻는, 상기 액정 배향막을 갖는 기관의 제조 방법.
- [0072] <7> 상기 <6> 에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막을 갖는 기관.
- [0073] <8> 상기 <7> 의 기관을 갖는 횡전계 구동형 액정 표시 소자.
- [0074] <9> 상기 <7> 의 기관 (제 1 기관) 을 준비하는 공정 ;
- [0075] [I'] 제 2 기관 상에, 상기 <1> ~ <5> 중 어느 한 항에 기재된 중합체 조성물을, 도포하여 도포막을 형성하는 공정 ;
- [0076] [II'] [I'] 에서 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 ;
- [0077] 및
- [0078] [III'] [II'] 에서 얻어진 도포막을 가열하는 공정 ;
- [0079] 을 가짐으로써 배향 제어능이 부여된 액정 배향막을 얻는, 그 액정 배향막을 갖는 제 2 기관을 얻는 공정 ; 및
- [0080] [IV] 액정을 개재하여 제 1 및 제 2 기관의 액정 배향막이 상대하도록, 제 1 및 제 2 기관을 대향 배치하여 액정 표시 소자를 얻는 공정 ;
- [0081] 을 가짐으로써, 횡전계 구동형 액정 표시 소자를 얻는, 그 액정 표시 소자의 제조 방법.
- [0082] <10> 상기 <9> 에 의해 제조된 횡전계 구동형 액정 표시 소자.
- [0083] <11> 상기 <1> 에 기재된 측사슬형 고분자.

발명의 효과

- [0084] 본 발명에 의해, 고효율로 배향 제어능이 부여되고, 노광 특성이 우수한, 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막을 갖는 기관 및 그 기관을 갖는 횡전계 구동형 액정 표시 소자를 제공할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 방법에 의해 제조된 횡전계 구동형 액정 표시 소자는, 고효율로 배향 제어능이 부여되어 있기 때문에 장시간 연속 구동해도 표시 특성이 저해되는 경우가 없다.
- [0086] 또, 본 발명에 의해, 상기 효과에 더하여, 액정 배향막 계면에 있어서 액정 중의 이온성 불순물을 흡착하고, 향상된 전압 유지율을 갖는 횡전계 구동형 액정 소자 및 그 소자를 위한 액정 배향막을 제공할 수 있다.

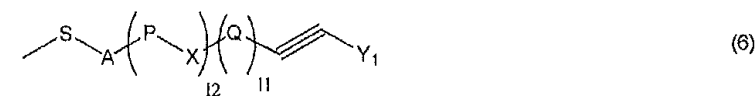
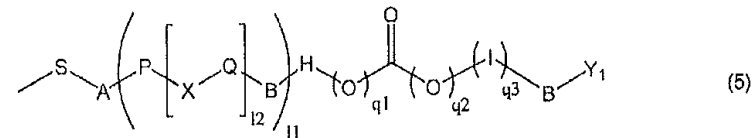
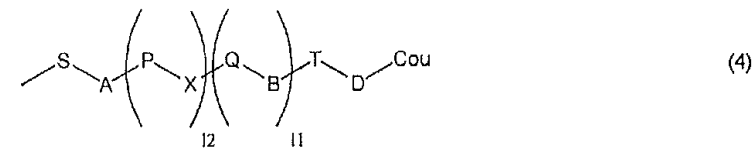
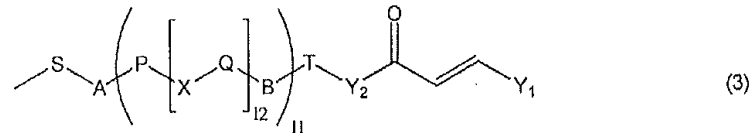
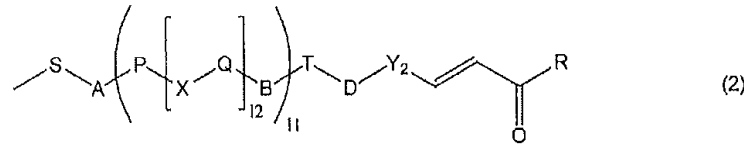
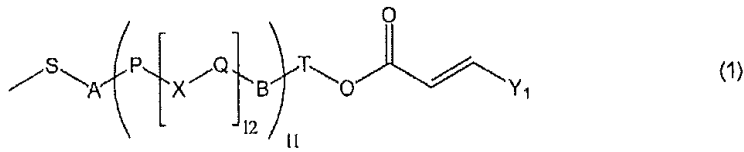
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0087] 본 발명자는 예의 연구를 실시한 결과, 이하의 지견을 얻어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0088] 본 발명의 제조 방법에 있어서 사용되는 중합체 조성물은 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자 (이하, 간단히 측사슬형 고분자라고도 부른다) 를 가지고 있고, 상기 중합체 조성물을 사용하여 얻어지는 도포막은 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자를 갖는 막이다. 이 도포막에는 러빙 처리를 실시하는 일 없이, 편광 조사에 의해 배향 처리를 실시한다. 그리고, 편광 조사 후, 그 측사슬형 고분자막을 가열하는 공정을 거쳐, 배향 제어능이 부여된 도포막 (이하, 액정 배향막이라고도 칭한다) 이 된다. 이 때, 편광 조사에 의해 발현된 약간의 이방성이 드라이빙 포스가 되어, 액정성의 측사슬형 고분자 자체가 자기 조직화에 의해 효율적으로 재배향된다. 그 결과, 액정 배향막으로서 고효율인 배향 처리가 실현되어, 높은 배향 제어능이 부여된 액정 배향막을 얻을 수 있다.
- [0089] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다.
- [0090] <액정 배향막을 갖는 기관의 제조 방법> 및 <액정 표시 소자의 제조 방법>

- [0091] 본 발명의 액정 배향막을 갖는 기관의 제조 방법은,
- [0092] [I] (A) 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자로서, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 추가로 갖는 측사슬형 고분자, 및
- [0093] (B) 유기 용매
- [0094] 를 함유하는 중합체 조성물을, 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 상에 도포하여 도포막을 형성하는 공정 ;
- [0095] [II] [I] 에서 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사하는 공정 ; 및
- [0096] [III] [II] 에서 얻어진 도포막을 가열하는 공정 ;
- [0097] 을 갖는다.
- [0098] 상기 공정에 의해, 배향 제어능이 부여된 횡전계 구동형 액정 표시 소자용 액정 배향막을 얻을 수 있고, 그 액정 배향막을 갖는 기관을 얻을 수 있다.
- [0099] 또, 상기 얻어진 기관 (제 1 기관) 외에, 제 2 기관을 준비함으로써, 횡전계 구동형 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.
- [0100] 제 2 기관은, 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 대신에, 횡전계 구동용의 도전막을 가지지 않은 기관을 사용하는 것 이외에, 상기 공정 [I] ~ [III] (횡전계 구동용의 도전막을 가지지 않은 기관을 사용하기 때문에, 편의 상, 본원에 있어서, 공정 [I'] ~ [III'] 로 약기하는 경우가 있다) 을 사용함으로써, 배향 제어능이 부여된 액정 배향막을 갖는 제 2 기관을 얻을 수 있다.
- [0101] 횡전계 구동형 액정 표시 소자의 제조 방법은,
- [0102] [IV] 상기에서 얻어진 제 1 및 제 2 기관을, 액정을 개재하여 제 1 및 제 2 기관의 액정 배향막이 상대하도록, 대향 배치하여 액정 표시 소자를 얻는 공정 ;
- [0103] 을 갖는다. 이로써 횡전계 구동형 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.
- [0104] 이하, 본 발명의 제조 방법이 갖는 [I] ~ [III] , 및 [IV] 의 각 공정에 대해 설명한다.
- [0105] <공정 [I] >
- [0106] 공정 [I] 에서는, 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 상에, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자로서, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 추가로 갖는 측사슬형 고분자, 유기 용매 및, 원하는 바에 따라, 분자 내에 1 급 아미노기를 1 개와 질소 함유 방향족 복소 고리를 가지며, 또한 상기 1 급 아미노기가 지방족 탄화수소기 또는 비방향족 고리형 탄화수소기에 결합하고 있는 아민 화합물을 함유하고, 추가로, 원하는 바에 따라, (D) 성분으로서 알콕시실릴기와 1 위치 및 3 위치가 모두 치환된 우레아 구조를 갖는 화합물을 함유하는 중합체 조성물을 도포하여 도포막을 형성한다.
- [0107] <기관>
- [0108] 기관에 대해서는, 특별히 한정은 되지 않지만, 제조되는 액정 표시 소자가 투과형인 경우, 투명성이 높은 기관이 사용되는 것이 바람직하다. 그 경우, 특별히 한정은 되지 않고, 유리 기관, 또는 아크릴 기관이나 폴리 카보네이트 기관 등의 플라스틱 기관 등을 사용할 수 있다.
- [0109] 또, 반사형의 액정 표시 소자에 대한 적용을 고려하여, 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 기관도 사용할 수 있다.
- [0110] <횡전계 구동용의 도전막>
- [0111] 기관은 횡전계 구동용의 도전막을 갖는다.
- [0112] 그 도전막으로서, 액정 표시 소자가 투과형인 경우, ITO (Indium Tin Oxide : 산화인듐주석), IZO (Indium Zinc Oxide : 산화인듐아연) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0113] 또, 반사형의 액정 표시 소자의 경우, 도전막으로서 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0114] 기관에 도전막을 형성하는 방법은 종래 공지된 수법을 사용할 수 있다.

- [0115] <중합체 조성물>
- [0116] 회전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 상, 특히 도전막 상에, 중합체 조성물을 도포한다.
- [0117] 본 발명의 제조 방법에 사용되는, 그 중합체 조성물은, (A) 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자 ; (B) 유기 용매 ; 및, 소망에 따라 (C) 분자 내에 1 급 아미노기를 1 개와 질소 함유 방향족 복소 고리를 가지며, 또한 상기 1 급 아미노기가 지방족 탄화수소기 또는 비방향족 고리형 탄화수소기에 결합하고 있는 아민 화합물을 함유한다.
- [0118] <<(A) 측사슬형 고분자>>
- [0119] (A) 성분은, 소정의 온도 범위에서 액정성을 발현하는 감광성의 측사슬형 고분자로서, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 가지며, 질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기에서 선택되는 기를 갖는 측사슬 (a) 를 추가로 갖는다.
- [0120] (A) 측사슬형 고분자는 250 nm ~ 400 nm 의 파장 범위의 광으로 반응하고, 또한 100 °C ~ 300 °C 의 온도 범위에서 액정성을 나타내는 것이 좋다.
- [0121] (A) 측사슬형 고분자는 250 nm ~ 400 nm 의 파장 범위의 광에 반응하는 감광성 측사슬을 갖는 것이 바람직하다.
- [0122] (A) 측사슬형 고분자는 100 °C ~ 300 °C 의 온도 범위에서 액정성을 나타내기 위해 메소겐기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0123] (A) 측사슬형 고분자는 주사슬에 감광성을 갖는 측사슬이 결합되어 있고, 광에 감응하여 가교 반응, 이성화 반응, 또는 광 프리스 전위를 일으킬 수 있다. 감광성을 갖는 측사슬의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 광에 감응하여 가교 반응, 또는 광 프리스 전위를 일으키는 구조가 바람직하고, 가교 반응을 일으키는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 열 등의 외부 스트레스에 노출되었다고 해도, 실현된 배향 제어능을 장기간 안정적으로 유지할 수 있다. 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막의 구조는 그러한 특성을 만족하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 측사슬 구조에 강직한 메소겐 성분을 갖는 것이 바람직하다. 이 경우, 그 측사슬형 고분자를 액정 배향막으로 했을 때에, 안정적인 액정 배향을 얻을 수 있다.
- [0124] (A) 측사슬형 고분자는, 상기 식 (0) 으로 나타내는 기를 가지고 있음으로써, 전압 유지율 (VHR) 등의 신뢰성이 높은 액정 배향막을 부여한다. 이것은, 액정 배향막으로 했을 때에, 상기 식 (0) 으로 나타내는 기가 가교제와 같이 작용함으로써, 막 밀도가 향상되고, 액정에 대한 이온성 불순물의 용출이 저감되기 때문이라고 생각된다.
- [0125] 또, (A) 측사슬형 고분자는, 질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기에서 선택되는 기를 갖는 측사슬 (a) 를 가지고 있음으로써, 전압 유지율 (VHR) 등의 신뢰성을 한층 더 높일 수 있다. 이것은, 이들의 기가 이온성 불순물을 트랩하기 때문이라고 생각된다.
- [0126] 그 고분자의 구조는, 예를 들어, 주사슬과 그것에 결합하는 측사슬을 가지며, 그 측사슬이 비페닐기, 터페닐기, 페닐시클로헥실기, 페닐벤조에이트기, 아조벤젠기 등의 메소겐 성분과, 선단부에 결합된, 광에 감응하여 가교 반응이나 이성화 반응을 하는 감광성기를 갖는 구조나, 주사슬과 그것에 결합하는 측사슬을 가지며, 그 측사슬이 메소겐 성분으로도 되고, 또한 광 프리스 전위 반응을 하는 페닐벤조에이트기를 갖는 구조로 할 수 있다.
- [0127] 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자막의 구조의 보다 구체적인 예로서는, 탄화수소, (메트)아크릴레이트, 이타코네이트, 푸마레이트, 말레에이트, α -메틸렌- γ -부티로락톤, 스티렌, 비닐, 말레이미드, 노르보르넨 등의 라디칼 중합성기 및 실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 주사슬과, 상기 식 (0) 으로 나타내는 기와, 하기 식 (1) 내지 (6) 중 적어도 1 종으로 이루어지는 측사슬을 갖는 구조인 것이 바람직하다.

[0128] [화학식 5]



[0129]

[0130] 식 중, A, B, D 는 각각 독립적으로 단결합, -O-, -CH₂-, -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타낸다 ;

[0131] S 는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;

[0132] T 는 단결합 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는 할로젠기로 치환되어 있어도 된다 ;

[0133] Y₁ 은 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리 및 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소에서 선택되는 고리를 나타내거나, 그들의 치환기에서 선택되는 동일 또는 상이한 2 ~ 6 개의 고리가 결합기 B 를 개재하여 결합하여 이루어지는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -COOR₀ (식 중, R₀ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타낸다), -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;

[0134] Y₂ 는 2 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;

[0135] R 은 하이드록시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 나타내거나, 또는 Y₁ 과 동일한 정의를 나타낸다 ;

[0136] X 는 단결합, -COO-, -OCO-, -N=N-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-CO-O-, 또는 -O-CO-CH=CH- 를 나타내고, X 의 수가 2 가 될 때는, X 끼리는 동일하거나 상이해도 된다 ;

[0137] Cou 는 쿠마린-6-일기 또는 쿠마린-7-일기를 나타내고, 그들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -NO₂,

-CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;

[0138] q1 과 q2 는 일방이 1 이고 타방이 0 이다 ;

[0139] q3 은 0 또는 1 이다 ;

[0140] P 및 Q 는 각각 독립적으로 2 가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이다 ; 단, X 가 -CH=CH-CO-O-, -O-CO-CH=CH- 인 경우, -CH=CH- 가 결합하는 축의 P 또는 Q 는 방향 고리이다 ;

[0141] l1 은 0 또는 1 이다 ;

[0142] l2 는 0 ~ 2 의 정수이다 ;

[0143] l1 과 l2 가 모두 0 일 때는, T 가 단결합일 때는 A 도 단결합을 나타낸다 ;

[0144] l1 이 1 일 때는, T 가 단결합일 때는 B 도 단결합을 나타낸다 ;

[0145] H 및 I 는 각각 독립적으로 2 가의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 피롤 고리, 및 그들의 조합에서 선택되는 기이다.

[0146] 측사슬은 하기 식 (7) ~ (10) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1 종의 감광성 측사슬인 것이 좋다.

