

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0081922 (43) 공개일자 2016년07월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01) (52) CPC특허분류 G02F 1/133723 (2013.01) C08G 73/1042 (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-7012561 (22) 출원일자(국제) 2014년11월14일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2016년05월12일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/080237 (87) 국제공개번호 WO 2015/072554 국제공개일자 2015년05월21일 (30) 우선권주장 JP-P-2013-237319 2013년11월15일 일본(JP)		(71) 출원인 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1 (72) 발명자 만다이 아츠히코 일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이 노구치 유호 일본 지바켄 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 자이료가가쿠켄큐쇼 나이 (74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

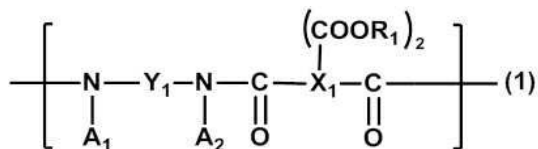
(54) 발명의 명칭 액정 배향제 및 그것을 사용한 액정 표시 소자

(57) 요약

시일제와 액정 배향막의 접착성을 높이고, 고온 고습 조건하에서 액정 표시 소자의 액자 부근의 표시 불균일의 발생을 억제할 수 있는 액정 배향제를 제공한다. (A) 성분, (B) 성분 및 유기 용제를 함유하는 액정 배향제.

(A) 성분 : 식 (1) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체. (B) 성분 : 하이드록시알킬아미드기를 갖는 화합물.

[화학식 1]



(X₁ 은 독립적으로, 4 개의 유기기 ; Y₁ 은 2 개의 유기기 ; R₁ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 ; A₁, A₂ 는 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기 또는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기이고, 이들 기는 치환기를 가지고 있어도 된다.)

(52) CPC특허분류

C08G 73/105 (2013.01)

C08G 73/1078 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

명세서

청구범위

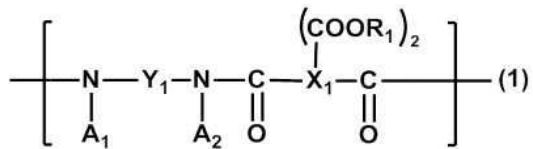
청구항 1

하기의 (A) 성분, (B) 성분, 및 유기 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 액정 배향제.

(A) 성분 : 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체.

(B) 성분 : 하이드록시알킬아미드기를 갖는 화합물.

[화학식 1]



(X₁ 은, 4 개의 유기기이고, Y₁ 은, 2 개의 유기기이다. R₁ 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이다. A₁ 및 A₂ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 ~ 10 의 알키닐기이고, 이들 기는 치환기를 가지고 있어도 된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(B) 성분이, 하이드록시알킬아미드기를 2 개 이상 갖는 화합물인, 액정 배향제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

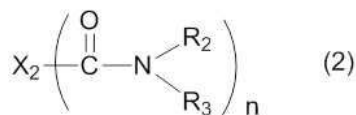
(B) 성분이, (A) 성분에 대하여 0.1 ~ 20 질량% 함유되는, 액정 배향제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

(B) 성분이, 하기 식 (2) 로 나타내는 액정 배향제.

[화학식 2]



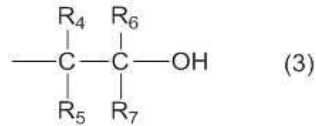
(X₂ 는, 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 탄화수소기, 또는 방향족 탄화수소기를 포함하는 n 개의 유기기이고, n 은 2 ~ 6 의 정수이다. R₂ 및 R₃ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 4 의 알케닐기, 또는 탄소수 2 ~ 4 의 알키닐기이고, 이들 기는 치환기를 가지고 있어도 된다. 또한, R₂ 및 R₃ 중 적어도 1 개는, 치환기로서 하이드록시기를 갖는다.)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

R₂ 및 R₃ 중 적어도 1 개가, 하기 식 (3) 인, 액정 배향제.

[화학식 3]



(R₄ ~ R₇ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 하이드록시기로 치환된 탄화수소기이다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

X₂ 중의, 카르보닐기에 직접 결합하는 원자는, 방향 고리를 형성하고 있지 않은 탄소 원자인, 액정 배향제.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

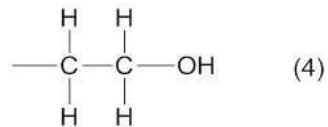
X₂ 가, 지방족 탄화수소기인, 액정 배향제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

R₂ 및 R₃ 이, 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물인, 액정 배향제.

[화학식 4]

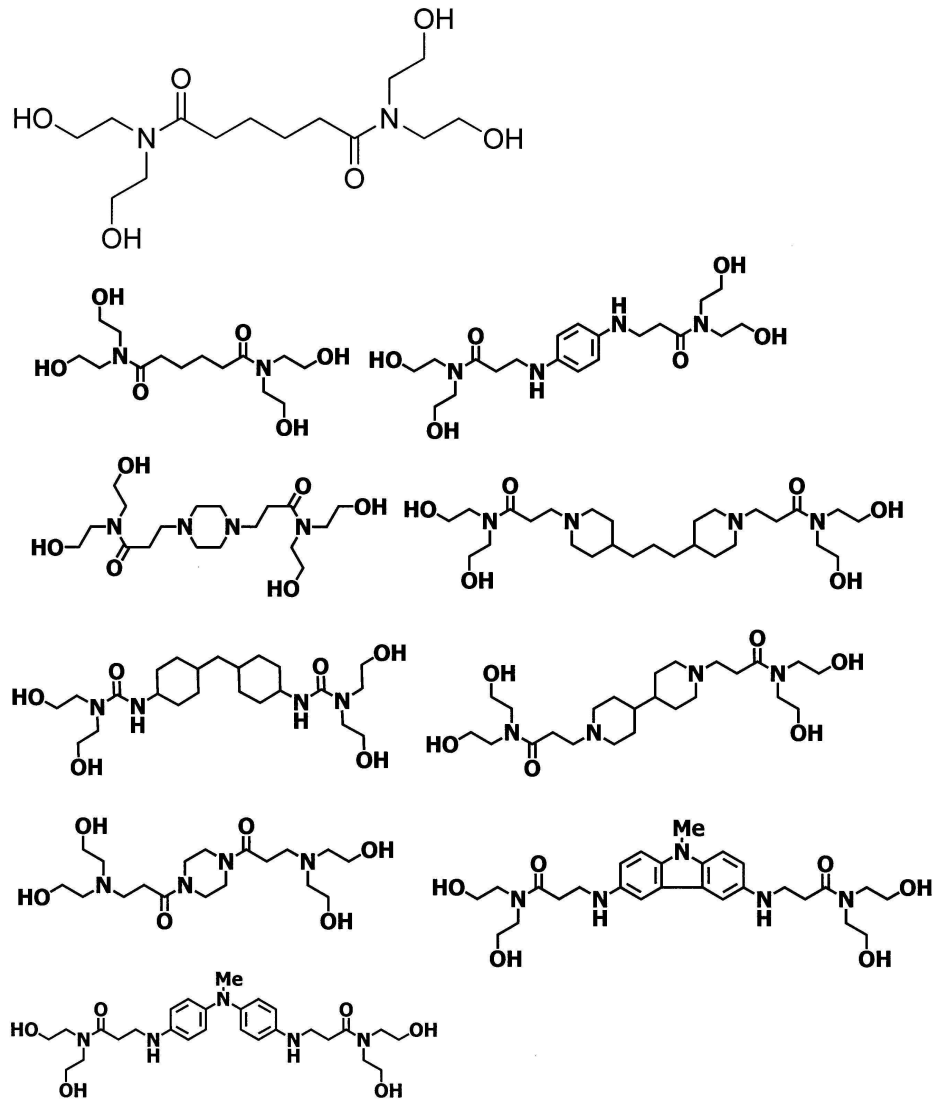


청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

(B) 성분이 하기의 어느 화합물인, 액정 배향제.

