



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월05일
(11) 등록번호 10-1102680
(24) 등록일자 2011년12월28일

(51) Int. Cl.

C07C 69/614 (2006.01) *C07C 57/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-0091854

(22) 출원일자 2004년11월11일

심사청구일자 2009년06월08일

(65) 공개번호 10-2005-0045909

(43) 공개일자 2005년05월17일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00382344 2003년11월12일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP08021915 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

제이에스알 가부시끼가이샤

일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오

(72) 발명자

오비, 마사끼

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 1 0고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

무쯔가, 야스아끼

일본 도오교오도 주오오구 츠키지 5쥬오메 6반 1 0고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

주성민, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김중호

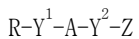
(54) 중합성 화합물

(57) 요약

본 발명은 액정 표시 소자 내에서 중합시킴으로써 콘트라스트가 높고, 전압 유지율이 높고, 게다가 잔류 DC 전압이 낮은 액정 표시 소자를 제조할 수 있는 중합성 화합물을 제공한다.

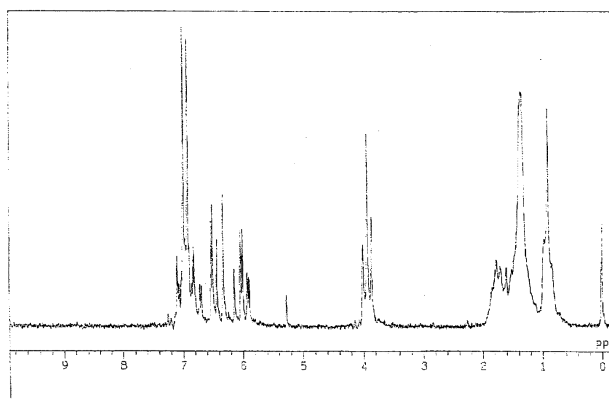
또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내지는 중합성 화합물을 제공한다.

<화학식 1>



식 중, R은 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기이고, A는 시클로헥실렌기, 비시클로헥실렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기 및 나프틸렌기로부터 선택되는 2가의 유기기이고, Y¹ 및 Y²는 상호 독립적으로 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합 및 아마이드 결합으로부터 선택되는 결합기이며, Z는 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 관능기이다.

대표도

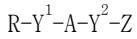


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내지는 중합성 화합물.

<화학식 1>



(식 중, R은 탄소수 6 내지 30의 직쇄상 알킬기이고, A는 페닐렌기이고, Y¹은 에테르 결합이고, Y²는 에스테르 결합이며, Z는 에테닐기 또는 1-메틸에테닐기이되, 단 A의 페닐렌기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 할로젠 원자 또는 페닐기로 치환되어 있을 수도 있음)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R이 탄소수 6 내지 20의 직쇄상 알킬기인 중합성 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적층 배향막을 제조하기 위해 사용되는 중합성 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 중합성 화합물 및 액정을 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 5

제4항에 있어서, 디(메트)아크릴레이트를 추가로 함유하는 혼합물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 디(메트)아크릴레이트가 디메틸올-트리시클로데칸 디아크릴레이트인 혼합물.

청구항 7

제4항에 있어서, 액정이 네마틱형 액정인 혼합물.

청구항 8

제1 액정 배향막이 형성된 2장의 기관 사이에 제4항에 기재된 혼합물을 충전하고, 이어서 방사선을 조사하여 상기 혼합물 중의 중합성 화합물을 중합시켜 상기 제1 액정 배향막 상에 제2 액정 배향막을 형성시킴으로써 적층 배향막을 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0003] 본 발명은 중합성 화합물에 관한 것이다. 더욱 자세하게는, 액정 표시 소자에 유용한 중합성 화합물에 관한 것이다.

[0004] 현재, 액정 표시 소자로는 투명 도전막이 설치되어 있는 기관 표면에 폴리아미드산, 폴리이미드 등을 포함하는 액정 배향막을 형성하여 액정 표시 소자용 기관을 이루고, 그 2장을 대향 배치하여 그의 간극 내에 양의 유전 이방성을 갖는 네마틱형 액정층을 형성하여 샌드위치 구조의 셀을 이루고, 해당 액정 분자의 장축이 한쪽 기관에서 다른쪽 기관을 향해 연속적으로 90 도 비틀어지도록 한, 소위 TN형(Twisted Nematic) 액정 셀을 갖는 TN형

액정 표시 소자가 잘 알려져 있다. 또한, 최근에는 TN형 액정 표시 소자에 비하여 콘트라스트가 높고, 그의 시각 의존성이 작은 STN(Super Twisted Nematic)형 액정 표시 소자가 개발되어 있다. 이 STN형 액정 표시 소자는 네마틱형 액정에 광학 활성 물질인 키랄제를 혼합한 것을 액정으로서 이용하고, 해당 액정 분자의 장축이 기관 사이에서 180 도 이상에 걸쳐 연속적으로 비틀어지는 상태가 됨으로써 발생하는 복굴절 효과를 이용하는 것이다. 이들 TN형 액정 표시 소자 및 STN형 액정 표시 소자에 있어서의 액정의 배향은, 통상 러빙 처리가 실시된 액정 배향막에 의해 발현되는 것이다.