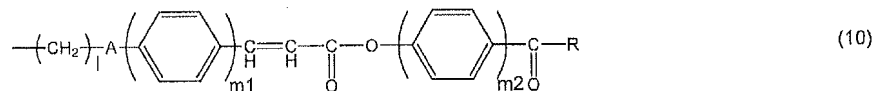
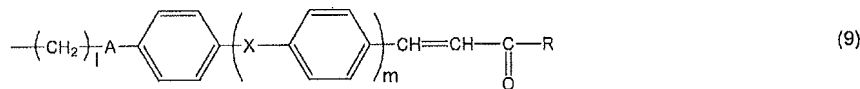
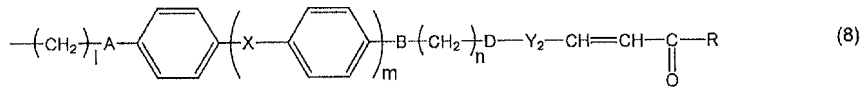
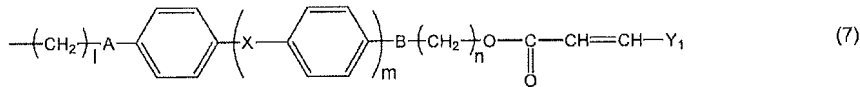
[0147] 식 중, A, B, D, Y₁, X, Y₂, 및 R 은 상기와 동일한 정의를 갖는다 ;

[0148] l 은 1 ~ 12 의 정수를 나타낸다 ;

[0149] m 은 0 ~ 2 의 정수를 나타내고, m1, m2 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다 ;

[0150] n 은 0 ~ 12 의 정수 (단 n = 0 일 때 B 는 단결합이다) 를 나타낸다.

[0151] [화학식 6]

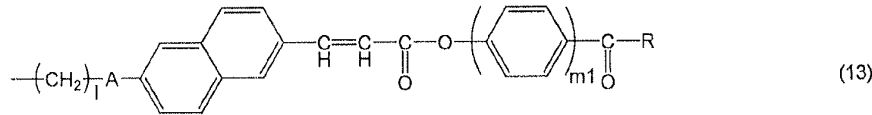
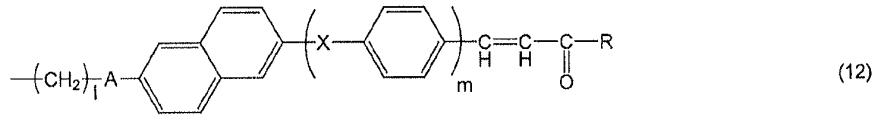
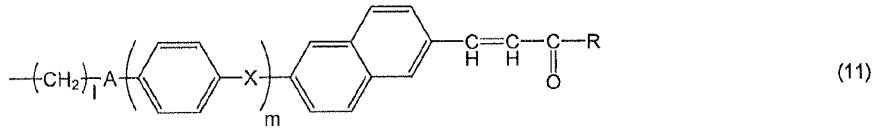


[0152]

[0153] 측사슬은 하기 식 (11) ~ (13) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1 종의 감광성 측사슬인 것이 좋다.

[0154] 식 중, A, X, l, m 및 R 은 상기와 동일한 정의를 갖는다.

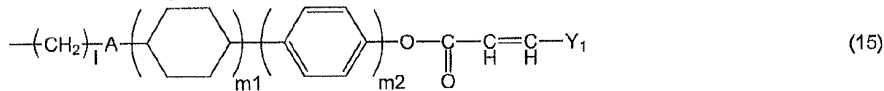
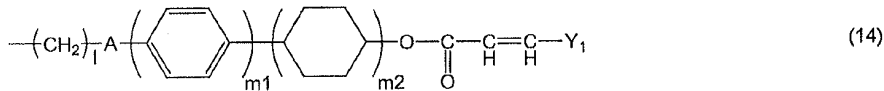
[0155] [화학식 7]



[0156]
 [0157] 측사슬은 하기 식 (14) 또는 (15) 로 나타내는 감광성 측사슬인 것이 좋다.

[0158] 식 중, A, Y₁, X, l, m₁ 및 m₂ 는 상기와 동일한 정의를 갖는다.

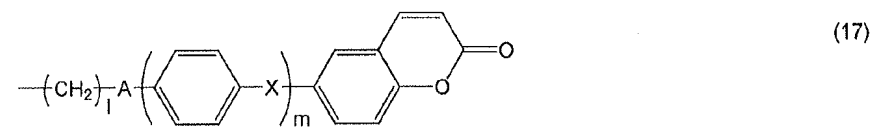
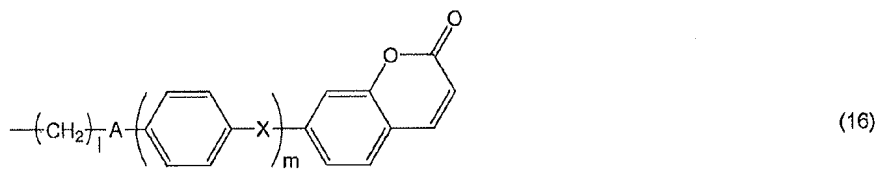
[0159] [화학식 8]



[0160]
 [0161] 측사슬은 하기 식 (16) 또는 (17) 로 나타내는 감광성 측사슬인 것이 좋다.

[0162] 식 중, A, X, l 및 m 은 상기와 동일한 정의를 갖는다.

[0163] [화학식 9]

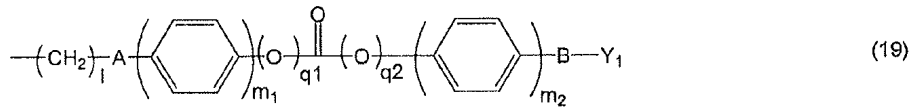
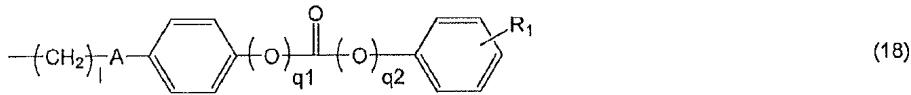


[0164]
 [0165] 또, 측사슬은 하기 식 (18) 또는 (19) 로 나타내는 감광성 측사슬인 것이 좋다.

[0166] 식 중, A, B, Y₁, q₁, q₂, m₁, 및 m₂ 는 상기와 동일한 정의를 갖는다.

[0167] R₁ 은 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기를 나타낸다.

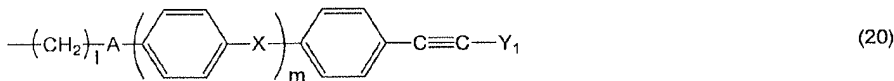
[0168] [화학식 10]



[0169] .
 [0170] 측사슬은 하기 식 (20) 으로 나타내는 감광성 측사슬인 것이 좋다.

[0171] 식 중, A, Y₁, X, l 및 m 은 상기와 동일한 정의를 갖는다.

[0172] [화학식 11]



[0173] .
 [0174] 또, (A) 측사슬형 고분자는 하기 식 (21) ~ (31) 로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 1 종의 액정성 측사슬을 갖는 것이 좋다.

[0175] 식 중, A, B, q₁ 및 q₂ 는 상기와 동일한 정의를 갖는다 ;

[0176] Y₃ 은 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 및 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 기이며, 그들에 결합하는 수소 원자는 각각 독립적으로 -NO₂, -CN, 할로젠기, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬옥시기로 치환되어도 된다 ;

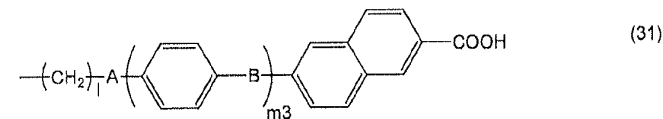
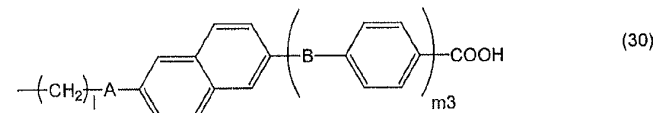
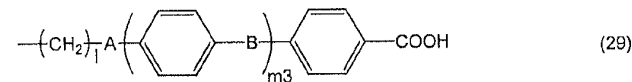
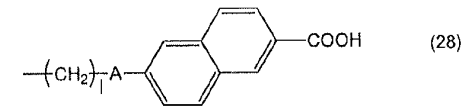
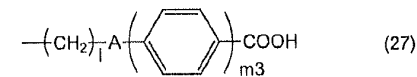
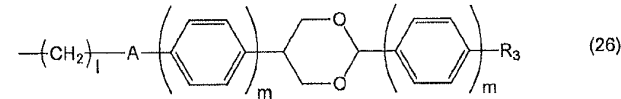
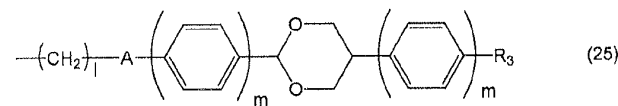
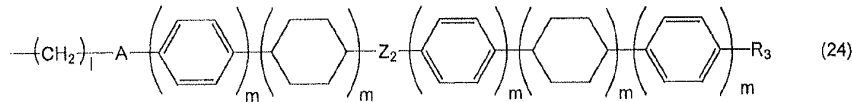
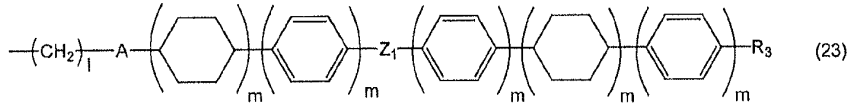
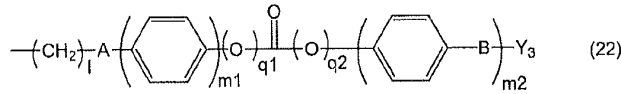
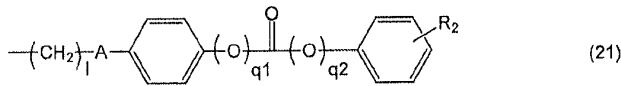
[0177] R₃ 은 수소 원자, -NO₂, -CN, -CH=C(CN)₂, -CH=CH-CN, 할로젠기, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 12 의 알콕시기를 나타낸다 ;

[0178] l 은 1 ~ 12 의 정수를 나타내고, m 은 0 내지 2 의 정수를 나타내고, 단, 식 (23) ~ (24) 에 있어서, 모든 m 의 합계는 2 이상이며, 식 (25) ~ (26) 에 있어서, 모든 m 의 합계는 1 이상이며, m₁, m₂ 및 m₃ 은 각각 독립적으로 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다 ;

[0179] R₂ 는 수소 원자, -NO₂, -CN, 할로젠기, 1 개의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 비페닐 고리, 푸란 고리, 질소 함유 복소 고리, 및 탄소수 5 ~ 8 의 지환식 탄화수소, 및, 알킬기, 또는 알킬옥시기를 나타낸다 ;

[0180] Z₁, Z₂ 는 단결합, -CO-, -CH₂O-, -CH=N-, -CF₂- 를 나타낸다.

[0181] [화학식 12]



[0182]

[0183] <<감광성의 측사슬형 고분자의 제법>>

[0184] 상기의 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자는 상기의 감광성 측사슬을 갖는 광 반응성 측사슬 모노머 및 액정성 측사슬 모노머를 중합함으로써 얻을 수 있다.

[0185] [식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 갖는 모노머]

[0186] 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 갖는 모노머의 보다 구체적인 예로서는, 탄화수소, (메트)아크릴레이트, 이타코네이트, 푸마레이트, 말레이이트, α-메틸렌-γ-부티로락톤, 스티렌, 비닐, 말레이미드, 노르보르넨 등의 라디칼 중합성기 및 실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 중합성기와, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 갖는 구조인 것이 바람직하다.

[0187] 그러한 모노머 중, 에폭시기를 갖는 모노머로서 구체적으로는, 예를 들어, 글리시딜(메트)아크릴레이트, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸(메트)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 화합물을 들 수 있고, 그 중에서도, 글리

시딜(메트)아크릴레이트, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸(메트)아크릴레이트, 3-에테닐-7-옥사비시클로 [4.1.0] 헵탄, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,7-옥타디엔모노에폭사이드, 등을 들 수 있다.

[0188] 티이란을 갖는 모노머로서는, 구체적으로는, 예를 들어, 상기 에폭시기를 갖는 모노머의 에폭시 구조가 티이란으로 치환된 것 등을 들 수 있다.

[0189] 아지리딘을 갖는 모노머로서는, 구체적으로는, 예를 들어, 상기 에폭시기를 갖는 모노머의 에폭시 구조가 아지리딘 또는 1-메틸아지리딘으로 치환된 것 등을 들 수 있다.

[0190] 옥세탄기를 갖는 모노머로서는, 예를 들어, 옥세탄기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이와 같은 모노머 중에서는, 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-트리플로로메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-트리플로로메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐-옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-페닐-옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-(메타크릴로일옥시메틸)-4-트리플로로메틸옥세탄, 2-(아크릴로일옥시메틸)-4-트리플로로메틸옥세탄이 바람직하고, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸-옥세탄 등을 들 수 있다.

[0191] 티에탄기를 갖는 모노머로서는, 예를 들어, 옥세탄기를 갖는 모노머의 옥세탄기가 티에탄기로 치환된 모노머가 바람직하다.

[0192] 아제탄기를 갖는 모노머로서는, 예를 들어, 옥세탄기를 갖는 모노머의 옥세탄기가 아제탄기로 치환된 모노머가 바람직하다.

[0193] 상기 중에서도, 입수성 등의 점에서 에폭시기를 갖는 모노머와 옥세탄기를 갖는 모노머가 바람직하고, 에폭시기를 갖는 모노머가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 입수성의 점에서, 글리시딜(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

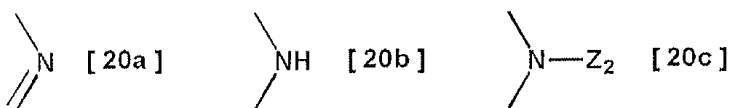
[0194] [측사슬 (a) 를 갖는 모노머]

[0195] 본원의 (A) 성분인 중합체는, 질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기에서 선택되는 기를 갖는 측사슬 (a) 를 추가로 갖는다. 이러한 측사슬 (a) 를 함유함으로써, 액정 배향막으로 했을 때에, 이온성 불순물의 용출을 저감시킴과 함께, 상기의 식 (0) 으로 나타내는 기의 가교 반응을 촉진하기 때문인지, 보다 내구성이 높은 액정 배향막을 얻을 수 있다. 측사슬 (a) 를 갖는 중합체를 제조하려면, 측사슬 (a) 를 갖는 모노머를 공중합시키면 된다.

[0196] 이러한 측사슬 (a) 를 갖는 모노머로서는, 탄화수소, (메트)아크릴레이트, 이타코네이트, 푸마레이트, 말레이이트, α-메틸렌-γ-부티로락톤, 스티렌, 비닐, 말레이미드, 노르보르넨 등의 라디칼 중합성기 및 실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 중합성기와, 질소 함유 방향족 복소 고리기, 아미드기 및 우레탄기를 갖는 측사슬을 갖는 구조인 것이 바람직하다. 아미드기 및 우레탄기의 NH 는 치환되어 있거나 있지 않아도 된다. 치환되어 있어도 되는 경우의 치환기로서는, 알킬기, 아미노기의 보호기, 벤질기 등을 들 수 있다.

[0197] 질소 함유 방향족 복소 고리는, 하기의 식 [20a] , 식 [20b] 및 식 [20c] (식 중, Z₂ 는 탄소수 1 ~ 5 의 직사슬 또는 분기 알킬기이다) 로 이루어지는 군에서 선택되는 구조를 적어도 1 개, 바람직하게는 1 개 ~ 4 개 함유하는 방향족 고리형 탄화수소인 것이 좋다.

[0198] [화학식 13]



[0199] 구체적으로는, 피롤 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 피라졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 퀴놀린 고리, 피라졸린 고리, 이소퀴놀린 고리, 카르바졸 고리, 푸린 고리, 티아디아졸 고리, 피리다진 고리, 피라졸린 고리, 트리아진 고리, 피라졸리딘 고리, 트리아졸 고리, 피라진 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 치놀린 고리, 페난트롤린 고리, 인돌 고리, 퀴녹살린 고리, 벤조티아졸 고리, 페노티아진 고리, 옥사디아졸 고리, 아크리딘 고리 등을 들 수 있다. 또한, 이들 질소 함유 방향족 복소 고리의 탄소 원자에

는, 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0201]

이들 중, 예를 들어, 피리딘 고리가 바람직하다.