[화학식 5]

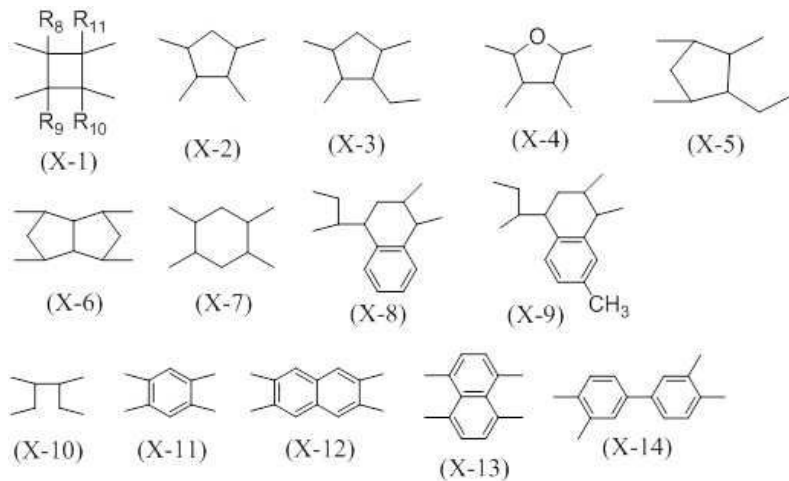


청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

X₁ 이, 하기 식 (X-1) ~ (X-14) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조인, 액정 배향제.

[화학식 6]



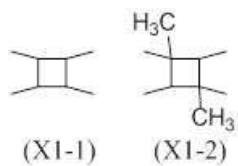
(R₈ ~ R₁₁ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 알케닐기, 또는 페닐기이다.)

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

X₁ 이, 하기 식 (X1-1) 및 (X1-2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조인, 액정 배향제.

[화학식 7]

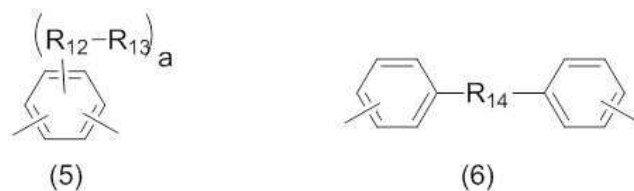


청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

Y₁ 이, 하기 식 (5) 및 (6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조인 액정 배향제.

[화학식 8]



(R₁₂ 는 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 30 의 2 가의 유기기이고, R₁₃ 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 30 의 1 가의 유기기이고, a 는 1 ~ 4 의 정수이고, a 가 2 이상인 경우에는, (R₁₂ - R₁₃) 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R₁₄ 는 단결합, -O-, -S-, -NR₁₅-, 아미드 결합, 에스테르 결합, 우레아 결합, 또는 탄소수 1 ~ 40 의 2 가의 유기기이고, R₁₅ 는, 수소 원자, 또는 메틸기이다.)

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 도포하고, 소성하여 얻어지는 액정 배향막.

청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향제를 도포하고, 파장 100 ~ 400 nm 의 편광시킨 방사선을 조사하여 얻어지는 액정 배향막.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,
소성 후의 막 두께가 5 ~ 300 nm 인 액정 배향막.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

청구항 17

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 액정 배향막을 구비하는 횡전계 구동형 액정 표시 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 액정 표시 소자의 제조에 있어서 사용되는 액정 배향제, 이 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막 및 이 액정 배향막을 사용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는, 경량, 박형 또한 저소비 전력의 표시 디바이스로서 알려져 있다. 최근에는, 급속히 웨어를 확대해 온 휴대 전화나 태블릿형 단말용의 고정세 액정 표시 소자에 있어서도, 높은 표시 품질이 요구될 정도의 눈부신 발전을 이루고 있다.

[0003] 액정 표시 소자는, 전극을 구비한 투명한 1 쌍의 기관에 의해 액정층을 협지하여 구성된다. 액정 표시 소자에서는, 액정이 기관 사이에서 원하는 배향 상태가 되도록, 유기 재료로 이루어지는 유기막이 액정 배향막으로서 사용되고 있다. 즉, 액정 배향막은, 액정 표시 소자의 구성 부재로서, 액정을 협지하는 기관의 액정과 접하는 면에 형성되고, 그 기관 사이에서 액정을 일정한 방향으로 배향시킨다는 역할을 담당하고 있다. 나아가, 액정 배향막에 의해, 액정의 프레틸트각을 제어할 수 있다. 주로 폴리이미드의 구조를 선택함으로써 프레틸트각을 높게 하는 방법 (특허문헌 1 참조) 및 낮게 하는 방법 (특허문헌 2 참조) 등이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 평09-278724 호
(특허문헌 0002) 일본 공개 특허 공보 평10-123532 호

발명의 내용

해결하려는 과제

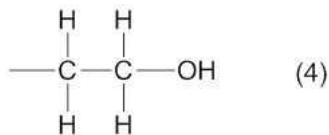
[0005] 최근, 스마트 폰이나 휴대 전화 등의 모바일 용도로, 액정 표시 소자가 이용되고 있다. 이들 용도에서는, 가능한 한 큰 표시면을 확보하기 위해서, 액정 표시 소자의 기관 사이를 접촉시키기 위해서 사용하는 시일제의 폭을, 종래에 비하여 좁게 하는, 소위 협액자화가 요구되고 있다. 이러한 패널의 협액자화에 수반하여, 액정 표시 소자를 제작할 때에 사용하는 시일제의 도포 위치가, 액정 배향막의 단부에 접한 위치, 혹은 액정 배향막의 상부에 도포되게 되는데, 폴리이미드에는 극성기가 없거나, 혹은 적기 때문에, 시일제와 액정 배향막 표면에서 공유 결합이 형성되지 않아, 기관끼리의 접촉이 불충분해지는 문제점이 있었다. 이와 같은 경우, 특히 고온 고습 조건하에서의 사용에 있어서, 시일제와 액정 배향막 사이로부터 물이 혼입되기 쉬워져, 액정 표시 소

[0024] 6. X_2 중의, 카르보닐기에 직접 결합하는 원자는, 방향 고리를 형성하고 있지 않은 탄소 원자인, 상기 1 ~ 5 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0025] 7. X_2 가, 지방족 탄화수소기인, 상기 1 ~ 6 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0026] 8. R_2 및 R_3 이, 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물인, 상기 1 ~ 7 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