[0005] 이들에 대하여, "액정" vol. 3 No. 2 117(1999년) 및 일본 특허 공개 (평)11-258605호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, ITO 위에 돌기를 형성하여 액정의 배향 방향을 제어하는 MVA 방식이나, "액정" vol. 3 No. 4 272(1999년)에 기재되어 있는 것과 같은 전극 구조를 연구하여 배향 방향을 제어하는 EVA 방식, "Jpn Appl. phys." Vol 36 428(1997년)에 기재되어 있는 것과 같은 광 조사에 의해서 배향막을 변성하여 배향 방향을 제어하는 광배향 방식 등의 수직 배향형 액정 표시 소자가 제안되어 있다. 이러한 수직 배향형 액정 표시 소자는 시야각, 콘트라스트 등이 우수하고, 액정 배향막의 형성에 있어서 러빙 처리를 행하지 않아도 좋은 점 등, 제조 공정면에서도 우수하다. 그러나 상술한 TN형, STN형의 액정 표시 소자와 비교하여 성능은 아직 불충분하여, 특히 수직 배향성 및 액정 표시 소자의 잔상 소거 시간에 관한 성능 향상이 요망되고 있다.

[0006] 한편, 액정의 배향 제어에서, 특히 기관면에 대하여 수직으로 배향하는 호메오토프릭 배향은 레시틴이나 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드 등의 소수성기를 갖는 화합물을 액정 중에 혼합하거나, 또는 이러한 용액에 기관을 침지하는 것만으로도 러빙 처리 등의 수단을 취하지 않고서 간편하게 배향 제어를 달성할 수 있는 것이 알려져 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0007] 이러한 수직 배향형 액정 표시 소자는 특히 초기 배향을 규정하는 극각 방향에의 강한 배향 규제력을 제공하는 것이 요망된다.

[0008] 또한, 일정한 프레임 주기로 구동시키는 경우에 있어서, 콘트라스트가 양호한 표시를 얻기 위해서는 해당 액정 표시 소자에서의 전압 유지율(프레임 주기간에서의 전압 유지율)이 높은 것이 바람직하다.

[0009] 또한, 잔상에 기인하는 콘트라스트의 저하 및 화상의 늘어 붙는 현상을 방지하는 관점에서는 인가 전압을 해제한 후에 잔류하는 직류 전압(이하, "잔류 DC 전압"이라 함)이 가급적에 낮은 것이 바람직하다.

[0010] 그러나 종래의 수직 액정 배향막만으로는, 그의 액정 표시 소자에서 높은 콘트라스트, 높은 전압 유지율, 낮은 잔류 DC 전압을 충분히 만족하는 액정 표시 소자는 제공되어 있지 않은 것이 현실이다.

[0011] 본 발명자들은 상기와 같은 사정에 기초하여 예의 연구를 행한 결과, 특정한 중합성 화합물을 액정 표시 소자 내에서 중합시킴으로써 콘트라스트가 높고, 전압 유지율이 높고, 게다가 잔류 DC 전압이 낮은 액정 표시 소자를 제조할 수 있는 것을 발견하였다.

[0012] 본 발명의 목적은 상기 과제의 해결에 유용한 중합성 화합물을 제공하는 것에 있다.

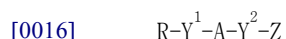
[0013] 본 발명의 다른 목적은 액정 표시 소자에서 액정 배향막에 유용한 중합성 화합물을 제공하는 것에 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 이하의 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0015] 본 발명에 따르면 본 발명의 상기 목적 및 이점은 하기 화학식 1로 나타내지는 중합성 화합물에 의해 달성된다.

화학식 1



[0017] 식 중, R은 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기이고, A는 시클로헥실렌기, 비시클로헥실렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기 및 나프틸렌기로부터 선택되는 2가의 유기기이고, Y¹ 및 Y²는 상호 독립적으로 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합 및 아마이드 결합으로부터 선택되는 결합기이며, Z는 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 관능기이다. 단, R의 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 10의 알록실기, 할로젠 원자 또는 페닐기로 치환되어 있을 수도 있고, A의 2가의 유기기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알록실기,

할로젠 원자 또는 페닐기로 치환되어 있을 수도 있다.