[0202]

그러한 모노머 중, 질소 함유 방향족 복소 고리기를 갖는 모노머로서 구체적으로는, 예를 들어, 2-(2-피리딜카르보닐옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(3-피리딜카르보닐옥시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(4-피리딜카르보닐옥시)에틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0203]

아미드기 또는 우레탄기를 갖는 모노머로서는, 구체적으로는, 예를 들어, 2-(4-메틸피페리딘-1-일카르보닐아미노)에틸(메트)아크릴레이트, 4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시)벤조산 N-(터셔리부틸옥시카르보닐)피페리딘-4-일 에스테르, 4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시)벤조산 2-(터셔리부틸옥시카르보닐아미노)에틸에스테르 등을 들 수 있다.

[0204]

[광 반응성 측사슬 모노머]

[0205]

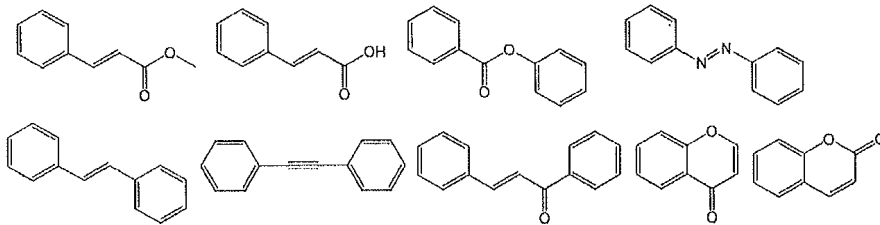
광 반응성 측사슬 모노머란, 고분자를 형성한 경우에, 고분자의 측사슬 부위에 감광성 측사슬을 갖는 고분자를 형성할 수 있는 모노머이다.

[0206]

측사슬이 갖는 광 반응성기로서는 하기의 구조 및 그 유도체가 바람직하다.

[0207]

[화학식 14]



[0208]

광 반응성 측사슬 모노머의 보다 구체적인 예로서는, 탄화수소, (메트)아크릴레이트, 이타코네이트, 푸마레이트, 말레이이트, α-메틸렌-γ-부티로락톤, 스티렌, 비닐, 말레이미드, 노르보르넨 등의 라디칼 중합성기 및 실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 중합성기와, 상기 식 (1) ~ (6) 중 적어도 1 종으로 이루어지는 감광성 측사슬, 바람직하게는, 예를 들어, 상기 식 (7) ~ (10) 중 적어도 1 종으로 이루어지는 감광성 측사슬, 상기 식 (11) ~ (13) 중 적어도 1 종으로 이루어지는 감광성 측사슬, 상기 식 (14) 또는 (15) 로 나타내는 감광성 측사슬, 상기 식 (16) 또는 (17) 로 나타내는 감광성 측사슬, 상기 식 (18) 또는 (19) 로 나타내는 감광성 측사슬, 상기 식 (20) 으로 나타내는 감광성 측사슬을 갖는 구조인 것이 바람직하다.

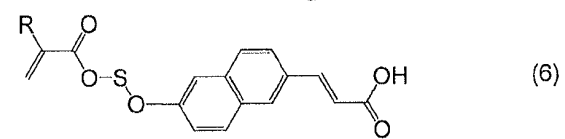
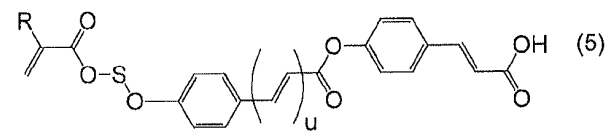
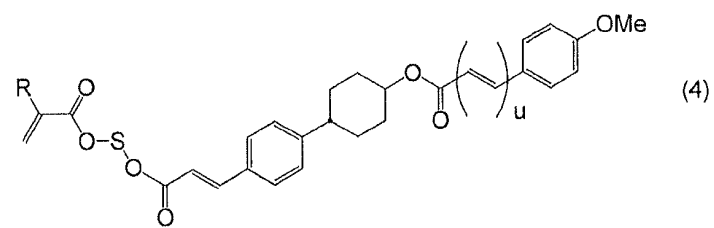
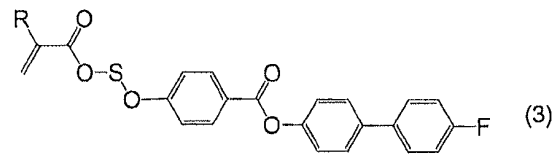
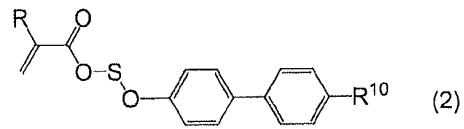
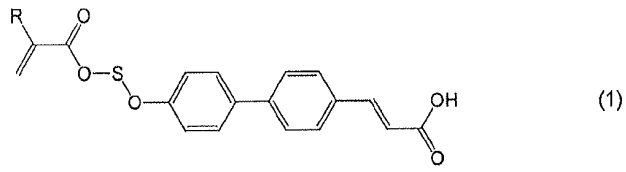
[0210]

본원은, 광 반응성 측사슬 모노머로서, 이하의 식 (1) ~ (11) 로 나타내는 신규 화합물 (1) ~ (11) 을 제공한다.

[0211]

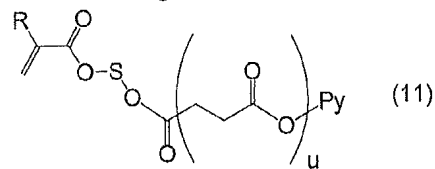
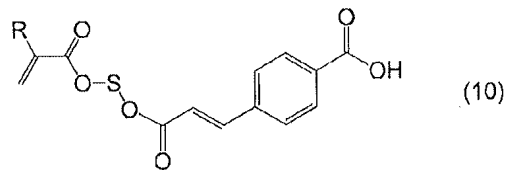
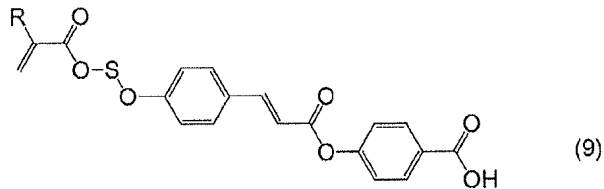
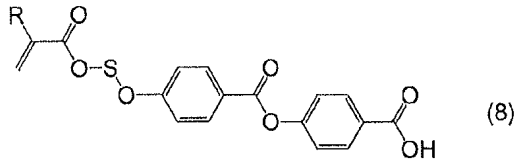
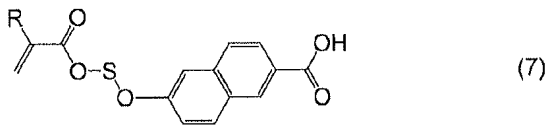
식 중, R 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다 ; S 는 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌기를 나타낸다 ; R¹⁰ 은 Br 또는 CN 을 나타낸다 ; S 는 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌기를 나타낸다 ; u 는 0 또는 1 을 나타낸다 ; 및 Py 는 2-피리딜기, 3-피리딜기 또는 4-피리딜기를 나타낸다.

[0212] [화학식 15]



[0213]

[0214] [화학식 16]



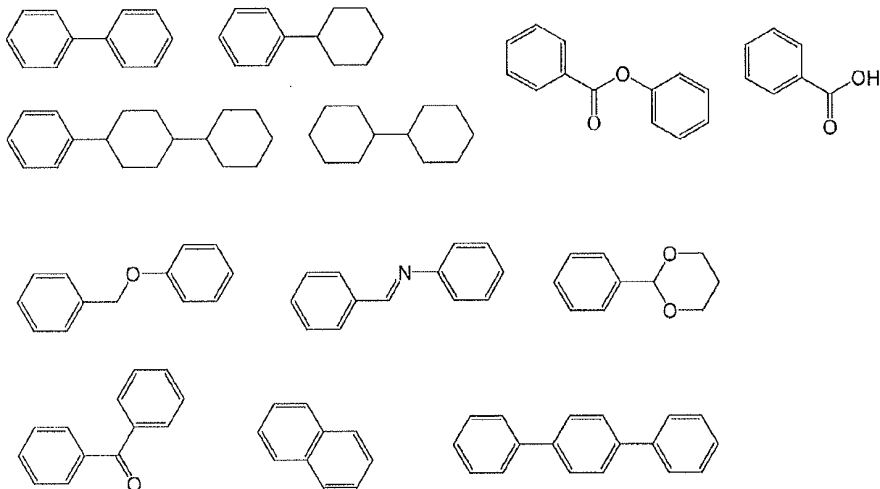
[0215]

[0216] [액정성 측사슬 모노머]

[0217] 액정성 측사슬 모노머란, 그 모노머 유래의 고분자가 액정성을 발현하고, 그 고분자가 측사슬 부위에 메소겐기를 형성할 수 있는 모노머이다.

[0218] 측사슬이 갖는 메소겐기로서, 비페닐이나 페닐벤조에이트 등의 단독으로 메소겐 구조가 되는 기이거나, 벤조산 등과 같이 측사슬끼리가 수소 결합함으로써 메소겐 구조가 되는 기여도 된다. 측사슬이 갖는 메소겐기로서는 하기의 구조가 바람직하다.

[0219] [화학식 17]



[0220]

[0221] 액정성 측사슬 모노머의 보다 구체적인 예로서는, 탄화수소, (메트)아크릴레이트, 이타코네이트, 푸마레이트, 말레이이트, α -메틸렌- γ -부티로락톤, 스티렌, 비닐, 말레이미드, 노르보르넨 등의 라디칼 중합성기 및 실록산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된 중합성기와, 상기 식 (21) ~ (31) 중 적어도 1 종의

로 이루어지는 측사슬을 갖는 구조인 것이 바람직하다.

- [0222] (A) 측사슬형 고분자는, 상기 서술한 액정성을 발현하는 광 반응성 측사슬 모노머, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 갖는 모노머, 측사슬 (a) 를 갖는 모노머의 공중합 반응에 의해 얻을 수 있다. 또, 액정성을 발현하지 않는 광 반응성 측사슬 모노머와 액정성 측사슬 모노머와, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 갖는 모노머와 측사슬 (a) 를 갖는 모노머의 공중합이나, 액정성을 발현하는 광 반응성 측사슬 모노머와 액정성 측사슬 모노머와, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬을 갖는 모노머와 측사슬 (a) 를 갖는 모노머의 공중합에 의해 얻을 수 있다. 또한, 액정성의 발현능을 저해하지 않는 범위에서 그 밖의 모노머와 공중합할 수 있다.
- [0223] 그 밖의 모노머로서는, 예를 들어 공업적으로 입수할 수 있는 라디칼 중합 반응 가능한 모노머를 들 수 있다.
- [0224] 그 밖의 모노머의 구체예로서는, 불포화 카르복실산, 아크릴산에스테르 화합물, 메타크릴산에스테르 화합물, 말레이미드 화합물, 아크릴로니트릴, 말레산 무수물, 스티렌 화합물 및 비닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0225] 불포화 카르복실산의 구체예로서는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 등을 들 수 있다.
- [0226] 아크릴산에스테르 화합물로서는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 안트릴아크릴레이트, 안트릴메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸아크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 및, 8-에틸-8-트리시클로데실아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0227] 메타크릴산에스테르 화합물로서는, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 안트릴메타크릴레이트, 안트릴메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, 2-메톡시에틸메타크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 2-에톡시에틸메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트, 3-메톡시부틸메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸메타크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 및, 8-에틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0228] 비닐 화합물로서는, 예를 들어, 비닐에테르, 메틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 2-하이드록시에틸비닐에테르, 페닐비닐에테르, 및, 프로필비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0229] 스티렌 화합물로서는, 예를 들어, 스티렌, 메틸스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌 등을 들 수 있다.
- [0230] 말레이미드 화합물로서는, 예를 들어, 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드, 및 N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0231] 본 발명의 측사슬형 고분자에 있어서의 식 (0) 으로 나타내는 측사슬의 함유량은, 신뢰성의 향상, 액정 배향성에 대한 영향과 같은 점에서, 0.1 몰% ~ 20 몰% 가 바람직하고, 0.5 몰% ~ 10 몰% 가 보다 바람직하고, 1 몰% ~ 5 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0232] 본 발명의 측사슬형 고분자에 있어서의 광 반응성 측사슬의 함유량은, 액정 배향성과 같은 점에서, 20 몰% ~ 99.9 몰% 가 바람직하고, 30 몰% ~ 95 몰% 가 보다 바람직하고, 40 몰% ~ 90 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0233] 본 발명의 측사슬형 고분자에 있어서의 액정성 측사슬의 함유량은, 액정 배향성과 같은 점에서, 80 몰% 이하가 바람직하고, 10 몰% ~ 70 몰% 가 보다 바람직하고, 20 몰% ~ 60 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0234] 본 발명의 측사슬형 고분자에 있어서의 측사슬 (a) 의 함유량은, 신뢰성의 향상, 액정 배향성에 대한 영향과 같은 점에서, 20 몰% 이하가 바람직하고, 10 몰% 이하가 보다 바람직하고, 5 몰% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0235] 본 발명의 측사슬형 고분자는, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬, 광 반응성 측사슬, 액정성 측사슬 및 측사슬 (a) 이외의 그 밖의 측사슬을 함유하고 있어도 된다. 그 함유량은, 상기 식 (0) 으로 나타내는 측사슬, 광 반응성 측사슬, 액정성 측사슬 및 측사슬 (a) 의 함유량의 합계가 100 % 에 미치지 않는 경우에, 그 나머지 부분이다.
- [0236] 본 실시형태의 측사슬형 고분자의 제조 방법에 대해서는, 특별히 한정되는 것이 아니고, 공업적으로 다루어지고 있는 범용인 방법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 액정성 측사슬 모노머나 광 반응성 측사슬 모노머의 비

닐기를 이용한 카티온 중합이나 라디칼 중합, 아니온 중합에 의해 제조할 수 있다. 이들 중에서는 반응 제어의 용이함 등의 관점에서 라디칼 중합이 특히 바람직하다.

- [0237] 라디칼 중합의 중합 개시제로서는, 라디칼 중합 개시제나, 가역적 부가 - 개열형 연쇄 이동 (RAFT) 중합 시약 등의 공지된 화합물을 사용할 수 있다.
- [0238] 라디칼 열중합 개시제는, 분해 온도 이상으로 가열함으로써, 라디칼을 발생시키는 화합물이다. 이와 같은 라디칼 열중합 개시제로서는, 예를 들어, 케톤퍼옥사이드류 (메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드 등), 디아실퍼옥사이드류 (아세틸퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드 등), 하이드로퍼옥사이드류 (과산화수소, tert-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등), 디알킬퍼옥사이드류 (di-tert-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드 등), 퍼옥시케탈류 (디부틸퍼옥시시클로헥산 등), 알킬퍼에스테르류 (퍼옥시네오데칸산-tert-부틸에스테르, 퍼옥시피발산-tert-부틸에스테르, 퍼옥시2-에틸시클로헥산산-tert-아밀에스테르 등), 과황산염류 (과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 등), 아조계 화합물 (아조비스이소부티로니트릴, 및 2,2'-디(2-하이드록시에틸)아조비스이소부티로니트릴 등) 을 들 수 있다. 이와 같은 라디칼 열중합 개시제는 1 종을 단독으로 사용할 수도 있고, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0239] 라디칼 광 중합 개시제는 라디칼 중합을 광 조사에 의해 개시하는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 이와 같은 라디칼 광 중합 개시제로서는, 벤조페논, 미틸라케톤, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 크산톤, 티오 크산톤, 이소프로필크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-에틸안트라퀴논, 아세토펜, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-하이드록시-2-메틸-4'-이소프로필프로피오페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 이소프로필벤조인 에테르, 이소부틸벤조인 에테르, 2,2-디에톡시아세토펜, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜, 캄페리논, 벤즈안트라론, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1,4-디메틸아미노벤조산에틸, 4-디메틸아미노벤조산이소아밀, 4,4'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,4,4'-트리(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2-(4'-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(3',4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2',4'-디메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(2'-메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4'-펜틸옥시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-[p-N,N-디(에톡시카르보닐메틸)]-2,6-디(트리클로로메틸)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(2'-클로로페닐)-s-트리아진, 1,3-비스(트리클로로메틸)-5-(4'-메톡시페닐)-s-트리아진, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈옥사졸, 2-(p-디메틸아미노스티릴)벤즈티아졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 3,3'-카르보닐비스(7-디에틸아미노쿠마린), 2-(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 3-(2-메틸-2-디메틸아미노프로피오닐)카르바졸, 3,6-비스(2-메틸-2-모르폴리노프로피오닐)-9-n-도데실카르바졸, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 비스(5-2,4-시클로펜타디엔-1-일)-비스(2,6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)-페닐)티타늄, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(t-헥실퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,3'-디(메톡시카르보닐)-4,4'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 3,4'-디(메톡시카르보닐)-4,3'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 4,4'-디(메톡시카르보닐)-3,3'-디(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 2-(3-메틸-3H-벤조티아졸-2-일리덴)-1-나프탈렌-2-일-에타논, 또는 2-(3-메틸-1,3-벤조티아졸-2(3H)-일리덴)-1-(2-벤조일)에타논 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 개 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0240] 라디칼 중합법은 특별히 제한되는 것이 아니고, 유화 중합법, 현탁 중합법, 분산 중합법, 침전 중합법, 괴상 중합법, 용액 중합법 등을 사용할 수 있다.
- [0241] 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자의 중합 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 생성된 고분자가 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 이하에 든다.
- [0242] N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 디메틸술폰, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰, γ-부티로락톤, 이소프로필알코올, 메톡시메틸렌탄올, 디헨텐, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌

글리콜-tert-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노프로필에테르, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 디이소프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 디이소부틸렌, 아밀아세테이트, 부틸부틸레이트, 부틸에테르, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥센, 프로필에테르, 디헥실에테르, 디옥산, n-헥산, n-펜탄, n-옥탄, 디에틸에테르, 시클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-에톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드 등을 들 수 있다.