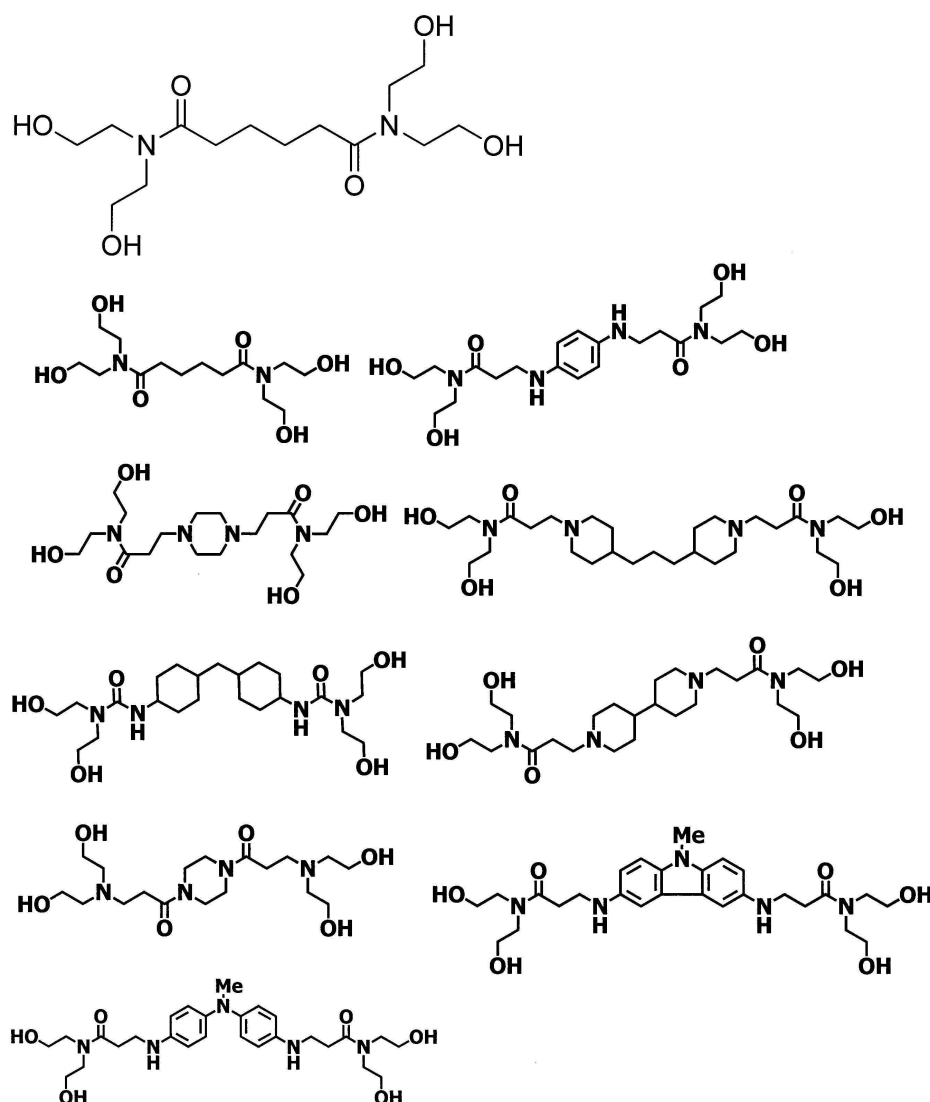
[0027] [화학식 4]



[0028]

[0029] 9. (B) 성분이 하기의 어느 것의 화합물인, 상기 1 ~ 8 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

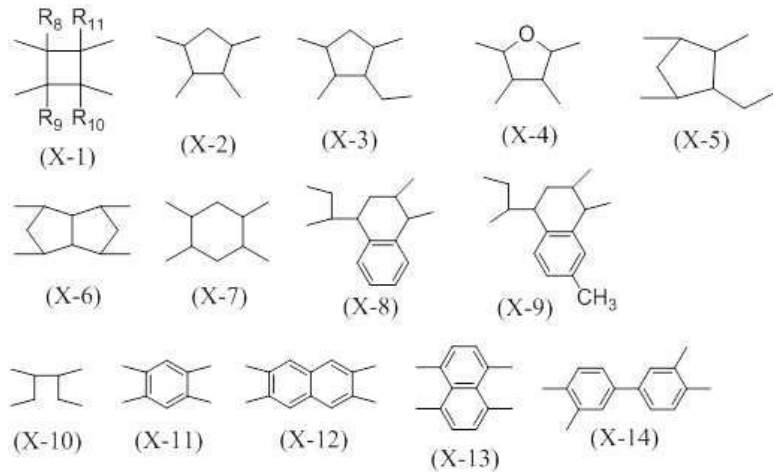
[0030] [화학식 5]



[0031]

[0032] 10. X_1 이, 하기 식 (X-1) ~ (X-14) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조인, 상기 1 ~ 9 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0033] [화학식 6]

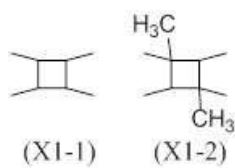


[0034]

[0035] ($R_8 \sim R_{11}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 알케닐기, 또는 페닐기이다.)

[0036] 11. X_1 이, 하기 식 (X1-1) 및 (X1-2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조인, 상기 1 ~ 10 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

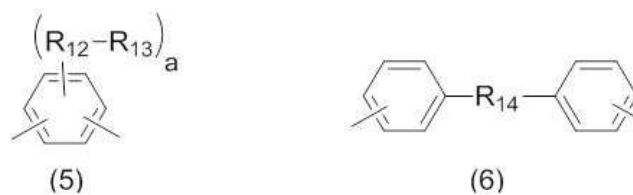
[0037] [화학식 7]



[0038]

[0039] 12. Y_1 이, 하기 식 (5) 및 (6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조인, 상기 1 ~ 11 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제.

[0040] [화학식 8]



[0041]

[0042] (R_{12} 는 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 30 의 2 개의 유기기이고, R_{13} 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 30 의 1 개의 유기기이고, a 는 1 ~ 4 의 정수이고, a 가 2 이상인 경우에는, ($R_{12} - R_{13}$) 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. R_{14} 는 단결합, -O-, -S-, -NR₁₅-, 아미드 결합, 에스테르 결합, 우레아 결합, 또는 탄소수 1 ~ 40 의 2 개의 유기기이고, R_{15} 는, 수소 원자, 또는 메틸기이다.)

[0043] 13. 상기 1 ~ 12 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제를 도포하고, 소성하여 얻어지는 액정 배향막.

[0044] 14. 상기 1 ~ 12 중 어느 하나에 기재된 액정 배향제를 도포하고, 파장 100 ~ 400 nm 의 편광시킨 방사선을 조사하여 얻어지는 액정 배향막.

[0045] 15. 소성 후의 막 두께가 5 ~ 300 nm 인 상기 13 또는 14 에 기재된 액정 배향막.

[0046] 16. 상기 13 ~ 15 중 어느 하나에 기재된 액정 배향막을 구비하는 액정 표시 소자.

[0047] 17. 상기 13 ~ 15 중 어느 하나에 기재된 액정 배향막을 구비하는 횡전계 구동형 액정 표시 소자.

발명의 효과

[0048] 본 발명의 액정 배향제를 사용함으로써, 시일제와 액정 배향막의 접착성을 높이고, 고온 고습 조건하에 있어서 액정 표시 소자의 액자 부근의 표시 불균일의 발생을 억제할 수 있는 액정 배향막을 얻을 수 있다. 이에 의해, 본 발명의 액정 배향막을 갖는 액정 표시 소자는, 시일제와 액정 배향막의 접착성을 높임으로써 액자 부근의 표시 불균일을 해결할 수 있고, 대화면이고 고정세의 액정 디스플레이로 할 수 있다.

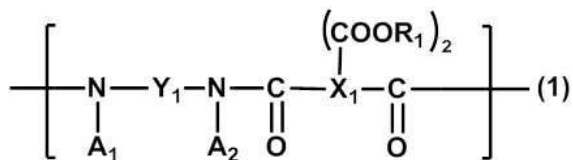
[0049] 또한, 본 발명의 액정 배향제를 사용함으로써, 액정 배향성이나 전기 특성을 저하시키지 않고 상기 서술한 과제를 달성하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] <(A) 성분>

[0051] 본 발명의 액정 배향제에 포함되는 (A) 성분은, 하기 식 (1)로 나타내는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 중합체이다.

[0052] [화학식 9]



[0053] 식 (1)에 있어서, X_1 은, 4개의 유기기이고, Y_1 은, 2개의 유기기이다.