- [0018] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명의 중합성 화합물은 상기 화학식 1로 나타내진다. 여기서, 상기 화학식 1에서 R은 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 6 내지 20의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기이다. 이들 알킬기는 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 할로젠 원자 또는 페닐기로 치환되어 있을 수도 있다.
- [0020] 또한, A는 시클로헥실렌기, 비시클로헥실렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기 및 나프틸렌기로부터 선택되는 2개의 유기기이고, 바람직하게는 시클로헥실렌기, 비시클로헥실렌기, 페닐렌기 또는 비페닐렌기이다. 이들 2개의 유기기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 일콕실기, 할로젠 원자 또는 페닐기로 치환되어 있을 수도 있다.
- [0021] 또한, Y^1 및 Y^2 는 상호 독립적으로 단결합, 에테르 결합, 에스테르 결합 및 아미드 결합으로부터 선택되는 결합기이고, 바람직하게는 Y^1 은 단결합 또는 에테르 결합이고, Y^2 는 에스테르 결합이다. Z는 에틸렌성 불포화 결합을 포함하는 중합성 관능기이고, 바람직하게는 에틸렌기, 1-메틸에틸렌기이다. $Z-Y^2$ -로 나타내지는 기로는 특히 아크릴로일기 및 메타크릴로일기가 바람직하다.
- [0022] 상기 화학식 1로 나타내지는 화합물의 구체적인 예로는, 2-헥실페닐 아크릴레이트, 2-헵틸페닐 아크릴레이트, 2-옥틸페닐 아크릴레이트, 2-데실페닐 아크릴레이트, 2-도데실페닐 아크릴레이트, 2-헥사데실페닐 아크릴레이트, 2-옥타데실페닐 아크릴레이트, 2-헥실페닐 메타크릴레이트, 2-헵틸페닐 메타크릴레이트, 2-옥틸페닐 메타크릴레이트, 2-데실페닐 메타크릴레이트, 2-도데실페닐 메타크릴레이트, 2-헥사데실페닐 메타크릴레이트, 2-옥타데실페닐 메타크릴레이트, 2-헥실옥시페닐 아크릴레이트, 2-헵틸옥시페닐 아크릴레이트, 2-옥틸옥시페닐 아크릴레이트, 2-노닐옥시페닐 아크릴레이트, 2-데실옥시페닐 아크릴레이트, 2-도데실옥시페닐 아크릴레이트, 2-헥사데실옥시페닐 아크릴레이트, 2-옥타데실옥시페닐 아크릴레이트, 2-헥실옥시페닐 메타크릴레이트, 2-헵틸옥시페닐 메타크릴레이트, 2-옥틸옥시페닐 메타크릴레이트, 2-노닐옥시페닐 메타크릴레이트, 2-데실옥시페닐 메타크릴레이트, 2-도데실옥시페닐 메타크릴레이트, 2-헥사데실옥시페닐 메타크릴레이트, 2-옥타데실옥시페닐 메타크릴레이트, 2-헥실시클로헥실 아크릴레이트, 2-헵틸시클로헥실 아크릴레이트, 2-옥틸시클로헥실 아크릴레이트, 2-노닐시클로헥실 아크릴레이트, 2-데실시클로헥실 아크릴레이트, 2-도데실시클로헥실 아크릴레이트, 2-헥사데실시클로헥실 아크릴레이트, 2-옥타데실시클로헥실 아크릴레이트, 2-헥실시클로헥실 메타크릴레이트, 2-헵틸시클로헥실 메타크릴레이트, 2-옥틸시클로헥실 메타크릴레이트, 2-노닐시클로헥실 메타크릴레이트, 2-데실시클로헥실 메타크릴레이트, 2-도데실시클로헥실 메타크릴레이트, 2-헥사데실시클로헥실 메타크릴레이트, 2-옥타데실시클로헥실 메타크릴레이트, 2-헥실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-헵틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-옥틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-노닐옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-도데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-헥사데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-옥타데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 2-헥실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-헵틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-옥틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-노닐옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-도데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-헥사데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 2-옥타데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-헥실페닐 아크릴레이트, 3-헵틸페닐 아크릴레이트, 3-옥틸페닐 아크릴레이트, 3-데실페닐 아크릴레이트, 3-도데실페닐 아크릴레이트, 3-헥사데실페닐 아크릴레이트, 3-옥타데실페닐 아크릴레이트, 3-헥실페닐 메타크릴레이트, 3-헵틸페닐 메타크릴레이트, 3-옥틸페닐 메타크릴레이트, 3-데실페닐 메타크릴레이트, 3-도데실페닐 메타크릴레이트, 3-헥사데실페닐 메타크릴레이트, 3-옥타데실페닐 메타크릴레이트, 3-헥실옥시페닐 아크릴레이트, 3-헵틸옥시페닐 아크릴레이트, 3-옥틸옥시페닐 아크릴레이트, 3-노닐옥시페닐 아크릴레이트, 3-데실옥시페닐 아크릴레이트, 3-도데실옥시페닐 아크릴레이트, 3-헥사데실옥시페닐 아크릴레이트, 3-옥타데실옥시페닐 아크릴레이트, 3-헥실옥시페닐 메타크릴레이트, 3-헵틸옥시페닐 메타크릴레이트, 3-옥틸옥시페닐 메타크릴레이트, 3-노닐옥시페닐 메타크릴레이트, 3-데실옥시페닐 메타크릴레이트, 3-도데실옥시페닐 메타크릴레이트, 3-헥사데실옥시페닐 메타크릴레이트, 3-옥타데실옥시페닐 메타크릴레이트, 3-헥실시클로헥실 아크릴레이트, 3-헵틸시클로헥실 아크릴레이트, 3-옥틸시클로헥실 아크릴레이트, 3-노닐시클로헥실 아크릴레이트, 3-데실시클로헥실 아크릴레이트, 3-도데실시클로헥실 아크릴레이트, 3-헥사데실시클로헥실 아크릴레이트, 3-옥타데실시클로헥실 아크릴레이트, 3-헥실시클로헥실 메타크릴레이트, 3-헵틸시클로헥실 메타크릴레이트, 3-옥틸시클로헥실 메타크릴레이트, 3-노닐시클로헥실 메타크릴레이트, 3-데실시클로헥실 메타크릴레이트, 3-도데실시클로헥실 메타크릴레이트, 3-헥사데실시클로헥실 메타크릴레이트, 3-옥타데실시클로헥실 메타크릴레이트, 3-헥실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 3-헵틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 3-옥틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 3-노닐옥시시클로헥실 아