[0243] 이들 유기 용매는 단독으로 사용하거나, 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 생성되는 고분자를 용해시키지 않는 용매여도, 생성된 고분자가 석출되지 않는 범위에서, 상기 서술한 유기 용매에 혼합하여 사용해도 된다.

[0244] 또, 라디칼 중합에 있어서 유기 용매 중의 산소는 중합 반응을 저해하는 원인이 되므로, 유기 용매는 가능한 정도로 탈기된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0245] 라디칼 중합 시의 중합 온도는 30 ℃ ~ 150 ℃ 의 임의의 온도를 선택할 수 있지만, 바람직하게는 50 ℃ ~ 100 ℃ 의 범위이다. 또, 반응은 임의의 농도로 실시할 수 있지만, 농도가 너무 낮으면 고분자량의 중합체를 얻는 것이 어려워지고, 농도가 너무 높으면 반응액의 점성이 너무 높아져 균일한 교반이 곤란해지므로, 모노머 농도가 바람직하게는 1 질량% ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 5 질량% ~ 30 질량% 이다. 반응 초기는 고농도로 실시하고, 그 후, 유기 용매를 추가할 수 있다.

[0246] 상기 서술한 라디칼 중합 반응에 있어서는, 라디칼 중합 개시제의 비율이 모노머에 대해 많으면 얻어지는 고분자의 분자량이 작아지고, 적으면 얻어지는 고분자의 분자량이 커지므로, 라디칼 개시제의 비율은 중합시키는 모노머에 대해 0.1 몰% ~ 10 몰% 인 것이 바람직하다. 또 중합 시에는 각종 모노머 성분이나 용매, 개시제 등을 추가할 수도 있다.

[0247] [중합체의 회수]

[0248] 상기 서술한 반응에 의해 얻어진, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자의 반응 용액으로부터, 생성된 고분자를 회수하는 경우에는, 반응 용액을 빈(貧)용매에 투입하고, 그들 중합체를 침전시키면 된다. 침전에 사용하는 빈용매로서는, 메탄올, 아세톤, 헥산, 헵탄, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에탄올, 톨루엔, 벤젠, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 물 등을 들 수 있다. 빈용매에 투입하여 침전시킨 중합체는, 여과하여 회수한 후, 상압 혹은 감압하에서, 상온 혹은 가열하여 건조시킬 수 있다. 또, 침전 회수한 중합체를, 유기 용매에 재용해시키고, 재침전 회수하는 조작을 2 회 ~ 10 회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 적게 할 수 있다. 이 때의 빈용매로서 예를 들어, 알코올류, 케톤류, 탄화수소 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 3 종류 이상의 빈용매를 사용하면, 보다 한층 정제의 효율이 오르므로 바람직하다.

[0249] 본 발명의 (A) 측사슬형 고분자의 분자량은, 얻어지는 도포막의 강도, 도포막 형성 시의 작업성, 및 도포막의 균일성을 고려한 경우, GPC (Gel Permeation Chromatography) 법으로 측정된 중량 평균 분자량이 2000 ~ 1000000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 5000 ~ 100000 이다.

[0250] [중합체 조성물의 조제]

[0251] 본 발명에 사용되는 중합체 조성물은 액정 배향막의 형성에 적합해지도록 도포액으로서 조제되는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에 사용되는 중합체 조성물은 수지 피막을 형성하기 위한 수지 성분이 유기 용매에 용해된 용액으로서 조제되는 것이 바람직하다. 여기서, 그 수지 성분이란, 이미 설명한 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자를 함유하는 수지 성분이다. 그 때, 수지 성분의 함유량은 1 질량% ~ 20 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 질량% ~ 15 질량%, 특히 바람직하게는 3 질량% ~ 10 질량% 이다.

[0252] 본 실시형태의 중합체 조성물에 있어서, 진술한 수지 성분은, 모두가 상기 서술한 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자여도 되지만, 액정 발현능 및 감광 성능을 저해하지 않는 범위에서 그들 이외의 다른 중합체가 혼합되어 있어도 된다. 그 때, 수지 성분 중에 있어서의 다른 중합체의 함유량은 0.5 질량% ~ 80

질량%, 바람직하게는 1 질량% ~ 50 질량% 이다.

[0253] 그러한 다른 중합체는, 예를 들어, 폴리(메트)아크릴레이트나 폴리아믹산이나 폴리이미드 등으로 이루어지고, 액정성을 발휘할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자가 아닌 중합체 등을 들 수 있다.

[0254] <(C) 아민 화합물>

[0255] 본 발명에 사용되는 중합체 조성물은, (C) 성분으로서 특정의 아민 화합물, 구체적으로는 분자 내에 1 급 아미노기를 1 개와 질소 함유 방향족 복소 고리를 가지며, 또한 상기 1 급 아미노기가 지방족 탄화수소기 또는 비방향족 고리형 탄화수소기에 결합하고 있는 아민 화합물을 가질 수 있다. 그러한 화합물은, W02008/013285호 공보에 (B) 성분으로서 기재되어 있는 것이다. 이러한 아민 화합물을 함유함으로써, 액정 배향막으로 했을 때에, 이온성 불순물의 용출을 저감시킴과 함께, 상기의 식 (0) 으로 나타내는 기의 가교 반응을 촉진하기 때문인지, 보다 내구성이 높은 액정 배향막을 얻을 수 있다.

[0256] 특정의 아민 화합물은, 본 발명에 사용되는 중합체 조성물이 액정 배향막을 형성했을 때, 다음의 효과 i) 및/또는 ii) 를 발휘하는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. i) 액정 배향막 계면에 있어서 액정 중의 이온성 불순물을 흡착하거나, 및/또는 ii) 향상된 전압 유지율을 발휘한다.

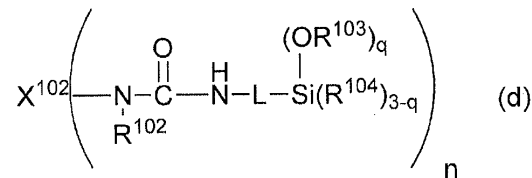
[0257] 특정의 아민 화합물의 양은, 상기 효과를 발휘하는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 본 발명에 사용되는 중합체 조성물 100 질량부 중, 0.01 ~ 10 질량부, 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부인 것이 좋다.

[0258] <(D) 성분>

[0259] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 (D) 성분은, 알콕시실릴기와, 1 위치 및 3 위치가 모두 치환된 우레아 구조를 갖는 화합물 (이하, 화합물 D 라고도 한다) 이다.

[0260] 상기 화합물은, 그 화합물 중에 1 개 이상의 알콕시실릴기와 1 개 이상의 1 위치 및 3 위치가 모두 치환된 우레아 구조를 가지고 있으면, 그 밖의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 입수성 등의 관점에서, 하기 식 (d) 로 나타내는 화합물이 바람직한 예의 하나이다.

[0261] [화학식 18]



[0262]

[0263] 식 중, X^{102} 는 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 탄화수소기, 또는 방향족 탄화수소기를 포함하는 n 개의 유기기이며, n 은 1 ~ 6 의 정수이며, R^{102} 는 수소 원자, 또는 알킬기를 나타내고, n 이 2 이상인 경우는, R^{102} 는 다른 R^{102} 와 함께 알킬렌이 되거나, n 이 1 내지 6 인 경우에 X^{102} 에도 결합함으로써, X^{102} 와 함께 고리 구조를 형성하고 있어도 되고, L 은 탄소수 2 내지 20 의 알킬렌을 나타내고, R^{103} 및 R^{104} 는, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 4 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 ~ 4 의 알키닐기이며, q 는 1 내지 3 의 자연수를 나타낸다.

[0264] 식 (d) 에 있어서의 R^{103} 및 R^{104} 로서는, 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸을 들 수 있지만, 원료의 입수성이나, 반응성의 점에서 메틸 또는 에틸이 바람직하다.

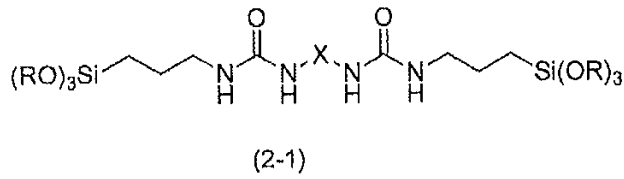
[0265] 식 (d) 에 있어서의 L 로서는, 탄소수 2 내지 20 의 알킬렌을 들 수 있지만, 원료의 입수성의 점에서, 트리메틸렌이 바람직하다.

[0266] 식 (d) 에 있어서의 q 로서는, 2 또는 3 이 바람직하고, 3 이 특히 바람직하다.

[0267] 식 (d) 에 있어서의 n 으로서는, 1, 2 또는 3 이 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다.

[0268] (D) 성분의 화합물의 하나의 양태는, X^{102} 가 2 개의 유기기이며, R^{102} 가 수소 원자이며, L 이 트리메틸렌인 화합물 (2-1) 이다.

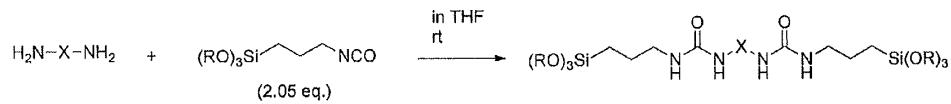
[0269] [화학식 19]



[0270]

[0271] 이와 같은 식 (2-1) 로 나타내는 화합물은, 디아민에, 2.05 등량의 트리알콕시실릴프로필이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다.

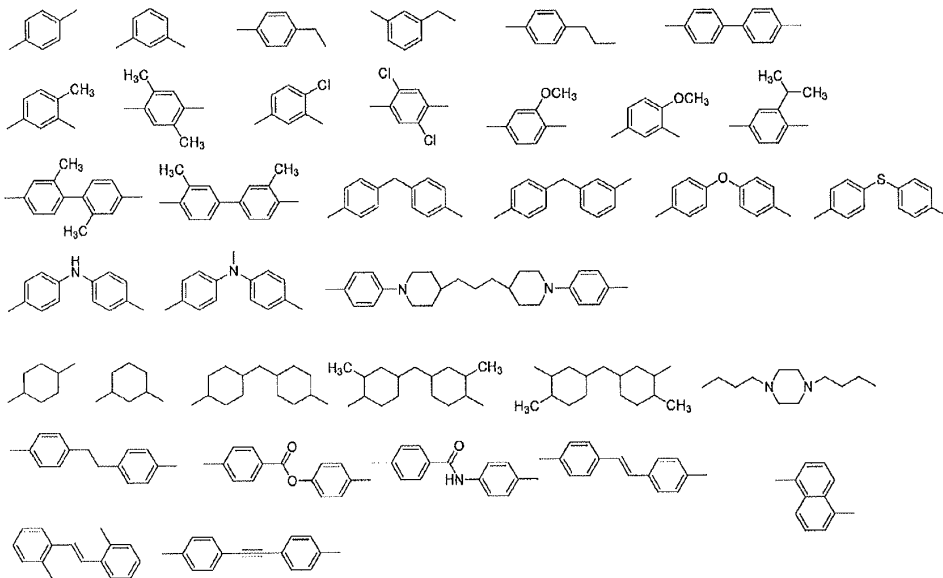
[0272] [화학식 20]



[0273]

[0274] 식 (2-1) 로 나타내는 화합물에 있어서의 X 로서는, 바람직하게는 하기 구조식에서 선택되는 구조이다.

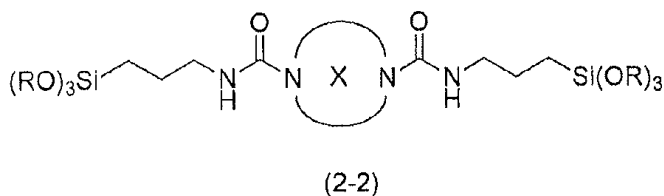
[0275] [화학식 21]



[0276]

[0277] (D) 성분의 화합물의 하나의 양태는, X¹⁰² 가 2 개의 유기기이며, R¹⁰² 끼리가 하나가 되어 알킬렌을 형성하고 있고, L 이 트리메틸렌인 화합물 (2-2) 이다.

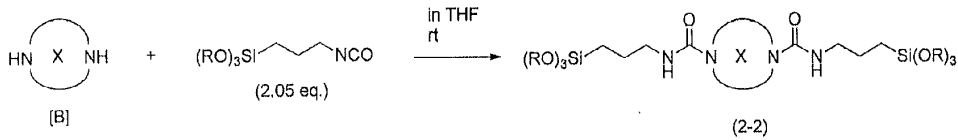
[0278] [화학식 22]



[0279]

[0280] 이와 같은 식 (2-2) 로 나타내는 화합물은, 2 개의 NH 를 포함하는 고리형 화합물에, 2.05 등량의 트리알콕시실릴프로필이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다.

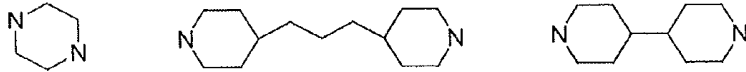
[0281] [화학식 23]



[0282]

[0283] 식 (2-2) 로 나타내는 화합물에 있어서의 X 로서는, 바람직하게는 하기의 구조식에서 선택되는 구조이다. 또한, 편의적으로, 고리 내의 질소 원자를 포함하여 기재한다.

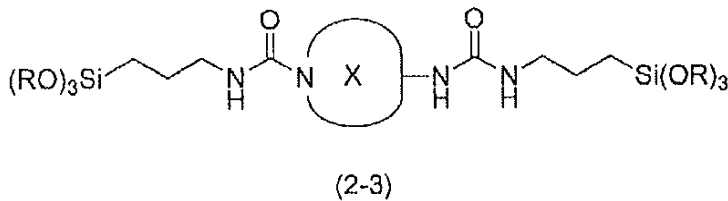
[0284] [화학식 24]



[0285]

[0286] (D) 성분의 화합물의 하나의 양태는, X¹⁰² 가 2 개의 유기기이며, R¹⁰² 의 일방이 수소 원자이며, 다른 일방이 X¹⁰² 에도 결합하여 고리를 형성하고 있고, L 이 트리메틸렌인 화합물 (2-3) 이다.

[0287] [화학식 25]

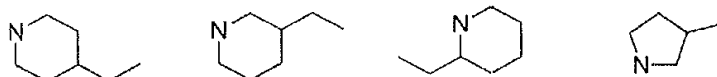


[0288]

[0289] 이와 같은 식 (2-3) 으로 나타내는 화합물은, 디아민에, 2.05 등량의 트리알콕시실릴프로필이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다.