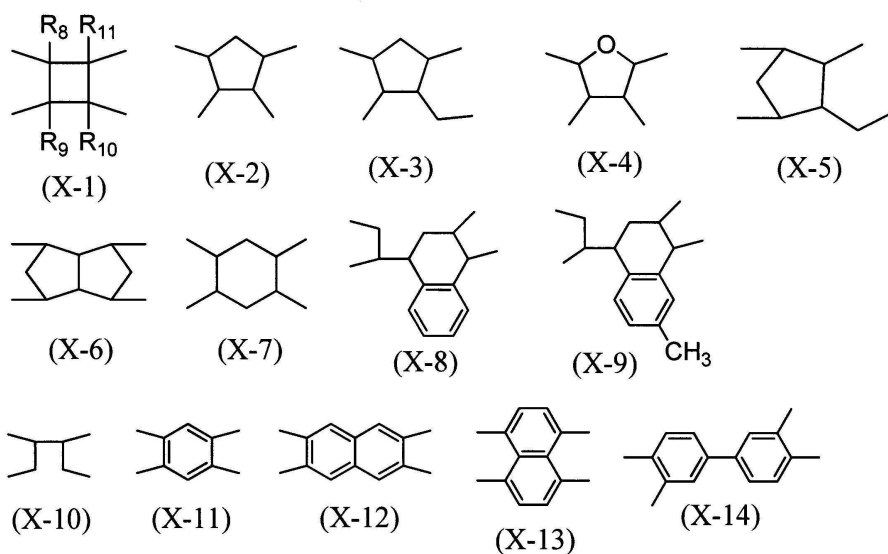
[0055] R_1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5의 알킬기이다.

[0056] $\text{A}_1 \sim \text{A}_2$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 10의 알킬기, 탄소수 2 ~ 10의 알케닐기, 또는 탄소수 2 ~ 10의 알키닐기이고, 이들 기는 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0057] R_1 에 있어서의 상기 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 가열에 의한 이미드화의 용이함의 관점에서, R_1 은, 수소 원자, 또는 메틸기가 바람직하다.

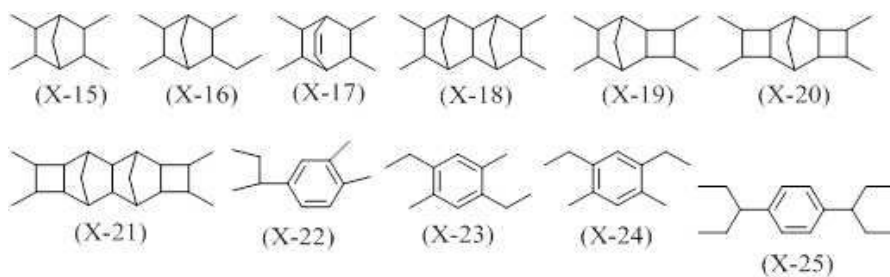
[0058] 식 (1)에 있어서, X_1 은 테트라카르복실산 유도체 유래의 4개의 유기기이고, 그 구조는 특별히 한정되는 것은 아니다. 폴리이미드 전구체 중, X_1 은 2종류 이상이 혼재되어 있어도 된다. X_1 의 구체예를 나타내면, 하기 식 (X-1) ~ (X-44)의 구조를 들 수 있다.

[0059] [화학식 10]



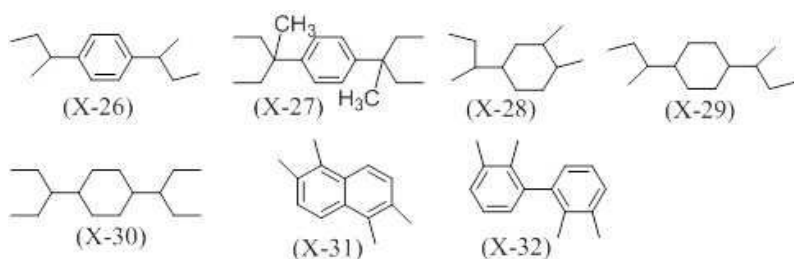
[0060]

[0061] [화학식 11]



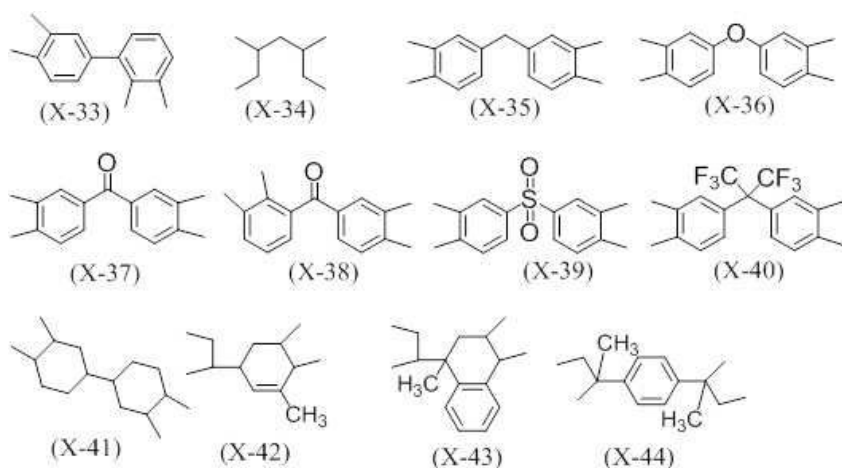
[0062]

[0063] [화학식 12]



[0064]

[0065] [화학식 13]



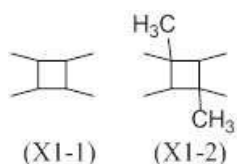
[0066]

[0067] 상기 식 (X-1) 에 있어서의 $R_8 \sim R_{11}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 알킬닐기, 혹은, 페닐기이다. $R_8 \sim R_{11}$ 이 부피가 큰 구조인 경우, 액정 배향성을 저하시킬 가능성이 있기 때문에, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 또는 메틸기가 특히 바람직하다.

[0068] 식 (1) 에 있어서, X_1 은 모노머의 입수성의 관점에서, (X-1) ~ (X-14) 에서 선택되는 구조가 바람직하다.

[0069] 얻어지는 액정 배향막의 신뢰성을 더욱 높일 수 있는 점에서, X_1 의 구조는, (X-1) ~ (X-7) 및 (X-10) 과 같은, 지방족기만으로 이루어지는 구조가 바람직하고, (X-1) 로 나타내는 구조가 보다 바람직하다. 또한, 양호한 액정 배향성을 나타내기 때문에, X_1 의 구조로는, 하기 식 (X1-1) 또는 (X1-2) 가 더욱 바람직하다.

[0070] [화학식 14]



[0071]

[0072] 상기 (X-1) ~ (X-14) 에서 선택되는 구조의 바람직한 비율로는, X_1 전체의 20 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이상이다.

[0073] 식 (1) 에 있어서, A_1 및 A_2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기, 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알킬닐기이다.

[0074] 상기 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, t-부틸기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 비시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0075] 알케닐기로는, 상기의 알킬기에 존재하는 1 개 이상의 CH_2-CH_2 구조를, $CH=CH$ 구조로 치환한 것을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 2-펜테닐기, 2-헥세닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0076] 알킬닐기로는, 상기의 알킬기에 존재하는 1 개 이상의 CH_2-CH_2 구조를 $C \equiv C$ 구조로 치환한 것을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 에틸닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기 등을 들 수 있다.

[0077] 상기의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 나아가 치환기에 의해 고리 구조를 형성해도 된다. 또한, 치환기에 의해 고리 구조를 형성한다는 것은, 치환기끼리 또는 치환기와 모 (母) 골격의 일부가 결합하여 고리 구조가 되는 것을 의미한다.

[0078] 치환기의 예로는, 할로젠기, 수산기, 티올기, 니트로기, 아릴기, 오르가노옥시기, 오르가노티오기, 오르가노실릴기, 아실기, 에스테르기, 티오에스테르기, 인산에스테르기, 아미드기, 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기 등을 들 수 있다.

[0079] 치환기인 할로젠기로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는 요오드 원자를 들 수 있다.

[0080] 치환기인 아릴기로는, 페닐기를 들 수 있다. 이 아릴기에는 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.