크릴레이트, 3-데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 3-도데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 3-헥사데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 3-옥타데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 3-헥실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-헵틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-옥틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-노닐옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-도데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-헥사데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 3-옥타데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헥실페닐 아크릴레이트, 4-헵틸페닐 아크릴레이트, 4-옥틸페닐 아크릴레이트, 4-데실페닐 아크릴레이트, 4-도데실페닐 아크릴레이트, 4-헥사데실페닐 아크릴레이트, 4-옥타데실페닐 아크릴레이트, 4-헥실페닐 메타크릴레이트, 4-헵틸페닐 메타크릴레이트, 4-옥틸페닐 메타크릴레이트, 4-데실페닐 메타크릴레이트, 4-도데실페닐 메타크릴레이트, 4-헥사데실페닐 메타크릴레이트, 4-옥타데실페닐 메타크릴레이트, 4-헥실옥시페닐 아크릴레이트, 4-헵틸옥시페닐 아크릴레이트, 4-옥틸옥시페닐 아크릴레이트, 4-노닐옥시페닐 아크릴레이트, 4-데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-도데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-헥사데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-옥타데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-헥실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-헵틸옥시페닐 메타크릴레이트, 4-옥틸옥시페닐 메타크릴레이트, 4-노닐옥시페닐 메타크릴레이트, 4-데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-도데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-헥사데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-옥타데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-헥실시클로헥실 아크릴레이트, 4-헵틸시클로헥실 아크릴레이트, 4-옥틸시클로헥실 아크릴레이트, 4-노닐시클로헥실 아크릴레이트, 4-데실시클로헥실 아크릴레이트, 4-도데실시클로헥실 아크릴레이트, 4-헥사데실시클로헥실 아크릴레이트, 4-옥타데실시클로헥실 아크릴레이트, 4-헥실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헵틸시클로헥실 메타크릴레이트, 4-옥틸시클로헥실 메타크릴레이트, 4-노닐시클로헥실 메타크릴레이트, 4-데실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-도데실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헥사데실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-옥타데실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헥실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-헵틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-옥틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-노닐옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-도데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-헥사데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-옥타데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-헥실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헵틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-옥틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-노닐옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-도데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헥사데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-옥타데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트를 들 수 있다. 이들 중, 4-헥실페닐 아크릴레이트, 4-헵틸페닐 아크릴레이트, 4-옥틸페닐 아크릴레이트, 4-데실페닐 아크릴레이트, 4-도데실페닐 아크릴레이트, 4-헥실페닐 메타크릴레이트, 4-헵틸페닐 메타크릴레이트, 4-옥틸페닐 메타크릴레이트, 4-데실페닐 메타크릴레이트, 4-도데실페닐 메타크릴레이트, 4-헥실옥시페닐 아크릴레이트, 4-헵틸옥시페닐 아크릴레이트, 4-옥틸옥시페닐 아크릴레이트, 4-노닐옥시페닐 아크릴레이트, 4-데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-도데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-헥실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-헵틸옥시페닐 메타크릴레이트, 4-옥틸옥시페닐 메타크릴레이트, 4-노닐옥시페닐 메타크릴레이트, 4-데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-도데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-헥실시클로헥실 아크릴레이트, 4-헵틸시클로헥실 아크릴레이트, 4-옥틸시클로헥실 아크릴레이트, 4-노닐시클로헥실 아크릴레이트, 4-데실시클로헥실 아크릴레이트, 4-도데실시클로헥실 아크릴레이트, 4-헥실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헵틸시클로헥실 메타크릴레이트, 4-옥틸시클로헥실 메타크릴레이트, 4-노닐시클로헥실 메타크릴레이트, 4-데실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-도데실시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헥실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-헵틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-옥틸옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-노닐옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-도데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-헥사데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-옥타데실옥시시클로헥실 아크릴레이트, 4-헥실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헵틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-옥틸옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-노닐옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-도데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-헥사데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트, 4-옥타데실옥시시클로헥실 메타크릴레이트를 들 수 있다. 이들 화합물 중에서, 4-n-헥실옥시페닐 아크릴레이트, 4-n-옥틸옥시페닐 아크릴레이트, 4-n-데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-n-도데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-n-헥사데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-n-옥타데실옥시페닐 아크릴레이트, 4-n-헥실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-n-옥틸옥시페닐 메타크릴레이트, 4-n-데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-n-도데실옥시페닐 메타크릴레이트, 4-n-헥사데실옥시페닐 메타크릴레이트가 바람직하다.