[0290] 식 (2-3) 으로 나타내는 화합물에 있어서의 X 로서는, 바람직하게는 하기의 구조식에서 선택되는 구조이다. 또한, 편의적으로, 고리 내의 질소 원자를 포함하여 기재한다.

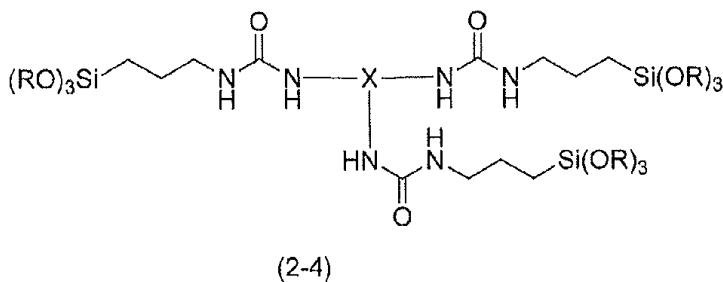
[0291] [화학식 26]



[0292]

[0293] (D) 성분의 화합물의 하나의 양태는, X¹⁰² 가 3 개의 유기기이며, R¹⁰² 가 수소 원자이며, L 이 트리메틸렌인 화합물 (2-4) 이다.

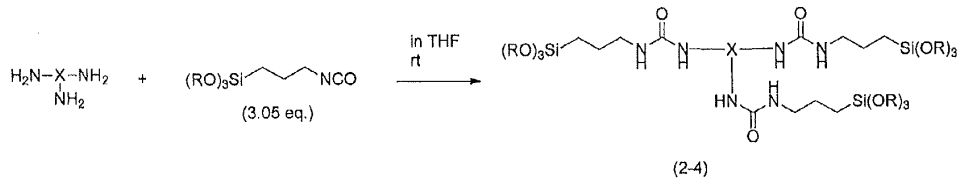
[0294] [화학식 27]



[0295]

[0296] 이와 같은 식 (2-4) 로 나타내는 화합물은, 트리아민 화합물에, 3.05 등량의 트리알콕시실릴프로필이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다.

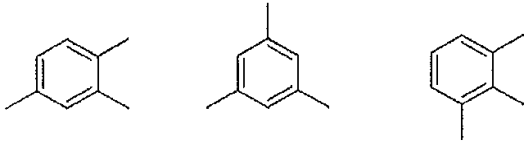
[0297] [화학식 28]



[0298]

[0299] 식 (2-4) 로 나타내는 화합물에 있어서의 X 로서는, 바람직하게는 하기의 구조식에서 선택되는 구조이다.

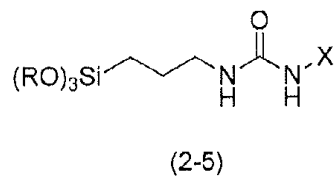
[0300] [화학식 29]



[0301]

[0302] (D) 성분의 화합물의 하나의 양태는, X¹⁰² 가 1 개의 유기기이며, R¹⁰² 가 수소 원자이며, L 이 트리메틸렌인 화합물 (2-5) 이다.

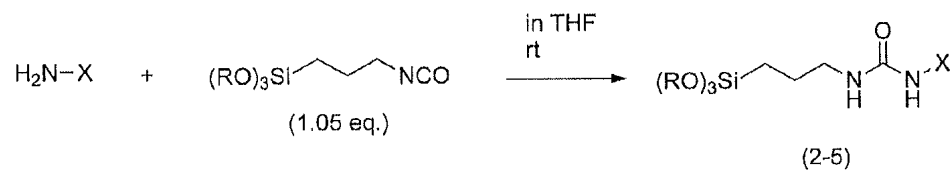
[0303] [화학식 30]



[0304]

[0305] 이와 같은 식 (2-5) 로 나타내는 화합물은, 모노아민 화합물에, 1.05 등량의 트리알콕시실릴프로필이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다.

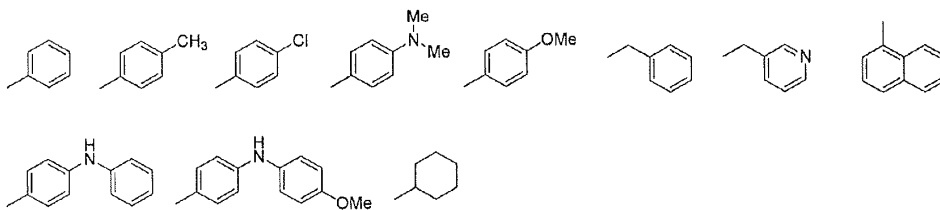
[0306] [화학식 31]



[0307]

[0308] 식 (2-5) 로 나타내는 화합물에 있어서의 X 로서는, 바람직하게는 하기의 구조식에서 선택되는 구조이다.

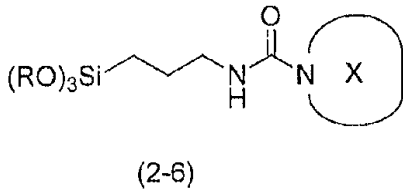
[0309] [화학식 32]



[0310]

[0311] (D) 성분의 화합물의 하나의 양태는, X¹⁰² 가 1 개의 유기기이며, R¹⁰² 가 X¹⁰² 에 결합하여 고리를 형성하고 있고, L 이 트리메틸렌인 화합물 (2-6) 이다.

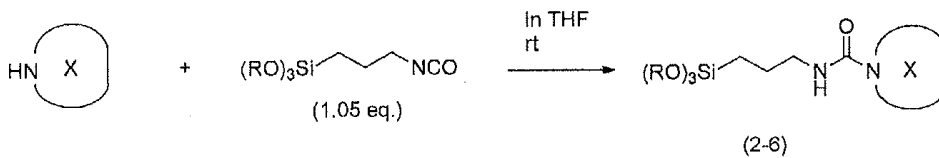
[0312] [화학식 33]



[0313]

[0314] 이와 같은 식 (2-6) 으로 나타내는 화합물은, 1 개의 NH 를 포함하는 고리형 화합물에, 1.05 등량의 트리알콕시실릴프로필이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다.

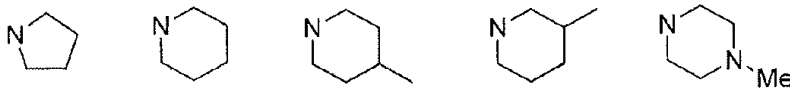
[0315] [화학식 34]



[0316]

[0317] 식 (2-6) 으로 나타내는 화합물에 있어서의 X 로서는, 바람직하게는 하기의 구조식에서 선택되는 구조이다. 또한, 편의적으로, 고리 내의 질소 원자를 포함하여 기재한다.

[0318] [화학식 35]



[0319]

[0320] 또한, 상기 아민과 이소시아네이트의 반응에 있어서, 이소시아네이트 화합물의 사용량은, NH 또는 NH₂ 기 1 기에 대해, 0.98 당량배 ~ 1.2 당량배를 반응시키면 된다. 보다 바람직하게는, 1.0 당량배 ~ 1.05 당량배이다.

[0321] 반응 용매로서는, 반응에 불활성인 것이면 특별히 한정은 없지만, 예를 들어, 헥산, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 등의 탄화수소류 ; 사염화탄소, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄 등의 할로젠계 탄화수소류 ; 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,4-디옥산, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 ; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴류 ; 아세트산에틸, 프로피온산에틸 등의 카르복실산에스테르류 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등의 함질소 비프로톤성 극성 용매 ; 디메틸술폰, 술포란 등의 함황 비프로톤성 극성 용매 ; 피리딘, 피콜린 등의 피리딘류 등을 들 수 있다. 이들의 용매는 단독으로 사용하거나, 이들 중의 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 바람직하게는 톨루엔, 아세토니트릴, 아세트산에틸, 테트라하이드로푸란이며, 더욱 바람직하게는 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란이다.

[0322] 용매의 사용량 (반응 농도) 은 특별히 한정되지 않지만, 용매를 사용하지 않고 반응을 실시해도 되고, 또 용매를 사용하는 경우에는 이소시아네이트 화합물에 대해, 0.1 ~ 100 질량배의 용매를 사용해도 된다. 바람직하게는 0.5 ~ 30 질량배이며, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10 질량배이다.

[0323] 반응 온도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 -90 ~ 150 °C, 바람직하게는 -30 ~ 100 °C 이고, 더욱 바람직하게는 0 °C 내지 80 °C 이다.

[0324] 반응 시간은, 통상적으로, 0.05 내지 200 시간, 바람직하게는 0.5 내지 100 시간이다.

[0325] 반응 시간을 단축시키기 위해서 촉매를 첨가해도 되고, 그 예로서는, 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석비스(이소옥틸티오글리콜산에스테르), 디부틸주석비스(이소옥틸티오글리콜산에스테르), 디부틸주석디아세테이트 등의 유기 주석 화합물 ; 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디이소프로필에틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, 피리딘, 테트라메틸부탄디아민, N-메틸모르폴린, 1,4-디아자비시클로-2.2.2-옥탄, 1,8-디아자비시클로 [5.4.0] -7-운데센, 1,5-디아자비시클로 [4.3.0] -5-노넨 등의 아민류 ; p-톨루엔술포산, 메탄술포산, 플루오로황산 등의 유기 술포산 ; 황산, 인산, 과염소산 등의 무기산 ; 테트라부틸티타네이트, 테트라에틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트 등의 티탄 화합물 ; 비스무트트리(2-에틸헥사노에이트)

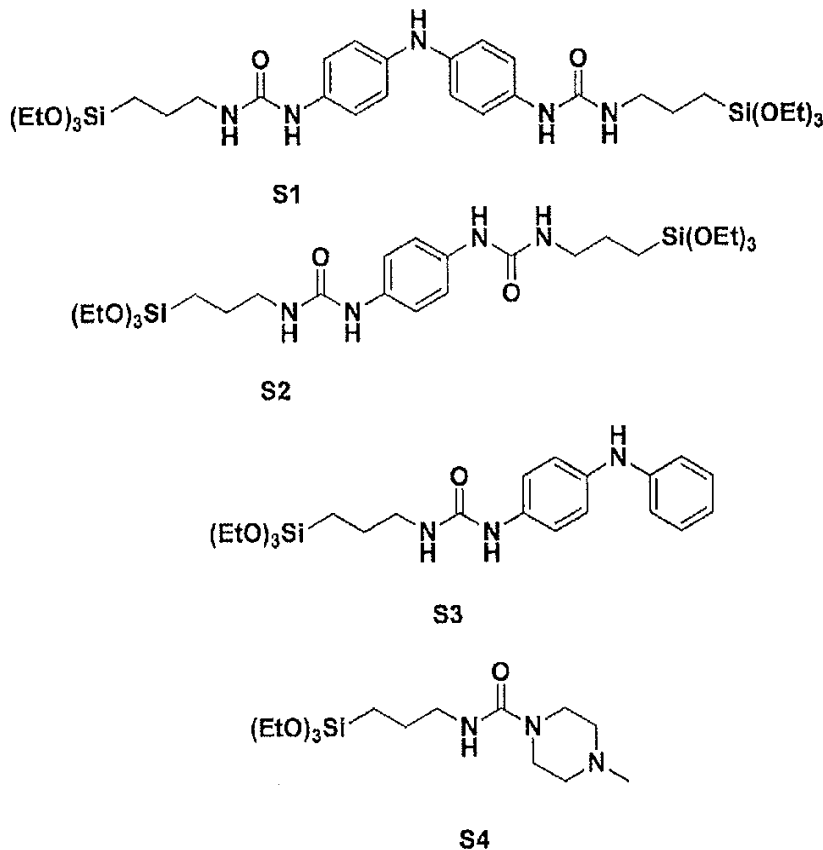
등의 비스무트계 화합물 ; 4 급 암모늄염 등을 들 수 있다. 이들 촉매는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다. 또, 이들 촉매는 액체이거나, 또는, 반응 용매에 용해되는 것이 바람직하다.

[0326] 촉매를 첨가하는 경우, 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 총 사용량 (질량) 에 대해, 0.005 wt% ~ 100 wt% 의 양으로 촉매를 사용해도 되고, 바람직하게는 0.05 wt% ~ 10 wt%, 더욱 바람직하게는 0.1 wt% ~ 5 wt% 이다. 촉매로서 유기 주석 화합물, 티탄 화합물, 비스무트계 화합물을 사용하는 것이면, 바람직하게는 동 0.005 wt% ~ 0.1 wt% 이다.

[0327] 본 반응은, 상압 또는 가압하에서 실시할 수 있고, 또 회분식이거나 연속식이어도 된다.

[0328] 바람직한 (D) 성분의 구체적인 예로서는, S1 내지 S4 중 어느 하나로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0329] [화학식 36]



[0330] (D) 성분의 화합물은, 너무 많으면 액정 배향성이나 프레틸트각에 영향을 주고, 너무 적으면 본 발명의 효과가 얻어지지 않는다. 그 때문에, (D) 성분의 화합물의 첨가량은, (A) 성분의 중합체에 대해, 0.1 ~ 20 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하다.

[0332] <유기 용매>

[0333] 본 발명에 사용되는 중합체 조성물에 사용하는 유기 용매는 수지 성분을 용해시키는 유기 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예를 이하에 든다.

[0334] N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸술폰, 테트라메틸우레아, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰, γ-부티로락톤, 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-에톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 시클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜-tert-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리

콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노프로필에테르, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 트리프로필렌글리콜메틸에테르 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 혼합하여 사용해도 된다.

[0335] 본 발명에 사용되는 중합체 조성물은 상기 (A), (B) 및 (C) 성분 이외의 성분을 함유해도 된다. 그 예로서는, 중합체 조성물을 도포했을 때의, 막두께 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 용매나 화합물, 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시키는 화합물 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되지 않는다.

[0336] 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 용매 (빈용매) 의 구체예로서는, 다음의 것을 들 수 있다.

[0337] 예를 들어, 이소프로필알코올, 메톡시메틸펜탄올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨, 에틸카르비톨아세테이트, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜-tert-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노프로필에테르, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 디이소프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 디이소부틸렌, 아밀아세테이트, 부틸부틸레이트, 부틸에테르, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥센, 프로필에테르, 디헥실에테르, 1-헥산올, n-헥산, n-펜탄, n-옥탄, 디에틸에테르, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-부톡시-2-프로판올, 1-페녹시-2-프로판올, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르-2-아세테이트, 프로필렌글리콜-1-모노에틸에테르-2-아세테이트, 디프로필렌글리콜, 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올, 락트산메틸에스테르, 락트산에틸에스테르, 락트산n-프로필에스테르, 락트산n-부틸에스테르, 락트산이소아밀에스테르 등의 저표면 장력을 갖는 용매 등을 들 수 있다.

[0338] 이들 빈용매는 1 종류이거나 복수 종류를 혼합하여 사용해도 된다. 상기 서술한 바와 같은 용매를 사용하는 경우에는, 중합체 조성물에 함유되는 용매 전체의 용해성을 현저하게 저하시키는 일이 없도록, 용매 전체의 5 질량% ~ 80 질량% 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 질량% ~ 60 질량% 이다.

[0339] 막두께의 균일성이나 표면 평활성을 향상시키는 화합물로서는, 불소계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제 및 실리콘계 계면 활성제 등을 들 수 있다.

[0340] 보다 구체적으로는, 예를 들어, 에프톱 (등록상표) 301, EF303, EF352 (토켄 프로덕츠사 제조), 메가팍크 (등록상표) F171, F173, R-30 (DIC 사 제조), 플로라드 FC430, FC431 (스미토모 3M 사 제조), 아사히가드 (등록상표) AG710 (아사히 글라스사 제조), 서플론 (등록상표) S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (AGC 세이미 케미컬사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 계면 활성제의 사용 비율은, 중합체 조성물에 함유되는 수지 성분의 100 질량부에 대해, 바람직하게는 0.01 질량부 ~ 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 ~ 1 질량부이다.