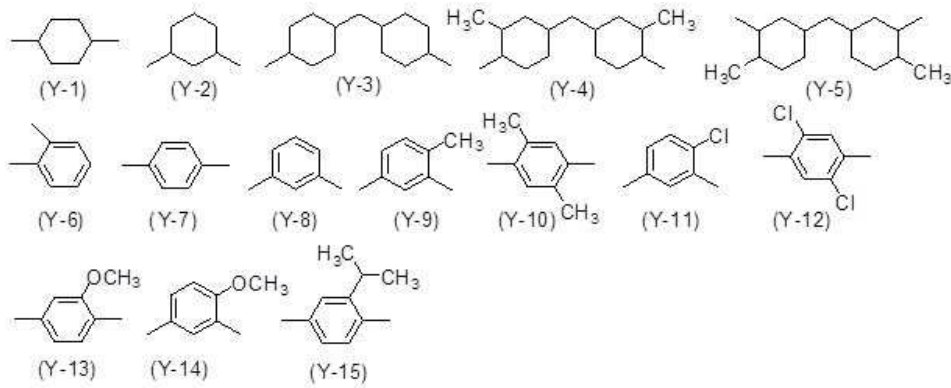
[0081] 치환기인 오르가노옥시기로는, $-O-R$ 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. R 은 동일해도 되고 상이해도 되고, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는, 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 오르가노옥시기의 구체예로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기 등을 들 수 있다.

[0082] 치환기인 오르가노티오기로는, $-S-R$ 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는, 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 오르가노티오기의 구체예로는, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기, 헥

실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기 등을 들 수 있다.

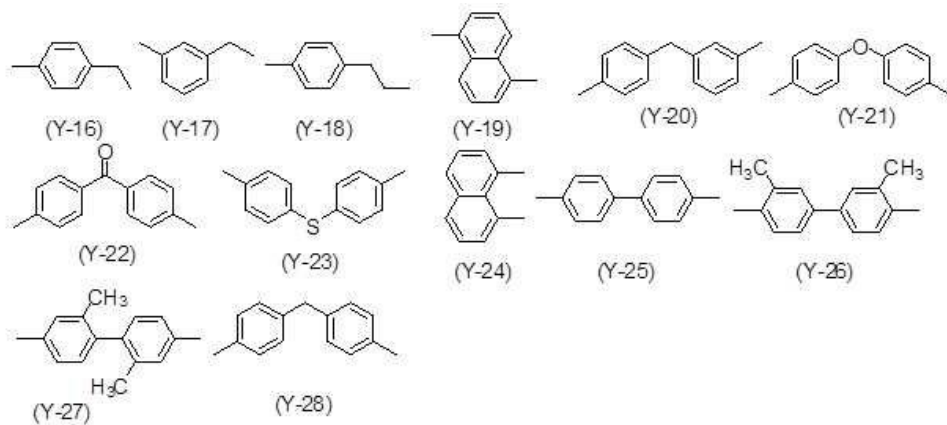
- [0083] 치환기인 오르가노실릴기로는, $-\text{Si}-(\text{R})_3$ 으로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. R 은 동일해도 되고 상이해도 되고, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는, 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 오르가노실릴기의 구체예로는, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리프로필실릴기, 트리부틸실릴기, 트리헵틸실릴기, 트리헥실실릴기, 펜틸디메틸실릴기, 헥실디메틸실릴기 등을 들 수 있다.
- [0084] 치환기인 아실기로는, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는, 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다. 아실기의 구체예로는, 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기, 이소발레릴기, 벤조일기 등을 들 수 있다.
- [0085] 치환기인 에스테르기로는, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$, 또는 $-\text{OC}(\text{O})-\text{R}$ 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는, 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0086] 치환기인 티오에스테르기로는, $-\text{C}(\text{S})\text{O}-\text{R}$, 또는 $-\text{OC}(\text{S})-\text{R}$ 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. R 로는, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0087] 치환기인 인산에스테르기로는, $-\text{OP}(\text{O})-(\text{OR})_2$ 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. R 은 동일해도 되고 상이해도 되고, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0088] 치환기인 아마이드기로는, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, 또는, $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$ 로 나타내는 구조를 나타낼 수 있다. 이 R 은 동일해도 되고 상이해도 되고, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기 등을 예시할 수 있다. 이들 R 에는, 전술한 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0089] 치환기인 아릴기로는, 전술한 아릴기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 아릴기에는, 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0090] 치환기인 알킬기로는, 전술한 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 알킬기에는, 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0091] 치환기인 알케닐기로는, 전술한 알케닐기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 알케닐기에는, 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0092] 치환기인 알키닐기로는, 전술한 알키닐기와 동일한 것을 들 수 있다. 이 알키닐기에는, 전술한 다른 치환기가 추가로 치환되어 있어도 된다.
- [0093] 일반적으로, 부피가 큰 구조를 도입하면, 아미노기의 반응성이나 액정 배향성을 저하시킬 가능성이 있기 때문에, A_1 및 A_2 로는, 수소 원자, 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기가 특히 바람직하다.
- [0094] 식 (1) 에 있어서, Y_1 은 디아민 유래의 2 개의 유기기이고, 그 구조는 특별히 한정되지 않는다. Y_1 의 구조의 구체예로는, 하기의 (Y-1) ~ (Y-118) 을 들 수 있다.

[0095] [화학식 15]



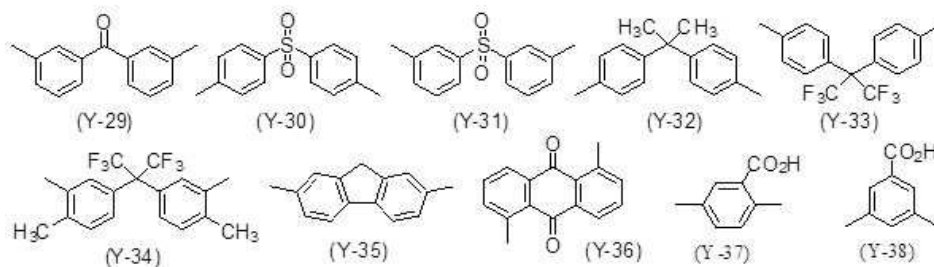
[0096]

[0097] [화학식 16]



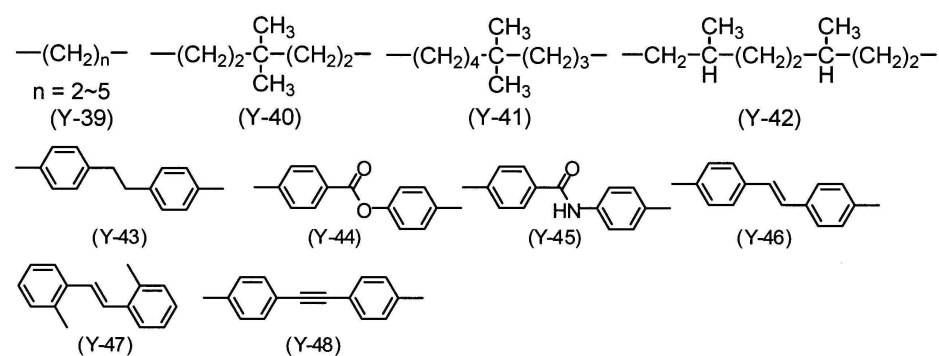
[0098]

[0099] [화학식 17]



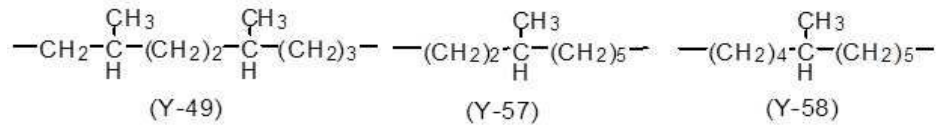
[0100]

[0101] [화학식 18]