[0023] 본 발명의 상기 화합물은, 예를 들면 상기 화학식 1에서 Y²가 에스테르 결합인 화합물은 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실산 또는 그의 유도체와, 알코올 또는 그의 유도체를 사용하는 에스테르화 반응에 의해서 제조할 수 있다.

[0024] [에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실산 또는 그의 유도체]

[0025] 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 카르복실산으로는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 신남산 등을 들 수 있다. 또한, 카르복실산의 유도체로서는, 예를 들면 할로젠화물, 알칼리 금속염을 사용할 수 있다. 할로젠으로

는, 예를 들면 불소, 염소, 브롬을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속으로는 예를 들면 나트륨, 칼륨 등을 들 수 있다.

[0026] [알코올 또는 그의 유도체]

[0027] 알코올로는 탄소수 1 내지 30의 직쇄상 또는 분지쇄상 알킬기로 치환된 시클로헥실 알코올, 비시클로헥실 알코올 및 상기와 마찬가지로 상기 알킬기로 치환된 페놀, 비페놀, 나프톨, 테르페놀을 들 수 있다. 이들 화합물의 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 할로겐 원자 또는 페닐기로 치환될 수도 있고, 또한 그의 환상 골격은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 할로겐 원자 또는 페닐기로 치환되어 있어도 좋다.

[0028] 또한, 알코올 유도체로서 예를 들면 할로겐화물을 들 수 있다. 할로겐화물로서 예를 들면 염화물, 브롬화물, 요오드화물을 들 수 있다.

[0029] [본 발명의 화합물의 합성]

[0030] (메트)아크릴산의 합성 반응에 제공되는 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체와 알코올의 사용 비율은 알코올에 포함되는 수산기 1 당량에 대하여 (메트)아크릴산 또는 그의 유도체가 1 내지 2 당량이 되는 비율이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.2 내지 1.5 당량이 되는 비율이다. 사용할 수 있는 (메트)아크릴산 유도체로서는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산의 알칼리 금속염, 할로겐화 (메트)아크릴로일을 들 수 있다.

[0031] (메트)아크릴산 에스테르의 합성 반응은 통상의 에스테르화 반응을 이용할 수 있고, 카르복실산과 알코올을 산 촉매 또는 염기 촉매를 이용하여 탈수 축합시키는 방법, 카르복실산 할로겐화물과 알코올과의 반응, 카르복실산의 알칼리 금속염과 할로겐화물과의 반응을 이용할 수 있다. 반응 온도는 바람직하게는 -20 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 0 내지 100 °C의 온도 조건하에서 행해진다. 반응 용매로는 알코올이나, 1, 2급 아민 이외의 것이고, 또한 합성되는 (메트)아크릴산 에스테르 및 출발 원료를 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,4-디클로로부탄, 트리클로로에탄, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 헥산, 헵탄, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산에틸, 락트산부틸, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, γ-부티롤락톤을 들 수 있다.

[0032] 또한, 유기 용매의 사용량은 통상 출발 원료인 알코올이 반응 용액의 전량, 즉 유기 용매와 알코올의 합계 사용량에 대하여 0.1 내지 20 중량%가 되는 것과 같은 양인 것이 바람직하다.

[0033] 여기서, 반응 중에서 중합을 방지하기 위하여, 중합 금지제를 반응을 저해하지 않는 범위에서 사용할 수도 있다.

[0034] 중합 금지제의 구체예로는, 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, N-니트로소페닐히드록시아민알루미늄염, p-터셔리-부틸카테콜, 2,4-디니트로페놀 등을 들 수 있다.

[0035] 이상과 같이 하여, (메트)아크릴레이트의 조 생성물이 얻어진다. 그리고 이 반응 생성물을 재결정, 증류 또는 크로마토그래피 등에 의해 정제하여 본 발명의 화합물을 얻을 수 있다.

[0036] [적층 액정 배향막 및 이것을 함유하는 액정 표시 소자]

[0037] 본 발명의 화합물을 사용하여 얻어지는 적층형 액정 배향막 및 이것을 함유하는 액정 표시 소자는, 예를 들면 다음과 같은 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0038] 패턴화된 투명 도전막이 설치되어 있는 기관의 한 면 또는 양면에 유기 재료에 의해 형성한 돌기형 구조물을 형성한다. 돌기형 구조물이 기관의 한 면상에만 형성되는 경우, 기관의 다른 면상의 투명 도전막은 슬릿형의 패턴을 가질 필요가 있다. 또한, 돌기형 구조물을 형성하지 않는 경우는 기관의 양면상의 투명 도전막을 슬릿형으로 패턴화하여도 좋다. 돌기형 구조물을 구성하는 유기 재료로는 패턴화할 수 있는 것이 바람직하고, 이 점에서 포토레지스트 재료가 바람직하다. 또한, 포지티브형 레지스트를 사용하면, 돌기형 구조물의 형상을 제어하기 쉽고, 배향 제어의 관점에서 바람직하다. 사용하는 포지티브형 레지스트의 예로서는, 노블락 수지, 아크릴레이트 수지를 들 수 있다. 또한, 기관으로는 예를 들면 플로트(float) 유리, 소다 유리 등의 유리; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카르보네이트 등의 플라스틱으로 이루어지는 투명 기관을 사용할 수 있다. 기관의 한 면에 설치되는 투명 도전막으로는 예를 들면 산화주석(SnO₂)을