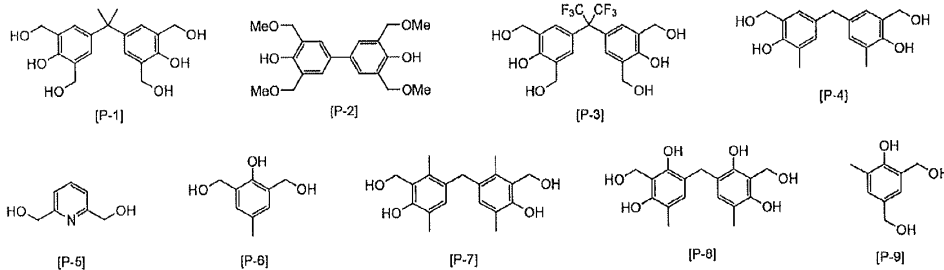
[0341] 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시키는 화합물의 구체예로서는, 다음에 나타내는 관능성 실란 함유 화합물 등을 들 수 있다.

[0342] 예를 들어, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-에톡시카르보닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-트리에톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, N-트리메톡시실릴프로필트리에틸렌트리아민, 10-트리메톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 10-트리에톡시실릴-1,4,7-트리아자데칸, 9-트리메톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, 9-트리에톡시실릴-3,6-디아자노닐아세테이트, N-벤질-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-벤질-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리메톡시실

란, N-비스(옥시에틸렌)-3-아미노프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0343] 또한, 기관과 액정 배향막의 밀착성의 향상에 더하여, 액정 표시 소자를 구성했을 때의 백라이트에 의한 전기 특성의 저하 등을 방지하는 목적으로, 이하와 같은 페노플라스트계나 에폭시기 함유 화합물의 첨가제를 중합체 조성물 중에 함유시켜도 된다. 구체적인 페노플라스트계 첨가제를 이하에 나타내지만, 이 구조로 한정되지 않는다.

[0344] [화학식 37]



[0345] 구체적인 에폭시기 함유 화합물로서는, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린디글리시딜에테르, 2,2-디브로모네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,3,5,6-테트라글리시딜-2,4-헥산디올, N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-자일렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시클로hex산, N,N,N',N'-테트라글리시딜-4,4'-디아미노디페닐메탄 등이 예시된다.

[0347] 기관과의 밀착성을 향상시키는 화합물을 사용하는 경우, 그 사용량은 중합체 조성물에 함유되는 수지 성분의 100 질량부에 대해 0.1 질량부 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 질량부 ~ 20 질량부이다. 사용량이 0.1 질량부 미만이면 밀착성 향상의 효과는 기대할 수 없고, 30 질량부보다 많아지면 액정의 배향성이 나빠지는 경우가 있다.

[0348] 첨가제로서 광 증감제를 사용할 수도 있다. 무색 증감제 및 삼중항 증감제가 바람직하다.

[0349] 광 증감제로서는, 방향족 니트로 화합물, 쿠마린(7-디에틸아미노-4-메틸쿠마린, 7-하이드록시-4-메틸쿠마린), 케토쿠마린, 카르보닐비스쿠마린, 방향족2-하이드록시케톤, 및 아미노 치환된, 방향족2-하이드록시케톤(2-하이드록시벤조페논, 모노- 혹은 디-p-(디메틸아미노)-2-하이드록시벤조페논), 아세토페논, 안트라퀴논, 크산톤, 티오크산톤, 벤즈안트론, 티아졸린(2-벤조일메틸렌-3-메틸-β-나프토티아졸린, 2-(β-나프토티아졸린)-3-메틸벤조티아졸린, 2-(α-나프토티아졸린)-3-메틸벤조티아졸린, 2-(4-비페노일메틸렌)-3-메틸벤조티아졸린, 2-(β-나프토티아졸린)-3-메틸-β-나프토티아졸린, 2-(4-비페노일메틸렌)-3-메틸-β-나프토티아졸린, 2-(p-플루오로벤조일메틸렌)-3-메틸-β-나프토티아졸린), 옥사졸린(2-벤조일메틸렌-3-메틸-β-나프토티옥사졸린, 2-(β-나프토티아졸린)-3-메틸벤조옥사졸린, 2-(α-나프토티아졸린)-3-메틸벤조옥사졸린, 2-(4-비페노일메틸렌)-3-메틸벤조옥사졸린, 2-(β-나프토티아졸린)-3-메틸-β-나프토티옥사졸린, 2-(4-비페노일메틸렌)-3-메틸-β-나프토티옥사졸린, 2-(p-플루오로벤조일메틸렌)-3-메틸-β-나프토티옥사졸린), 벤조티아졸, 니트로아닐린(m- 혹은 p-니트로아닐린, 2,4,6-트리니트로아닐린) 또는 니트로아세나프텐(5-니트로아세나프텐), (2-[(m-하이드록시-p-메톡시)스티릴]벤조티아졸, 벤조인알킬에테르, N-알킬화프탈론, 아세토페논케탈(2,2-디메톡시페닐에탄), 나프탈렌, 안트라센(2-나프탈렌메탄올, 2-나프탈렌카르복실산, 9-안트라센메탄올, 및 9-안트라센카르복실산), 벤조피란, 아조인돌리진, 페로쿠마린 등이 있다.

[0350] 바람직하게는, 방향족2-하이드록시케톤(벤조페논), 쿠마린, 케토쿠마린, 카르보닐비스쿠마린, 아세토페논, 안트라퀴논, 크산톤, 티오크산톤, 및 아세토페논케탈이다.

[0351] 중합체 조성물에는, 상기 서술한 것 외에, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위이면, 액정 배향막의 유전율이 나 도전성 등의 전기 특성을 변화시키는 목적으로, 유전체나 도전 물질, 나아가서는, 액정 배향막으로 했을 때의 막의 경도나 치밀도를 높이는 목적으로, 가교성 화합물을 첨가해도 된다.

[0352] 상기 서술한 중합체 조성물을 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 상에 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않는다.

- [0353] 도포 방법은, 공업적으로는, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 또는 잉크젯법 등으로 실시하는 방법이 일반적이다. 그 밖의 도포 방법으로는, 딥법, 롤 코터법, 슬릿 코터법, 스피너법 (회전 도포법) 또는 스프레이법 등이 있고, 목적에 따라 이들을 사용해도 된다.
- [0354] 회전계 구동용의 도전막을 갖는 기판 상에 중합체 조성물을 도포한 후는, 핫 플레이트, 열순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단에 의해 50 ~ 200 °C, 바람직하게는 50 ~ 150 °C 에서 용매를 증발시켜 도포막을 얻을 수 있다. 이 때의 건조 온도는 측사슬형 고분자의 액정상 발현 온도보다 낮은 것이 바람직하다.
- [0355] 도포막의 두께는, 너무 두꺼우면 액정 표시 소자의 소비 전력의 면에서 불리해지고, 너무 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하되는 경우가 있으므로, 바람직하게는 5 nm ~ 300 nm, 보다 바람직하게는 10 nm ~ 150 nm 이다.
- [0356] 또한, [I] 공정 후, 계속되는 [II] 공정 전에 도포막이 형성된 기판을 실온에까지 냉각시키는 공정을 설정하는 것도 가능하다.
- [0357] <공정 [II] >
- [0358] 공정 [II] 에서는, 공정 [I] 에서 얻어진 도포막에 편광된 자외선을 조사한다. 도포막의 막면에 편광된 자외선을 조사하는 경우, 기판에 대해 일정한 방향으로부터 편광판을 개재하여 편광된 자외선을 조사한다. 사용하는 자외선으로서는, 파장 100 nm ~ 400 nm 의 범위의 자외선을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 사용하는 도포막의 종류에 따라 필터 등을 개재하여 최적인 파장을 선택한다. 그리고, 예를 들어, 선택적으로 광가교 반응을 야기할 수 있도록, 파장 290 nm ~ 400 nm 의 범위의 자외선을 선택하여 사용할 수 있다. 자외선으로서는, 예를 들어, 고압 수은등으로부터 방사되는 광을 사용할 수 있다.
- [0359] 편광된 자외선의 조사량은 사용하는 도포막에 의존한다. 조사량은, 그 도포막에 있어서의, 편광된 자외선의 편광 방향과 평행한 방향의 자외선 흡광도와 수직인 방향의 자외선 흡광도의 차인 ΔA 의 최대치 (이하, ΔA_{max} 라고도 칭한다) 를 실현하는 편광 자외선의 양의 1 % ~ 70 % 의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 1 % ~ 50 % 의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0360] <공정 [III] >
- [0361] 공정 [III] 에서는, 공정 [II] 에서 편광된 자외선이 조사된 도포막을 가열한다. 가열에 의해, 도포막에 배향 제어능을 부여할 수 있다.
- [0362] 가열은 핫 플레이트, 열순환형 오븐 또는 IR (적외선) 형 오븐 등의 가열 수단을 사용할 수 있다. 가열 온도는 사용하는 도포막의 액정성을 발현시키는 온도를 고려하여 결정할 수 있다.
- [0363] 가열 온도는 측사슬형 고분자가 액정성을 발현하는 온도 (이하, 액정 발현 온도라고 한다) 의 온도 범위 내인 것이 바람직하다. 도포막과 같은 박막 표면의 경우, 도포막 표면의 액정 발현 온도는, 액정성을 발현할 수 있는 감광성의 측사슬형 고분자를 벌크로 관찰한 경우의 액정 발현 온도보다 낮은 것이 예상된다. 이 때문에, 가열 온도는 도포막 표면의 액정 발현 온도의 온도 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 즉, 편광 자외선 조사 후의 가열 온도의 온도 범위는 사용하는 측사슬형 고분자의 액정 발현 온도의 온도 범위의 하한보다 10 °C 낮은 온도를 하한으로 하고, 그 액정 온도 범위의 상한보다 10 °C 낮은 온도를 상한으로 하는 범위의 온도인 것이 바람직하다. 가열 온도가 상기 온도 범위보다 낮으면, 도포막에 있어서의 열에 의한 이방성의 증폭 효과가 불충분해지는 경향이 있고, 또 가열 온도가 상기 온도 범위보다 너무 높으면, 도포막 상태가 등방성의 액체 상태 (등방상) 에 가까워지는 경향이 있고, 이 경우, 자기 조직화에 의해 일방향으로 재배향하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0364] 또한, 액정 발현 온도는, 측사슬형 고분자 또는 도포막 표면이 고체상으로부터 액정상으로 상전이가 일어나는 유리 전이 온도 (T_g) 이상으로서, 액정상으로부터 아이소트로픽상 (등방상) 으로 상전이를 일으키는 아이소트로픽 상전이 온도 (T_{iso}) 이하의 온도를 말한다.
- [0365] 가열 후에 형성되는 도포막의 두께는, 공정 [I] 에서 기재한 동일한 이유에서, 바람직하게는 5 nm ~ 300 nm, 보다 바람직하게는 50 nm ~ 150 nm 인 것이 좋다.
- [0366] 이상의 공정을 가짐으로써, 본 발명의 제조 방법에서는, 고효율인, 도포막으로의 이방성의 도입을 실현할 수 있다. 그리고, 고효율로 액정 배향막이 형성된 기판을 제조할 수 있다.

[0367] <공정 [IV] >

[0368] [IV] 공정은, [III] 에서 얻어진, 횡전계 구동용의 도전막 상에 액정 배향막을 갖는 기관 (제 1 기관) 과, 마찬가지로 상기 [I'] ~ [III'] 에서 얻어진, 도전막을 가지지 않는 액정 배향막이 형성된 기관 (제 2 기관) 을, 액정을 개재하여, 쌍방의 액정 배향막이 상대하도록 대향 배치하고, 공지된 방법으로 액정 셀을 제작하여, 횡전계 구동형 액정 표시 소자를 제작하는 공정이다. 또한, 공정 [I'] ~ [III'] 는, 공정 [I] 에 있어서, 횡전계 구동용의 도전막을 갖는 기관 대신에, 그 횡전계 구동용 도전막을 가지지 않는 기관을 사용한 것 이외에, 공정 [I] ~ [III] 과 마찬가지로 실시할 수 있다. 공정 [I] ~ [III] 과 공정 [I'] ~ [III'] 의 차이점은, 상기 서술한 도전막의 유무 뿐이기 때문에, 공정 [I'] ~ [III'] 의 설명을 생략한다.

[0369] 액정 셀 또는 액정 표시 소자의 제작의 일례를 든다면, 상기 서술한 제 1 및 제 2 기관을 준비하고, 편방의 기관의 액정 배향막 상에 스페이서를 살포하고, 액정 배향막면이 내측이 되도록 하고, 다른 편방의 기관을 첩합 (貼合)하고, 액정을 감압 주입하여 밀봉하는 방법, 또는, 스페이서를 살포한 액정 배향막면에 액정을 적하한 후에, 기관을 첩합하여 밀봉을 실시하는 방법 등을 예시할 수 있다. 이 때, 편측의 기관에는 횡전계 구동용의 빗살과 같은 구조의 전극을 갖는 기관을 사용하는 것이 바람직하다. 이 때의 스페이서의 직경은 바람직하게는 1 μm ~ 30 μm, 보다 바람직하게는 2 μm ~ 10 μm 이다. 이 스페이서 직경이 액정층을 협지하는 1 쌍의 기관간 거리, 즉, 액정층의 두께를 결정하게 된다.

[0370] 본 발명의 도포막이 형성된 기관의 제조 방법은, 중합체 조성물을 기관 상에 도포하여 도포막을 형성한 후, 편광된 자외선을 조사한다. 이어서, 가열을 실시함으로써 측사슬형 고분자막에 대한 고효율인 이방성의 도입을 실현하고, 액정의 배향 제어능을 구비한 액정 배향막이 형성된 기관을 제조한다.

[0371] 본 발명에 사용하는 도포막에서는, 측사슬의 광 반응과 액정성에 기초하는 자기 조직화에 의해 야기되는 분자 재배향의 원리를 이용하여, 도포막에 대한 고효율인 이방성의 도입을 실현한다. 본 발명의 제조 방법에서는, 측사슬형 고분자에 광 반응성기로서 광 가교성기를 갖는 구조의 경우, 측사슬형 고분자를 사용하여 기관 상에 도포막을 형성한 후, 편광된 자외선을 조사하고, 이어서, 가열을 실시한 후, 액정 표시 소자를 제조한다.

[0372] 따라서, 본 발명의 방법에 사용하는 도포막은, 도포막으로의 편광된 자외선의 조사와 가열 처리를 순차 실시함으로써, 고효율로 이방성이 도입되어, 배향 제어능이 우수한 액정 배향막으로 할 수 있다.

[0373] 그리고, 본 발명의 방법에 사용하는 도포막에서는, 도포막으로의 편광된 자외선의 조사량과, 가열 처리에 있어서의 가열 온도를 최적화한다. 그것에 의해 고효율인, 도포막에 대한 이방성의 도입을 실현할 수 있다.

[0374] 본 발명에 사용되는 도포막에 대한 고효율인 이방성의 도입에 최적인 편광 자외선의 조사량은 그 도포막에 있어서 감광성기가 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응하는 양을 최적으로 하는 편광 자외선의 조사량에 대응한다. 본 발명에 사용되는 도포막에 대해 편광된 자외선을 조사한 결과, 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응하는 측사슬의 감광성기가 적으면, 충분한 광 반응량이 되지 않는다. 그 경우, 그 후에 가열해도 충분한 자기 조직화는 진행되지 않는다. 한편, 본 발명에 사용되는 도포막에서, 광 가교성기를 갖는 구조에 대해 편광된 자외선을 조사한 결과, 가교 반응하는 측사슬의 감광성기가 과잉이 되면 측사슬간에서의 가교 반응이 너무 진행되게 된다. 그 경우, 얻어지는 막은 강직해지고, 그 후의 가열에 의한 자기 조직화의 진행의 방해가 되는 경우가 있다. 또, 본 발명에 사용되는 도포막에서, 광 프리스 전위기를 갖는 구조에 대해 편광된 자외선을 조사한 결과, 광 프리스 전위 반응하는 측사슬의 감광성기가 과잉이 되면, 도포막의 액정성이 너무 저하되게 된다. 그 경우, 얻어지는 막의 액정성도 저하되고, 그 후의 가열에 의한 자기 조직화의 진행의 방해가 되는 경우가 있다. 또한, 광 프리스 전위기를 갖는 구조에 대해 편광된 자외선을 조사하는 경우, 자외선의 조사량이 너무 많으면, 측사슬형 고분자가 광 분해되고, 그 후의 가열에 의한 자기 조직화의 진행의 방해가 되는 경우가 있다.