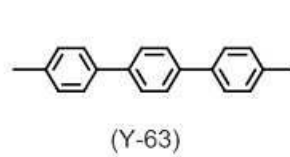
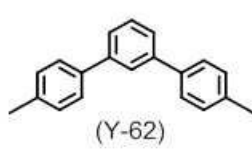
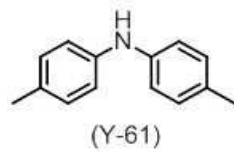
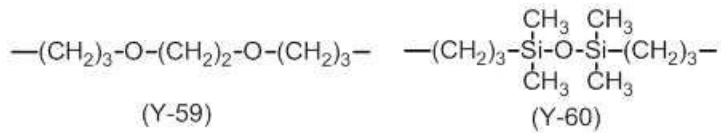
[0102]

[0103] [화학식 19]



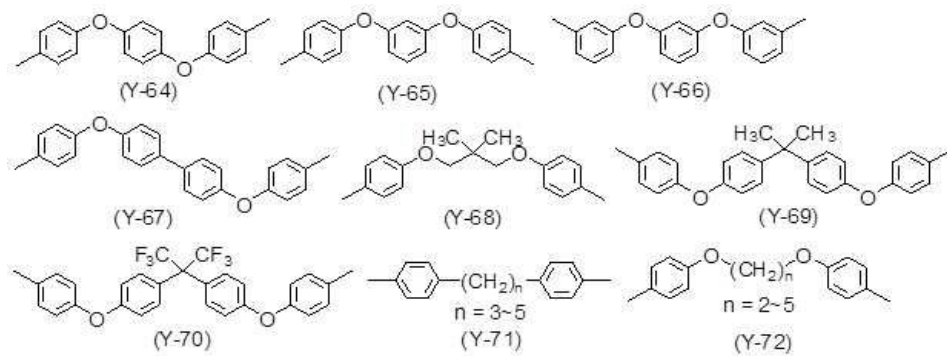
[0104]

[0105] [화학식 20]



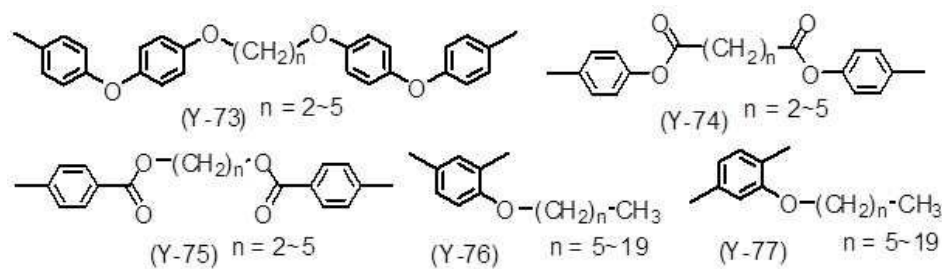
[0106]

[0107] [화학식 21]



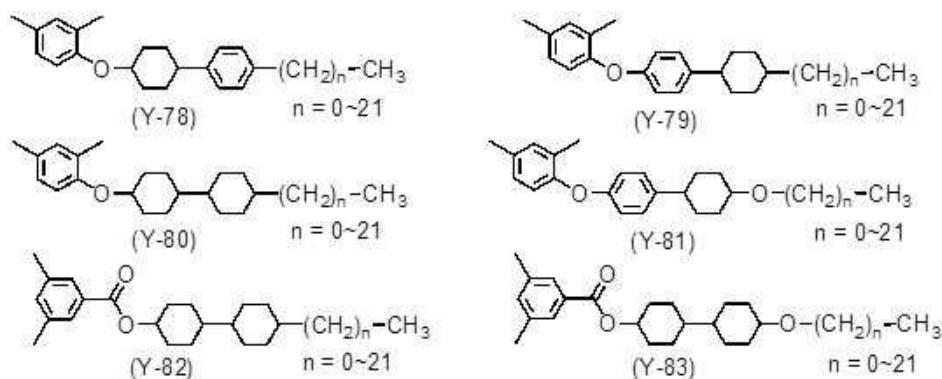
[0108]

[0109] [화학식 22]



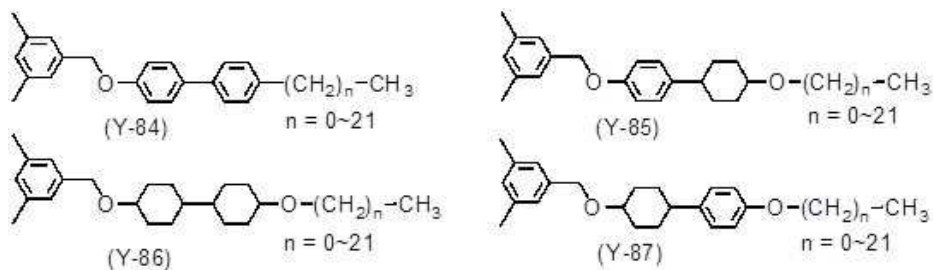
[0110]

[0111] [화학식 23]



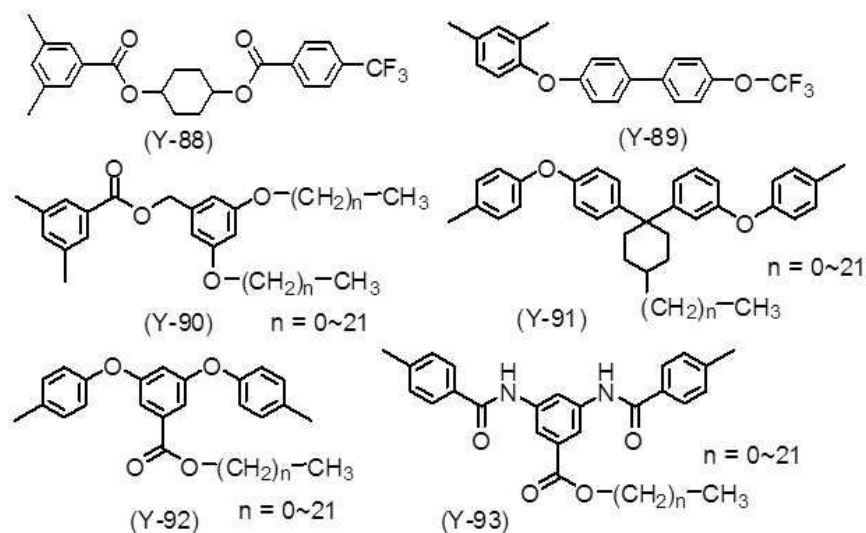
[0112]

[0113] [화학식 24]



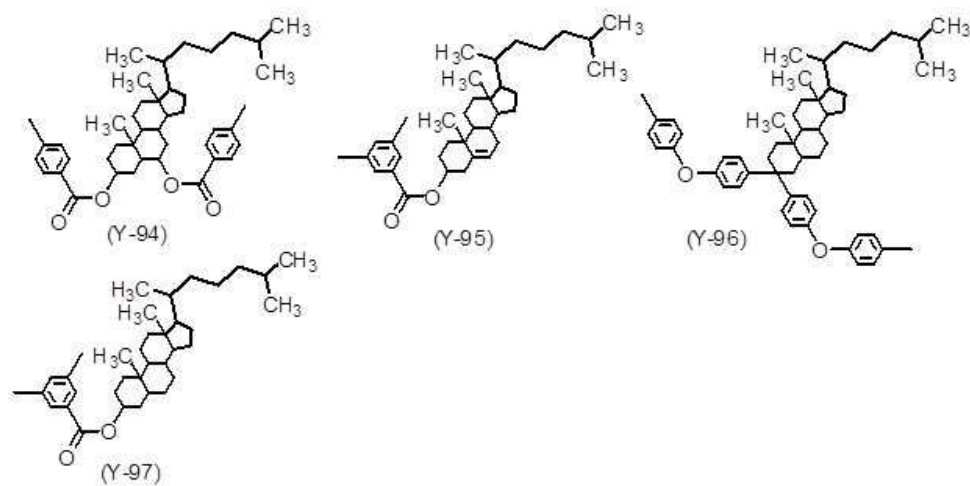
[0114]