포함하는 NES-A 막(미국 PPG사 등록상표), 산화인듐-산화주석($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)을 포함하는 ITO 막 등을 사용할 수 있다. 이러한 투명 도전막의 패턴화에는 포토·에칭법이나 미리 마스크를 사용하는 방법이 이용된다. 돌기를 형성한 기판상에 폴리이미드, 폴리이미드산 등을 함유하는 액정 배향제를, 예를 들면 롤 코터법, 스피너법, 인쇄법 등의 방법에 의해 도포하고, 이어서 도포면을 가열함으로써 도막을 형성할 수 있다. 액정 배향제를 도포할 때에는 기판 표면 및 투명 도전막과 도막과의 접착성을 더욱 양호하게 하기 위해서 기판의 상기 표면에 관능성 실란 함유 화합물, 관능성 티탄 함유 화합물 등을 미리 도포할 수도 있다. 액정 배향제 도포 후의 가열 온도는 바람직하게는 80 내지 300 °C이고, 보다 바람직하게는 120 내지 250 °C이다. 또한, 액정 배향제가 폴리이미드산을 함유할 때에는 도포 후에 유기 용매를 제거함으로써 폴리이미드 등을 포함하는 복층막의 제1 층인 제1 액정 배향막이 되는 막을 형성할 수 있고, 이것을 더욱 가열함으로써 탈수 폐환을 진행시켜 이미드화된 도막을 형성할 수도 있다. 형성되는 도막의 막 두께는 100 내지 5,000 Å, 바람직하게는 200 내지 1,000 Å이다.

- [0039] 상기한 바와 같이 하여, 제1 액정 배향막이 형성된 기판을 2장 제작하고, 2장의 기판을 간극(셀갭)을 통해 대향 배치하고, 2장의 기판 주변부를 밀봉제를 사용하여 접합시킨다.
- [0040] 밀봉제로는 예를 들면 열경화제 또는 감광성 경화제, 또는 스페이서로서의 산화알루미늄 구(球)를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0041] 기판 표면 및 밀봉제에 의해 구획된 셀갭내에 액정과 본 발명의 화합물을 주입 충전하고, 주입 구멍을 봉지하여 액정 셀을 구성한다.
- [0042] 사용할 수 있는 액정으로는, 예를 들면 네마틱형 액정 및 스멕틱형 액정을 들 수 있다. 그 중에서도 네마틱형 액정이 바람직하고, 예를 들면 시프베이스계 액정, 아족시계 액정, 비페닐계 액정, 페닐시클로hex산계 액정, 에스테르계 액정, 터페닐계 액정, 비페닐시클로hex산계 액정, 피리미딘계 액정, 디옥산계 액정, 비시클로옥탄계 액정, 큐반계 액정 등을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 액정에 예를 들면 콜레스틸 클로라이드, 콜레스테릴 노나에이트, 콜레스테릴 카르보네이트 등의 콜레스테릭형 액정이나, 상품명 "C-15", "CB-15"(메르크사 제조)로 판매되는 것과 같은 키랄제 등을 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, o-데실옥시벤질리텐-p-아미노-2-메틸부틸신나메이트 등의 강유전성 액정도 사용할 수 있다.
- [0043] 이들 액정에 본 발명의 화합물을 혼합하고 상기와 같이 액정 셀 내에 주입한 후, 방사선을 조사함으로써, 본 발명의 화합물이 중합하여 중합물이 제1 액정 배향막상에 제2 액정 배향막으로 형성됨으로써 적층 배향막을 제조할 수 있다.
- [0044] 액정 중, 본 발명의 화합물의 광조사 전의 농도는 예를 들면, 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 중량% 이하이다. 농도가 5 중량%를 초과하면 중합 후에 투과광의 산란을 일으키므로 양호한 화상을 얻는 것이 곤란하게 된다.
- [0045] 본 발명의 화합물을 중합시키는 방사선으로는 예를 들면, 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 사용할 수 있다. 파장이 150 nm 내지 800 nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 그 중에서도 240 nm 내지 500 nm의 파장을 갖는 방사선이 특히 바람직하다.
- [0046] 상기 광원으로는 예를 들면 저압 수은 램프, 고압 수은 램프, 중수소 램프, 금속 할로겐화물 램프, 아르곤 공명 램프, 크세논 램프, 엑시머 레이저 등을 사용할 수 있다.
- [0047] 노광량으로는 예를 들면 0.01 내지 50 J/cm²가 바람직하고, 0.1 내지 20 J/cm²가 보다 바람직하다. 또한, 사용하는 액정이 액정상을 나타내는 온도로서 노광하는 것이 바람직하다.
- [0048] 그리고 액정 셀의 외표면, 즉 액정 셀을 구성하는 각각의 기판의 다른 면측에, 편광판을, 그의 편광 방향이 상호 직교하도록 접합시킴으로써, 액정 표시 소자가 얻어진다.
- [0049] 액정 셀의 외표면에 접합되는 편광판으로는 폴리비닐 알코올을 연신 배향시키면서 요오드를 흡수시킨 H막이라고 불리우는 편광막을 아세트산셀룰로오스 보호막 사이에 끼운 편광판 또는 H막 그 자체로 이루어지는 편광판을 들 수 있다.
- [0050] <실시예>
- [0051] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다.