[0375] 따라서, 본 발명에 사용되는 도포막에 있어서, 편광 자외선의 조사에 의해 측사슬의 감광성기가 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 혹은 광 프리스 전위 반응하는 최적인 양은 그 측사슬형 고분자막이 갖는 감광성기의 0.1 몰% ~ 40 몰% 로 하는 것이 바람직하고, 0.1 몰% ~ 20 몰% 로 하는 것이 보다 바람직하다. 광 반응하는 측사슬의 감광성기의 양을 이와 같은 범위로 함으로써, 그 후의 가열 처리에서의 자기 조직화가 효율적으로 진행되고, 막 중에서의 고효율인 이방성의 형성이 가능해진다.

[0376] 본 발명의 방법에 사용하는 도포막에서는, 편광된 자외선의 조사량의 최적화에 의해, 측사슬형 고분자막의 측사슬에 있어서의, 감광성기의 광 가교 반응이나 광 이성화 반응, 또는 광 프리스 전위 반응의 양을 최적화한다.

그리고, 그 후의 가열 처리와 아울러, 고효율인, 본 발명에 사용되는 도포막에 대한 이방성의 도입을 실현한다. 그 경우, 바람직한 편광 자외선의 양에 대해서는, 본 발명에 사용되는 도포막의 자외 흡수의 평가에 기초하여 실시하는 것이 가능하다.

[0377] 즉, 본 발명에 사용되는 도포막에 대해, 편광 자외선 조사 후의, 편광된 자외선의 편광 방향과 평행한 방향의 자외선 흡수와, 수직인 방향의 자외선 흡수를 각각 측정한다. 자외 흡수의 측정 결과로부터, 그 도포막에 있어서의, 편광된 자외선의 편광 방향과 평행한 방향의 자외선 흡광도와 수직인 방향의 자외선 흡광도의 차인 ΔA 를 평가한다. 그리고, 본 발명에 사용되는 도포막에 있어서 실현되는 ΔA 의 최대치 (ΔA_{max}) 와 그것을 실현하는 편광 자외선의 조사량을 구한다. 본 발명의 제조 방법에서는, 이 ΔA_{max} 를 실현하는 편광 자외선 조사량을 기준으로 하여, 액정 배향막의 제조에 있어서 조사하는, 바람직한 양의 편광된 자외선량을 결정할 수 있다.

[0378] 본 발명의 제조 방법에서는, 본 발명에 사용되는 도포막으로의 편광된 자외선의 조사량을, ΔA_{max} 를 실현하는 편광 자외선의 양의 1 % ~ 70 % 의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 1 % ~ 50 % 의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 사용되는 도포막에 있어서, ΔA_{max} 를 실현하는 편광 자외선의 양의 1 % ~ 50 % 의 범위 내의 편광 자외선의 조사량은, 그 측사슬형 고분자막이 갖는 감광성기 전체의 0.1 몰% ~ 20 몰% 를 광 가교 반응시키는 편광 자외선의 양에 상당한다.

[0379] 이상으로부터, 본 발명의 제조 방법에서는, 도포막에 대한 고효율인 이방성의 도입을 실현하기 위해, 그 측사슬형 고분자의 액정 온도 범위를 기준으로 하여, 상기 서술한 바와 같은 바람직한 가열 온도를 정하는 것이 좋다. 따라서, 예를 들어, 본 발명에 사용되는 측사슬형 고분자의 액정 온도 범위가 100 °C ~ 200 °C 인 경우, 편광 자외선 조사 후의 가열 온도를 90 °C ~ 190 °C 로 하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 본 발명에 사용되는 도포막에 있어서, 보다 큰 이방성이 부여되게 된다.

[0380] 이렇게 함으로써, 본 발명에 의해 제공되는 액정 표시 소자는 광이나 열 등의 외부 스트레스에 대해 높은 신뢰성을 나타내게 된다.

[0381] 이상과 같이 하여, 본 발명의 방법에 의해 제조된 회전계 구동형 액정 표시 소자용 기관 또는 그 기관을 갖는 회전계 구동형 액정 표시 소자는 신뢰성이 우수한 것이 되고, 대화면으로 고정밀한 액정 텔레비전 등에 바람직하게 이용할 수 있다.

[0382] 이하, 실시예를 이용하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명은, 그 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0383] 실시예

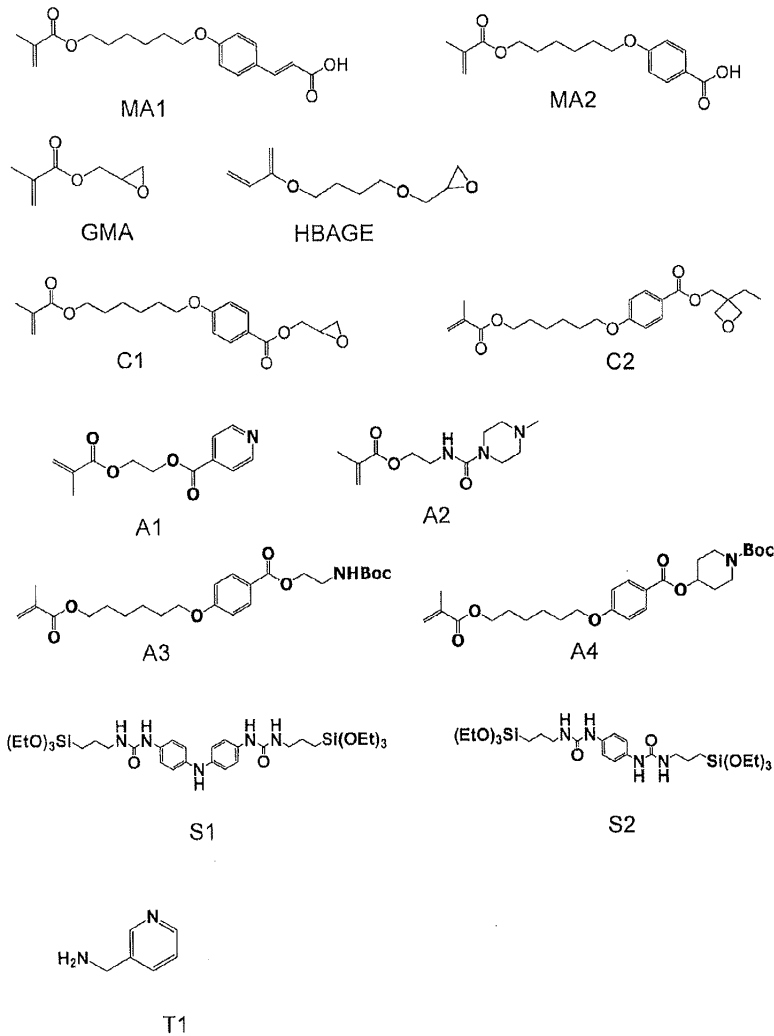
[0384] 실시예에서 사용하는 메타크릴 모노머 MA1, MA2, 에폭시 측사슬을 갖는 모노머로서 GMA, HBAGE, G1 그리고 첨가제 T1 을 이하에 나타낸다.

[0385] 또한, MA1 및 MA2 는, 각각, 다음과 같이 하여 합성했다. 즉, MA1 은 특허문헌 (WO2011-084546) 에 기재된 합성법으로 합성했다. MA2 는 특허문헌 (일본 공개특허공보 평9-118717) 에 기재된 합성법으로 합성했다.

[0386] G1 은 하기 합성예 1 에 기재된 합성법으로 합성했다.

[0387] GMA (메타크릴산글리시딜), HBAGE (하이드록시부틸아크릴레이트글리시딜에테르), 첨가제 T1 (3-아미노메틸피리딘) 은, 시판 구입 가능한 것을 사용했다.

[0388] [화학식 38]

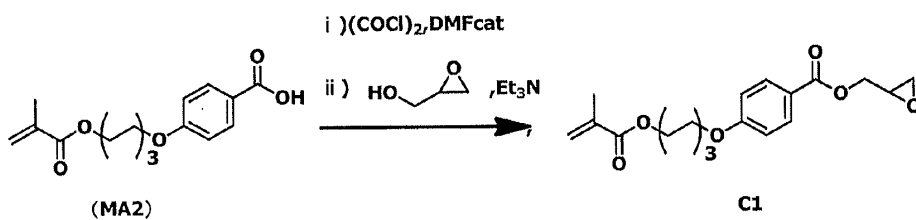


[0389]

[0390] <합성에 1>

[0391] 특정 글리시딜 화합물 (C1) 의 합성

[0392] [화학식 39]



[0393]

[0394] 카르복실산 유도체 (MA2) (18.4 g, 60 mmol) 의 THF (테트라하이드로푸란) 용액 (184 g) 에, (COCl)₂ (옥살릴클로라이드) (11.4 g, 90 mmol) 와 DMF (디메틸포름아미드) 를 2 방울 첨가하여, 실온에서 2 시간 반응시켰다.

이 용액을 농축하여 얻어진 개체를, THF (350 g) 로 용해시켰다. 이 용액을, 글리시딜 (8.89 g, 120 mmol) 과 트리에틸아민 (13.4 g, 132 mmol) 의 THF 용액 (88 g) 에, 1 시간에 걸쳐 적하하고, 18 시간 반응시켰다. 그 후, 아세트산에틸 (500 g) 을 첨가하여 물 (300 g) 로 3 회 유기상을 세정하여, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 여과에 의해 황산마그네슘을 제거한 후, 농축함으로써 비정제물을 얻었다. 얻어진 비정제물을 아세트산에틸과 헥산을 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피를 실시하여, 백색 고체로 C1 을 얻었다. (수량 : 14.9 g, 69 %).

[0395] 글리시딜 유도체 (C1) :

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm) : 8.01 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 6.01 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 4.65-4.61 (m, 1H), 4.18-4.12 (m, 3H), 4.02 (t, 2H), 3.36-3.32 (m, 1H), 2.91-2.89 (m, 1H), 2.74-2.72 (m, 1H), 1.95-1.94 (m, 3H), 1.86-1.79 (m, 2H), 1.76-1.69 (m, 2H), 1.57-1.44 (m, 4H).

[0396]

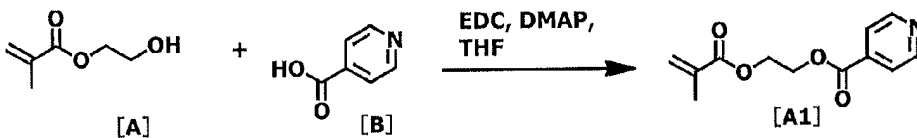
<합성에 2>

[0397]

화합물 A1 의 합성

[0398]

[화학식 40]



[0400]

1 l 4 구 플라스크에, 화합물 [A] (63.42 g, 287 mmol), 화합물 [B] (50.00 g, 406 mmol), EDC (N-에틸-N'-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드염산염) (93.43 g, 487 mmol), DMAP (4-디메틸아미노피리딘) (4.96 g, 40.6 mmol), THF (500 g) 를 첨가하여 23 °C 에서 반응을 실시했다. HPLC 로 반응 추적을 실시하여, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 증류수 (3 l) 에 따르고, 아세트산에틸 (1 l) 을 첨가하여, 분액 조작으로 수층을 제거했다. 그 후, 유기층을 증류수 (1 l) 로 2 회 세정한 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 여과, 이베퍼레이터로 용매 증류 제거함으로써, 오일상 화합물로서 화합물 [A1] 을 86.3 g 얻었다 (수율 92 %).

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ ppm):8.81-8.79(2H, dd), 7.86-7.85(2H, dd), 6.16-6.14(1H, m), 5.62-5.60(1H, m), 4.63-4.61(2H, m), 5.62-5.60(2H, m), 4.63-4.61(2H, m), 4.52-4.60(2H, m), 1.97-1.95(3H, m).

[0402]

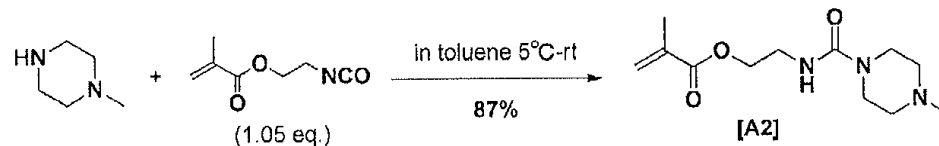
<합성에 3>

[0403]

화합물 A2 의 합성

[0404]

[화학식 41]



[0406]

500 ml 4 구 플라스크에 1-메틸피페라진 15.00 g, 톨루엔 120 g 을 주입하고, 5 °C 에서 교반하, 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트 24.40 g 을 톨루엔 30 g 으로 희석한 용액을 50 분간에 걸쳐 적하한 후, 실온에서 3 시간 교반했다. 다음으로, 반응액을 이베퍼레이터로 감압 농축함으로써 약 반의 중량으로 조정한 후, 헵탄 75 g 을 첨가했다. 계속해서, 5 °C 에서 잠시 교반함으로써 석출된 결정을 감압 흡인 여과한 후, 감압 건조시켜, 화합물 [A2] 를 33.26 g 얻었다 (수율 : 87 %, 색상 : 백색 결정).

[0407]

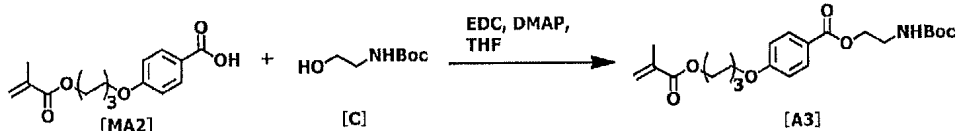
¹H-NMR(400MHz) in d₆-DMSO : 6.65ppm (m, 1H), 6.06ppm(s, 1H), 5.67ppm(s, 1H), 4.08ppm (t, J = 6.0 Hz, 2H), 3.38-3.15ppm (m, 6H), 2.22ppm (t, J = 4.8 Hz, 4H), 2.15ppm (s, 3H), 1.88ppm (s, 3H)

[0408]

[0409] <합성예 4>

[0410] 화합물 A3 의 합성

[0411] [화학식 42]



[0412]

[0413] 카르복실산 유도체 [MA2] (86.39 g, 282 mmol), 화합물 [C] (50.00 g, 310 mmol), EDC (64.87 g, 338 mmol), DMAP (3.45 g, 28.2 mmol), THF (900 g) 를 첨가하여 23 °C 에서 반응을 실시했다. HPLC 로 반응 추적을 실시하여, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 증류수 (4 ℓ) 에 따르고, 아세트산에틸 (1 ℓ) 을 첨가하여, 분액 조작으로 수층을 제거했다. 그 후, 유기층을 증류수 (1 ℓ) 로 2 회 세정한 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 여과, 이배퍼레이터로 용매 증류 제거함으로써, 오일상 화합물로서 화합물 [A3] 을 121.7 g 얻었다 (수율 96 %).

[0413]

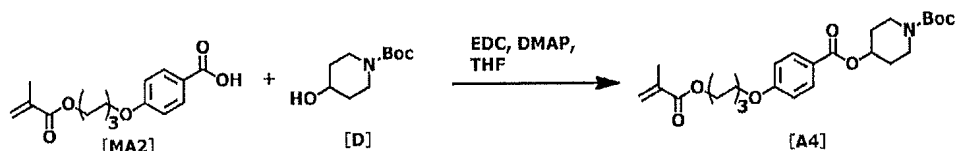
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm):7.92(2H, d), 7.01(2H, d), 7.06(1H, t), 6.01(1H, m), 5.65(1H, m), 4.17(2H, t), 4.08(2H, t), 4.05-4.02(2H, m), 3.29-3.26(2H, m), 1.86(3H, s), 1.75-1.72(2H, m), 1.65-1.62(2H, m), 1.50-1.36(17H, m).