[0115] [화학식 25]



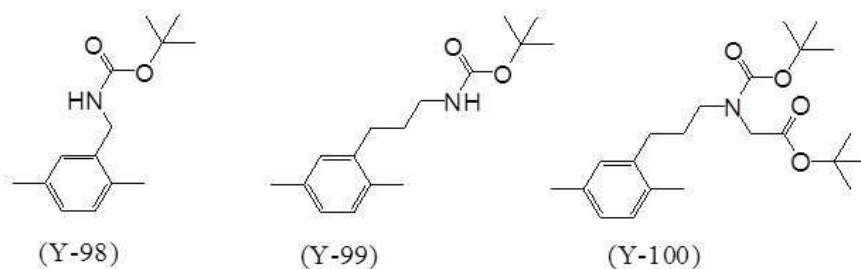
[0116]

[0117] [화학식 26]



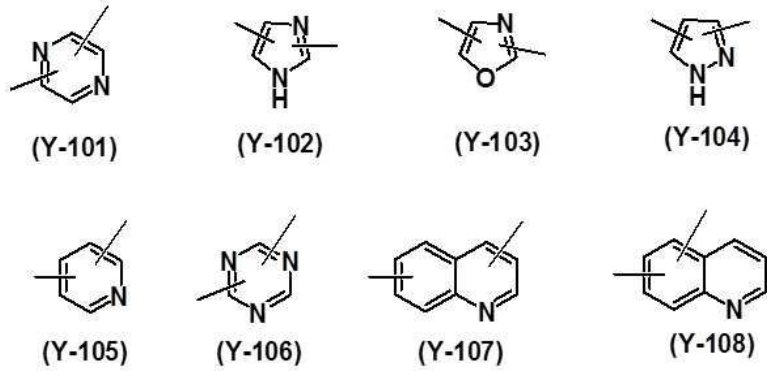
[0118]

[0119] [화학식 27]



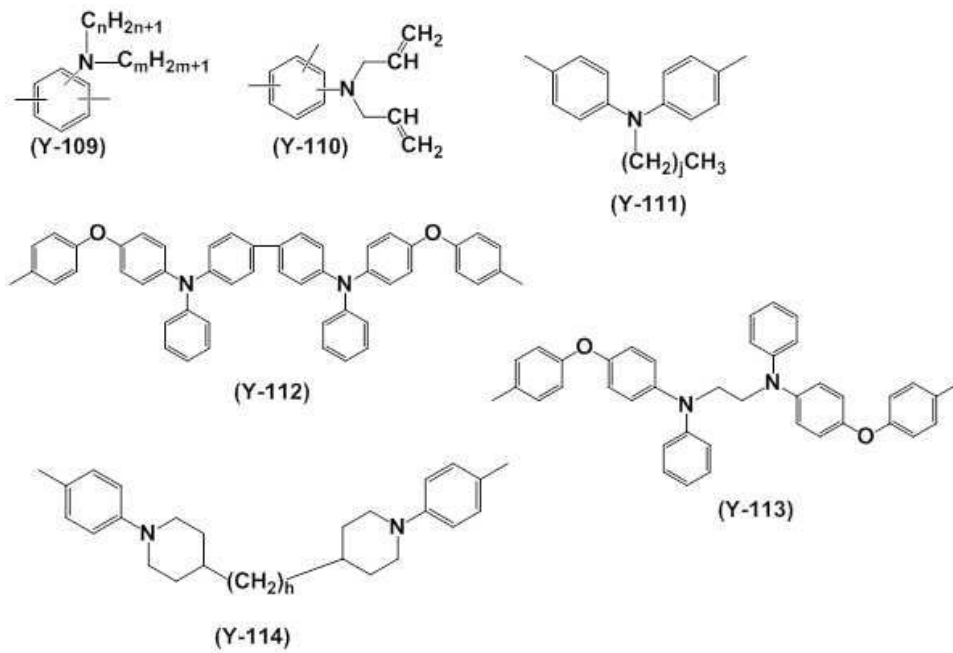
[0120]

[0121] [화학식 28]



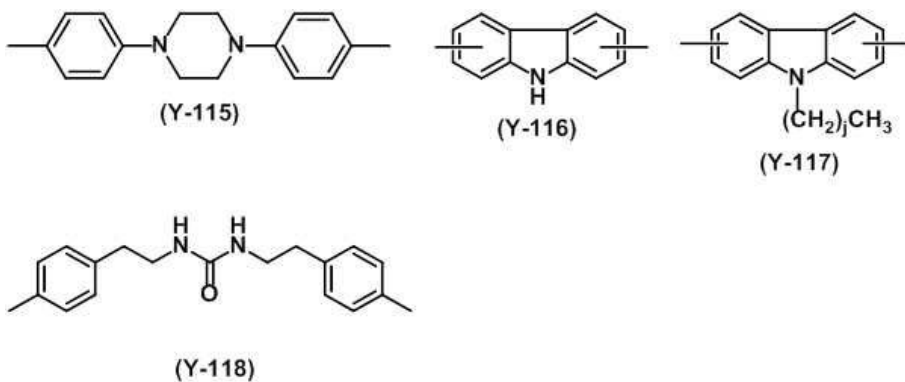
[0122]

[0123] [화학식 29]



[0124]

[0125] [화학식 30]

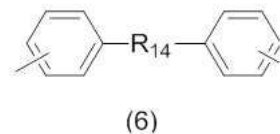
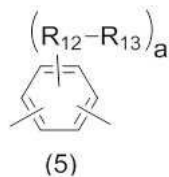


[0126]

[0127] (식 (Y-109) 중, m, 및 n 은, 각각 1 ~ 11 의 정수이고, m + n 은 2 ~ 12 의 정수이다. 식 (Y-114) 중, h 는 1 ~ 3 의 정수이고, 식 (Y-111) 및 (Y-117) 중, j 는 0 ~ 3 의 정수이다.)

[0128] Y₁ 의 구조로는, 얻어지는 액정 배향막의 액정 배향성이나 프레틸트각의 관점에서, 하기 식 (5) 및 (6) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 구조인 것이 보다 바람직하다.

[0129] [화학식 31]



[0130]

[0131] 식 (5) 중, R_{12} 는 단결합, 또는 탄소수 1 ~ 30 의 2 개의 유기기이고, R_{13} 은 수소 원자, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 30 의 1 개의 유기기이다.

[0132] a 는 1 ~ 4 의 정수이고, a 가 2 이상인 경우에는, $(R_{12} - R_{13})$ 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0133] 식 (6) 중의 R_{14} 는, 단결합, $-O-$, $-S-$, $-NR_{15}-$, 아마이드 결합, 에스테르 결합, 우레아 결합, 또는 탄소수 1 ~ 40 의 2 개의 유기기이고, R_{15} 는, 수소 원자, 또는 메틸기이다.

[0134] 식 (5) 및 식 (6) 으로 나타내는 Y_1 의 구체예로는, 직선성이 높은 구조는, 액정 배향막으로 했을 때에 액정의 배향성을 높일 수 있기 때문에, (Y-7), (Y-21), (Y-22), (Y-23), (Y-25), (Y-43) ~ (Y-46), (Y-48), (Y-63), (Y-71) ~ (Y-75), (Y-98), (Y-99), (Y-100), (Y-118) 등이 바람직하다.

[0135] 액정 배향성을 높일 수 있는 상기 구조의 비율로는, Y_1 전체의 20 몰% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이상이다. 통상적으로, 바람직하게는 90 몰% 이하이다.