- [0052] [적층 배향막의 제2 층의 막 두께]
- [0053] 액정 표시 소자를 분해하여 커터로 배향막에 흠집을 내어 기관 표면을 노출시키고, 생성한 단차를 접촉식 막 두께 측정계로 측정함으로써, 적층형 배향막의 막 두께(제1 층의 막 두께는 800 Å)를 측정하였다.
- [0054] 본 발명의 중합 화합물에서 유래하는 제2 층의 막 두께(Å)는 다음 수학식 1로써 산출하였다.

수학식 1

- [0055] (제2 층의 막 두께) = (적층형 배향막의 막 두께) - 800
- [0056] [액정의 배향성]
- [0057] 액정 표시 소자에 전압을 온·오프하였을 때의 이상 도메인의 유무를 편광 현미경으로 관찰하여, 이상 도메인이 없는 경우를 "양호"라고 판정하였다.
- [0058] [전압 유지율]
- [0059] 액정 표시 소자에 실온에서 5 V의 전압을 60 마이크로초의 인가 시간, 167 밀리초의 스캔으로 인가했을 때, 인가 해제로부터 167 밀리초 후의 전압 유지율을 측정하였다. 측정 장치는 (주)도요테크니카제 VHR-1을 이용하였다.
- [0060] [잔류 DC 전압]
- [0061] 액정 표시 소자에 직류 1.0 V를 중첩한 30 Hz, 2.0 V의 구형파(矩形波)를 70 °C의 환경 온도에서 1 시간 인가하여, 직류 전압을 끊은 직후의 액정 셀내에 잔류한 전압을 플리커(flicker) 소거법에 의해 잔류 DC 전압을 구하였다.
- [0062] <실시예 1>
- [0063] 실리카 겔 건조관을 부착한 용량 500 mL의 3구 플라스크에 4-n-헥실옥시페놀 10 g, 탈수 테트라히드로푸란 200 mL를 가하여 교반한 후, 히드로퀴논모노메틸에테르 35 mg을 첨가하고 트리에틸아민 6 g을 가하여, 실온에서 교반하여 용해시켰다. 이것에 염화아크릴로일 6 g을 반응 용액에 적하하여, 실온에서 2시간 교반하였다.
- [0064] 반응액을 10 % K₂CO₃ 수용액, 포화 식염수 및 물의 순서로 세정하여, 황산마그네슘으로써 건조 후, 용매를 증류 제거하였다.
- [0065] 얻어진 액체를 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 4-n-헥실옥시페닐 아크릴레이트 10.5 g을 순도가 좋게 얻었다.
- [0066] NMR(핵자기 공명) 측정 결과를 도 1 및 이하에 나타낸다.
- [0067] ¹H-NMR(CDC₁₃, δm) : 0.8-2.0(11H, m), 3.9(2H, t), 5.9-7.2(7H, m)
- [0068] <실시예 2>
- [0069] 실시예 1에서 4-n-옥틸옥시페놀과 염화아크릴로일을 사용한 것 이외에는, 같은 수법에 의해 4-n-옥틸옥시페닐 아크릴레이트 10.1 g을 순도 좋게 얻었다.
- [0070] NMR 측정 결과를 도 2 및 이하에 나타낸다.
- [0071] ¹H-NMR(CDC₁₃, δm) : 0.9-2.0(15H, m), 3.9(2H, t), 5.9-7.2(7H, m)
- [0072] <참고예 1>
- [0073] (1) 액정 혼합물의 제조
- [0074] 실시예 1에서 얻어진 특정 화합물 10 mg과 디메틸올-트리시클로데칸 디아크릴레이트 10 mg을 네가티브형 액정 MLC-6608(메르크사제) 1 g에 용해시켜 혼합물을 만들었다.
- [0075] (2) 액정 배향제의 제조
- [0076] p-페닐렌디아민 9.7 g(90 mmol)과 콜레스테릴 3,5-디아미노벤조에이트 5.2 g(10 mmol)을 1-메틸-2-피롤리돈

200 ml에 용해시키고, 이것에 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 이무수물 6.7 g(30 mmol), 피로멜리트산 이무수물 15 g(70 mmol)을 가하여, 60 °C에서 6 시간 반응을 행하였다. 그 후, 반응 용액을 메탄올5,000 ml에 부어 백색의 침전물을 얻고, 이것을 감압하에 실온에서 건조함으로써, 고유 점도 1.0 dl/g(1-메틸-2-피롤리돈 중, 25 °C)의 백색의 폴리아미드산 분말을 얻었다. 이 폴리아미드산 분말을 1-메틸-2-피롤리돈에 용해시켜 고형분 농도 3%의 액정 배향제를 얻었다.