[0414]

[0415] <합성예 5>

[0416] 화합물 A4 의 합성

[0417] [화학식 43]



[0418]

[0419] 카르복실산 유도체 [MA2] (69.17 g, 286 mmol), 화합물 [D] (50.00 g, 248 mmol), EDC (51.95 g, 271 mmol), DMAP (2.76 g, 22.58 mmol), THF (700 g) 를 첨가하여 23 °C 에서 반응을 실시했다. HPLC 로 반응 추적을 실시하여, 반응 종료를 확인 후, 반응 용액을 증류수 (4 ℓ) 에 따르고, 아세트산에틸 (1 ℓ) 을 첨가하여, 분액 조작으로 수층을 제거했다. 그 후, 유기층을 증류수 (1 ℓ) 로 2 회 세정한 후, 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 그 후, 여과, 이배퍼레이터로 용매 증류 제거함으로써, 오일상 화합물로서 화합물 [A4] 를 100.9 g 얻었다 (수율 91 %).

[0419]

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, δ ppm):7.91(2H, d), 6.92(2H, d), 6.01(1H, s), 5.65(1H, s), 4.14-4.06(2H, m), 3.67-3.60(2H, m), 3.34-3.27(1H, m), 2.98-2.93(1H, m), 1.87(3H, s), 1.79-1.38(24H, m).

[0420]

[0421] 그 외에, 본 실시예에서 사용하는 시약의 약호를 이하에 나타낸다.

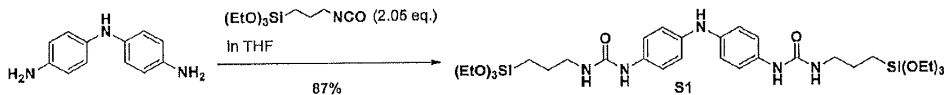
[0422] (유기 용매)

[0423] THF : 테트라하이드로푸란.

- [0424] NMP : N-메틸-2-피롤리돈.
- [0425] BC : 부틸셀로솔브.
- [0426] PB : 프로필렌글리콜모노부틸에테르
- [0427] (중합 개시제)
- [0428] AIBN : 2,2'-아조비스이소부티로니트릴.

[0429] <화합물 S1 의 합성>

[0430] [화학식 44]



[0431]

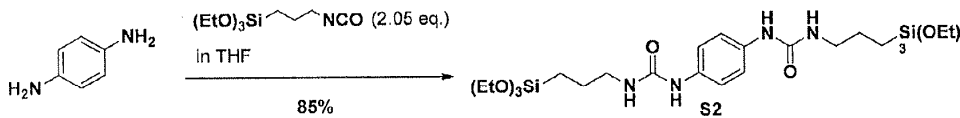
[0432] 2 l 4 구 플라스크에, 4,4'-디아미노디페닐아민 20.00 g, THF 300 g 을 주입하고, 빙랭 교반하, 트리에톡시실릴프로필이소시아네이트 50.90 g 을 THF 100 g 으로 희석한 용액을, 30 분간에 걸쳐 적하한 후, 실온에서 18 시간 교반했다. 그 후, 반응액을 감압 농축하여 THF 를 반량 정도 증류 제거했다. 다음으로, 실온에서 아세토니트릴 720 g 을 첨가하고, 30 분간 교반한 후, 5 °C 에서 잠시 교반했다. 이로써 석출된 결정을 감압 여과, 감압 건조시켜, 화합물 S1 60.70 g 을 얻었다 (수율 : 87 %, 색상 : 백색 고체).

¹H-NMR(400MHz) in d6-DMSO : 8.10ppm(s, 2H), 7.61ppm(s, 1H), 7.20ppm(d, J = 7.6Hz, 4H), 6.87ppm(d, J = 7.6Hz, 4H), 6.04-6.00ppm(m, 2H), 3.75ppm(q, J = 6.8Hz, 12H), 3.34ppm(s, 2H), 3.06-3.00ppm(m, 4H), 1.50-1.42ppm(m, 4H), 1.14ppm(t, J = 6.8Hz, 18H), 0.58-0.52ppm(m, 4H).

[0433]

[0434] <화합물 S2 의 합성>

[0435] [화학식 45]



[0436]

[0437] 300 ml 4 구 플라스크에, 1,4-디아미노벤젠 4.00 g, THF 60 g 을 주입하고, 빙랭 교반하, 트리에톡시실릴프로필이소시아네이트 18.76 g 을 THF 20 g 으로 희석한 용액을, 1.5 시간에 걸쳐 적하한 후, 실온에서 18 시간 교반했다. 그 후, 반응액 중에 석출된 결정을 감압 여과하고, 이것을 다른 300 ml 4 구 플라스크로 옮겼다. 다음으로, 이것에 아세토니트릴 100 g 을 첨가한 후, 실온에서 잠시 교반했다. 이로써 얻어진 결정 슬러리를 감압 여과, 감압 건조시켜, 화합물 S2 18.98 g 을 얻었다 (수율 : 85 %, 색상 : 백색 고체).

¹H-NMR(400MHz) in CDCl₃ : 7.60-7.47ppm(br, 2H), 6.51ppm(s, 4H), 6.46-6.30ppm(br, 2H), 3.81ppm(q, J = 6.8Hz, 12H), 3.24-3.10ppm(m, 4H), 1.70-1.57ppm(m, 4H), 1.22ppm(t, J = 6.8Hz, 18H), 0.67-0.62ppm(m, 4H).

[0438]

[0439] <폴리머 합성에 11>

[0440] MA1 (3.98 g), MA2 (5.51 g), GMA (0.04 g), A1 (0.07 g) 을 THF (40.0 g) 중에 용해하고, 다이아프램 펌프로 탈기를 실시한 후, AIBN (0.24 g) 을 첨가하여 다시 탈기를 실시했다. 이 후, 60 °C 에서 6 시간 반응시켜 메타크릴레이트의 폴리머 용액을 얻었다. 이 폴리머 용액을 메탄올 (300 ml) 에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 감압 건조시켜 메타크릴레이트 폴리머 분말 P11 을 얻었다.

[0441] <폴리머 합성에 12 ~ 21>

[0442] 표 1 에 나타내는 조성을 폴리머 합성에 11 과 동일한 방법을 사용하여 합성했다.

표 1

		모노머 A	모노머 B	가교 모노머	아미드계 모노머	개시제	용매
합성예 1 2	P12	MA1 3.98g	MA2 5.51g	GMA 0.12g	A1 0.07g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 1 3	P13	MA1 3.98g	MA2 5.51g	GMA 0.12g	A1 0.04g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 1 4	P14	MA1 3.98g	MA2 5.51g	GMA 0.12g	A2 0.08g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 1 5	P15	MA1 3.98g	MA2 5.51g	GMA 0.12g	A3 0.15g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 1 6	P16	MA1 3.98g	MA2 5.51g	GMA 0.12g	A4 0.14g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 1 7	P17	MA1 3.98g	MA2 5.51g	GMA 0.21g	A1 0.07g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 1 8	P18	MA1 3.98g	MA2 5.51g	HBAGE 0.19g	A1 0.07g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 1 9	P19	MA1 3.98g	MA2 5.51g	HBAGE 0.32g	A1 0.07g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 2 0	P20	MA1 3.98g	MA2 5.51g	C1 0.43	A1 0.07g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
합성예 2 1	P21	MA1 3.98g	MA2 5.51g	C2 0.36g	A1 0.07g	AIBN 0.25g	THF 40.0g

[0443]

[0444] <실시예 11>

[0445] 폴리머 합성 11 에서 얻어진 메타크릴레이트 폴리머 분말 P11 (0.4 g) 에 N-에틸-2-피롤리돈 (NEP) (5.1 g) 을 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에, PB (4.5 g) 를 첨가하여 교반함으로써, 폴리머 용액 T11 을 얻었다. 이 폴리머 용액은, 그대로 액정 배향막을 형성하기 위한 액정 배향제로 했다.

[0446] <실시예 12 ~ 25>

[0447] 표 2 에 나타내는 조성을 실시예 11 과 동일한 방법을 사용하여 액정 배향제를 조정하여 실시예 12 ~ 25 의 액정 배향제 T12 ~ T25 를 얻었다.

표 2

		폴리머	첨가제	용매	
실시예 11	T11	P11 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 12	T12	P11 0.4g	S1 0.012g	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 13	T13	P11 0.4g	S2 0.012g	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 14	T14	P12 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 15	T15	P12 0.4g	S1 0.012g	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 16	T16	P12 0.4g	S2 0.012g	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 17	T17	P13 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 18	T18	P14 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 19	T19	P15 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 20	T20	P16 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 21	T21	P17 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 22	T22	P18 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 23	T23	P19 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 24	T24	P20 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g
실시예 25	T25	P21 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g

[0448]

[0449]

<컨트롤 폴리머 합성예 1>

[0450]

M1 (3.98 g), M2 (5.51 g) 를 THF (40.0 g) 중에 용해하고, 다이아프램 펌프로 탈기를 실시한 후, AIBN (0.24 g) 을 첨가하고 다시 탈기를 실시했다. 이 후, 60 °C 에서 6 시간 반응시켜 메타크릴레이트의 폴리머 용액을 얻었다. 이 폴리머 용액을 메탄올 (300 ml) 에 적하하고, 얻어진 침전물을 여과했다. 이 침전물을 메탄올로 세정하고, 감압 건조시켜 메타크릴레이트 폴리머 분말 CP1 을 얻었다.

[0451]

<컨트롤 폴리머 합성예 2 ~ 4>

[0452]

표 3 에 나타내는 조성을 컨트롤 폴리머 합성예 1 과 동일한 방법을 사용하여 합성했다.

표 3

	폴리머	모노머 A	모노머 B	가교 모노머	개시제	용매
컨트롤 폴리머 합성예 2	CP2	M1 3.98g	M2 5.51g	GMA 0.04g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
컨트롤 폴리머 합성예 3	CP3	M1 3.98g	M2 5.51g	GMA 0.12g	AIBN 0.25g	THF 40.0g
컨트롤 폴리머 합성예 4	CP4	M1 3.98g	M2 5.51g	GMA 0.21g	AIBN 0.25g	THF 40.0g

[0453]

[0454]

<컨트롤 11>

[0455]

컨트롤 폴리머 합성예 1 에서 얻어진 메타크릴레이트 폴리머 분말 CP1 (0.4 g) 에 NEP (5.1 g) 를 첨가하고, 실

온에서 1 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에, PB (4.5 g) 를 첨가하여 교반함으로써, 폴리머 용액 CT11 을 얻었다. 이 폴리머 용액은, 그대로 액정 배향막을 형성하기 위한 액정 배향제로 했다.

[0456] <컨트롤 12 ~ 16>

[0457] 표 4 에 나타내는 조성을 컨트롤 11 과 동일한 방법을 사용하여 액정 배향제를 조정하여 컨트롤 12 ~ 16 의 액정 배향제 CT12 ~ CT16 을 얻었다.

표 4

		폴리머	첨가제	용매		고형분 농도
컨트롤 12	CT12	CP2 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g	4wt%
컨트롤 13	CT13	CP3 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g	4wt%
컨트롤 14	CT14	CP4 0.4g	-	PB 4.5g	NEP 5.1g	4wt%
컨트롤 15	CT15	CP2 0.4g	S1 0.012g	PB 4.5g	NEP 5.1g	4wt%
컨트롤 16	CT16	CP2 0.4g	S2 0.012g	PB 4.5g	NEP 5.1g	4wt%

[0458]

[0459] <액정 셀의 제작>

[0460] 실시예 11 에서 얻어진 액정 배향제 (T11) 을 0.45 μm 의 필터로 여과한 후, 투명 전극이 형성된 유리 기판 위에 스핀 코트하고, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트 상에서 90 초간 건조 후, 막두께 100 nm 의 액정 배향막을 형성했다.

이어서, 도막면에 편광관을 개재하여 313 nm 의 자외선을 15 mJ/cm^2 조사한 후에 140 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트로 10 분간 가열하여, 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 이와 같은 액정 배향막이 형성된 기판을 2 매 준비하고, 일방의 기판의 액정 배향막면에 6 μm 의 스페이서를 설치한 후, 2 매의 기판의 러빙 방향이 평행이 되도록 하여 조합하고, 액정 주입구를 남겨 주위를 시일하고, 셀 갭이 4 μm 인 빈 셀을 제작했다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정 MLC-3019 (머크 주식회사 제조) 를 주입하고, 주입구를 봉지하여, 액정이 평행 배향된 액정 셀을 얻었다.

[0461] 실시예 12 ~ 25 에서 얻어진 액정 배향제 T12 ~ T25, 컨트롤 11 ~ 16 에서 얻어진 액정 배향제 CT11 ~ CT16 을 사용하여, 동일하게 액정 셀을 제조했다.

[0462] <잔상 평가>

[0463] 상기에서 준비한 IPS 모드용 액정 셀을, 편광축이 직교하도록 배치된 2 매의 편광관의 사이에 설치하고, 전압 무인가 상태로 백라이트를 점등시켜 두고, 투과광의 휘도가 가장 작아지도록 액정 셀의 배치 각도를 조정했다.

그리고, 화소의 제 2 영역이 가장 어두워지는 각도로부터 제 1 영역이 가장 어두워지는 각도까지 액정 셀을 회전시켰을 때의 회전 각도를 초기 배향 방위각으로서 산출했다. 이어서, 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 중에서, 주파수 30 Hz 에서 16 V_{pp} 의 교류 전압을 168 시간 인가 (印加) 했다. 그 후, 액정 셀의 화소 전극과 대향 전극의 사이를 쇼트시킨 상태로 하고, 그대로 실온에 1 시간 방치했다. 방치 후, 동일하게 하여 배향 방위각을 측정하고, 교류 구동 전후의 배향 방위각의 차를 각도 Δ (deg.) 로서 산출했다. 그 밖의 실시예에서도 동일하게 측정했다. 그 결과, 모든 실시예에 있어서, 각도 Δ 가 0.1 이하였다. 액정성을 발현하는 측사슬형 고분자막에 자외선을 조사 후, 액정 발현 온도 범위에서 가열함으로써, 자기 조직화에 의해 고분자 전체에서 고효율로 액정 배향능이 부여되어 있기 때문인지, 장기의 AC 구동 후도 배향 방위의 어긋남은 거의 관측되지 않았다.

[0464] <VHR 평가>

[0465] VHR 의 평가는, 얻어진 액정 셀에, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도하에서 1 V 의 전압을 60 μs 간 인가 (印加) 하고, 16.67 ms 후의 전압을 측정하여, 전압이 어느 정도 유지되어 있는지를 전압 유지율로서 계산했다. 액정 셀 제조 직후에 측정한 VHR 을 VHR1, VHR1 측정 후, 백라이트 상에서 1 주간 에이징을 실시한 후 측정한 VHR 을 VHR2 로 했

다. 또한, 전압 유지율의 측정에는, 토요 테크니카사 제조의 전압 유지율 측정 장치 VHR-1 을 사용했다.

[0466] 실시예 11 ~ 25 및 컨트롤 11 ~ 16 의 액정 배향제의 VHR 의 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

		VHR1	VHR2
실시예 11	T11	97.00%	97.00%
실시예 12	T12	98.50%	98.30%
실시예 13	T13	98.30%	98.20%
실시예 14	T14	97.70%	97.70%
실시예 15	T15	98.80%	98.70%
실시예 16	T16	98.50%	98.50%
실시예 17	T17	97.60%	97.60%
실시예 18	T18	97.60%	97.60%
실시예 19	T19	97.40%	97.40%
실시예 20	T20	97.30%	97.10%
실시예 21	T21	97.80%	97.50%
실시예 22	T22	97.30%	97.30%
실시예 23	T23	97.40%	97.40%
실시예 24	T24	97.40%	97.40%
실시예 25	T25	96.60%	96.50%
컨트롤 11	CT11	95.00%	90.50%
컨트롤 12	CT12	95.40%	91.50%
컨트롤 13	CT13	95.80%	92.30%
컨트롤 14	CT14	95.90%	92.80%
컨트롤 15	CT15	97.90%	95.40%
컨트롤 16	CT16	97.50%	95.40%

[0467]

[0468] 표 5 로부터, 실시예 11 ~ 25 에 있어서, 예폭시기를 갖는 모노머와 아미드기를 갖는 모노머를 양방 공중합함으로써, 아미드기를 갖는 모노머를 공중합하지 않는 컨트롤 11 ~ 16 과 비교해서, VHR1 이 향상되는 것을 알 수 있다. 또 백라이트 에이징에 의한 VHR(VHR2) 의 저하도 억제되어 있다.