- [0077] (3) 액정 표시 소자의 제조
- [0078] [1] 두께 1 mm의 유리 기관의 한 면에 설치된 ITO 막을 포함하는 투명 도전막 기관상에, (2)에서 제조한 액정 배향제를 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 180 °C에서 1 시간 소성함으로써 건조 막 두께 800 Å의 도막을 형성하였다.
- [0079] [2] 상기한 바와 같이 하여 액정 배향막이 형성된 기관을 2장 제작하고, 각각의 기관의 외연부에, 직경 5 μm의 산화알루미늄 구를 함유하는 에폭시 수지계 접착제를 스크린 인쇄법에 의해 도포한 후, 2장의 기관을 간극을 통해 대향 배치하여 외연부끼리를 접촉시켜 압착하여 접착제를 경화시켰다.
- [0080] [3] 기관의 표면 및 외연부의 접착제에 의해 구획된 셀갭내에, 상기한 바와 같이 하여 제조된 네마틱형 액정 "MLC-6608"(메르크사제)의 혼합물을 주입 충전하고, 계속해서 주입 구멍을 에폭시계 접착제로 봉지하여 액정 셀을 구성하였다. 이 액정 표시 소자에, 포토마스크를 통해 파장 365 nm, 405 nm, 436 nm의 빛을 포함하는 자외광을 10 J/cm² 조사하여 특정 화합물을 액정 중에서 중합시켰다. 그 후, 액정 셀의 외표면에 편광판을 접합시킴으로써, 액정 표시 소자를 제조하였다.
- [0081] [4] 상기와 같이 하여 제조한 액정 표시 소자에 대해서, 제2 층의 막 두께, 수직 배향성, 전압 유지율 및 잔류 DC 전압을 평가하였다. 얻어진 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0082] <참고예 2>
- [0083] 실시예 2에서 얻어진 화합물을 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 액정 혼합물을 제조하였다. 계속해서 이와 같이 하여 제조된 액정 혼합물 각각을 사용하여, 참고예 1과 마찬가지로 하여 액정 표시 소자를 제조하였다. 제조된 액정 표시 소자 각각에 대해 참고예 1과 마찬가지로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0084] <비교 참고예 1>
- [0085] 본 발명의 화합물을 포함하지 않는 액정을 사용한 것 이외에는 참고예 1과 마찬가지로 하여 액정 표시 소자를 제조하였다. 제조한 액정 표시 소자에 대하여 참고예 1과 마찬가지로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	본 발명의 화합물	디(메트)아크릴레이트	제2 층의 막 두께 (Å)	액정의 배향성	전압 유지율 (%)	잔류 DC 전압 (mV)
참고예						
1	실시예 1	있음	300	양호	99	10
2	실시예 2	있음	200	양호	99	10
비교 참고예1	없음	있음	300	불량	98	300

[0086]

발명의 효과

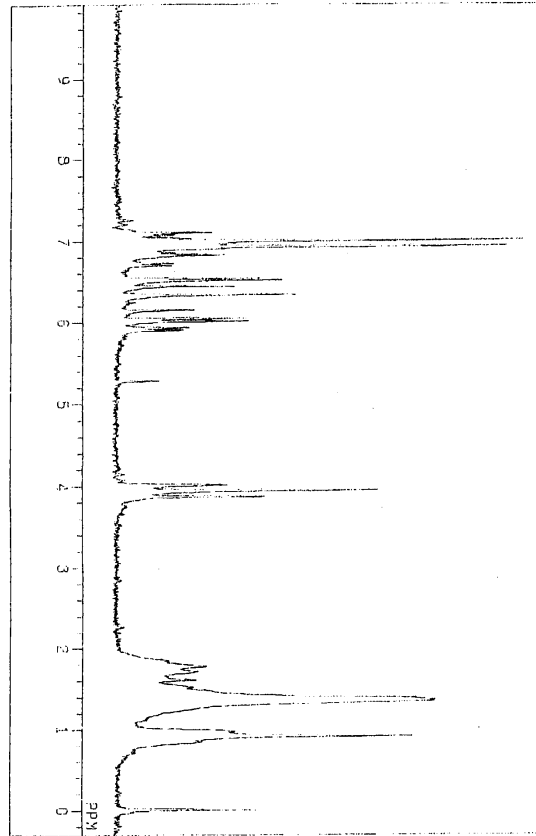
- [0087] 본 발명에 따르면, 수직 배향성을 보조하고, 높은 전압 유지율, 저잔상형의 액정 표시 소자를 제공하는데 유용한 중합성 화합물을 제공할 수 있다.
- [0088] 이러한 중합성 화합물을 사용하여 얻은 액정 배향막을 구비한 액정 표시 소자는 액정의 배향성 및 신뢰성도 우수하여, 여러가지 장치에 유효하게 사용할 수 있으며, 예를 들면 탁상 계산기, 손목 시계, 탁상 시계, 계수 표시관, 워드 프로세서, 퍼스널 컴퓨터, 액정 텔레비전 등의 표시 장치로서 바람직하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0001] 도 1은 본 발명의 중합성 화합물(실시예 1)의 NMR 스펙트럼 도면이다.
- [0002] 도 2는 본 발명의 중합성 화합물(실시예 2)의 NMR 스펙트럼 도면이다.

도면

도면1



도면2