[0136] 액정 배향막으로 했을 때의 액정의 프레틸트각을 높게 하고자 하는 경우에는, 측사슬에 장사슬 알킬기, 방향족 고리, 지방족 고리, 스테로이드 골격, 또는 이들을 조합한 구조를 Y_1 이 갖는 것이 바람직하다. 그러한 Y_1 로는, (Y-76) ~ (Y-97) 을 들 수 있다.

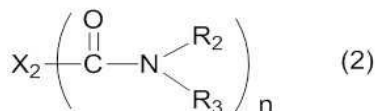
[0137] 프레틸트각을 높게 하고자 하는 경우의 상기 구조의 비율로는, Y_1 전체의 1 ~ 30 몰% 가 바람직하고, 1 ~ 20 몰% 가 보다 바람직하다.

[0138] 본 발명에 사용하는 폴리이미드 전구체는, 디아민 성분과 테트라카르복실산 유도체의 반응에 의해 얻어지는 것으로, 폴리아믹산이나 폴리아믹산에스테르 등을 들 수 있다.

[0139] <(B) 성분>

[0140] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 (B) 성분은, 하이드록시알킬아미드기를 갖는 화합물이다. (B) 성분은, 하이드록시알킬아미드기를 가지고 있으면, 그 밖의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 입수성 등의 점에서, 바람직한 예로서, 하기 식 (2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0141] [화학식 32]



[0142]

[0143] X_2 는 탄소수 1 ~ 20 의 지방족 탄화수소기, 또는 방향족 탄화수소기를 포함하는 n 개의 유기기이다. n 은 2 ~ 6 의 정수이다.

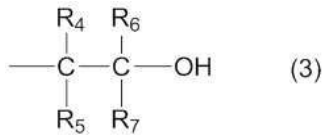
[0144] R_2 및 R_3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 ~ 4 의 알케닐기, 또는 치환기를 가져도 되는 탄소수 2 ~ 4 의 알키닐기이다. 또한, R_2 및 R_3 중 적어도 1 개는, 하이드록시기로 치환된 탄화수소기를 나타낸다.

[0145] 그 중에서도, 식 (2) 의 X_2 중의, 카르보닐기에 직접 결합하는 원자는, 방향 고리를 형성하고 있지 않은 탄소 원자인 것이 액정 배향성의 관점에서 바람직하다. 또한, 식 (2) 의 X_2 는, 액정 배향성 및 용해성의 관점에서, 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 10 인 것이 보다 바람직하다.

[0146] 식 (2) 중, n 은, 용해성의 관점에서, 2 ~ 4 가 바람직하다.

[0147] 식 (2) 중, R₂ 및 R₃ 중 적어도 1 개는, 하기 식 (3) 으로 나타내는 구조인 것이, 반응성의 관점에서 바람직하고, 하기 식 (4) 로 나타내는 구조인 것이 더욱 바람직하다.

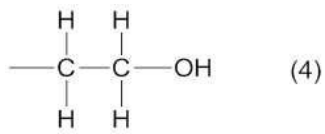
[0148] [화학식 33]



[0149]

[0150] 식 (3) 중, R₄ ~ R₇ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄화수소기, 또는 하이드록시기로 치환된 탄화수소기이다.

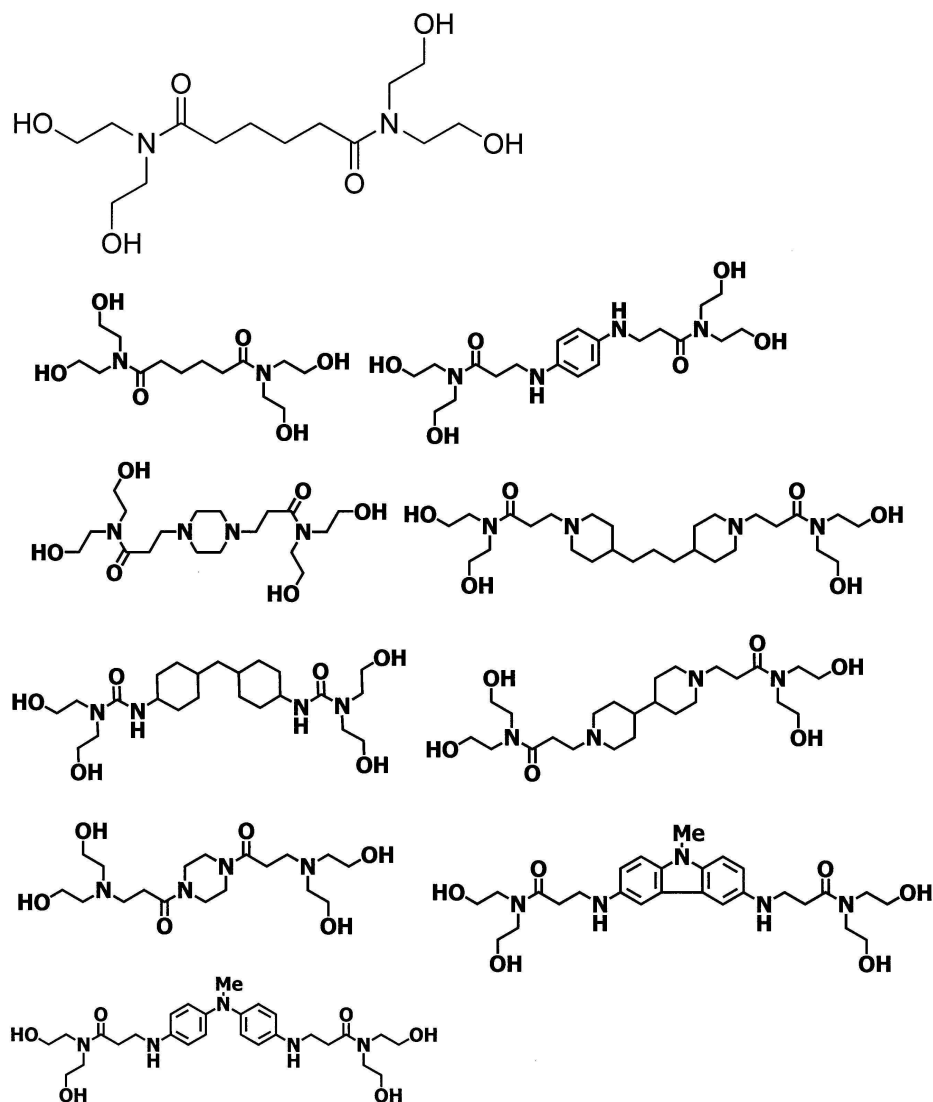
[0151] [화학식 34]



[0152]

[0153] (B) 성분의 바람직한 구체예로는, 하기의 화합물을 들 수 있다.

[0154] [화학식 35]



[0155]

[0156] (B) 성분은, 지나치게 많으면 액정 배향성이나 프레틸트각에 영향을 주고, 지나치게 적으면 본 발명의 효과가 얻어지지 않는다. 그 때문에, (B) 성분의 함유량은, (A) 성분에 대하여, 0.1 ~ 20 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하다.

[0157] <폴리이미드 전구체-폴리아믹산의 제조>

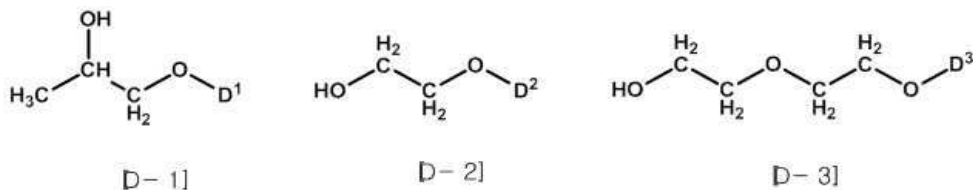
[0158] 본 발명에 사용되는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산은, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0159] 구체적으로는, 테트라카르복실산 2 무수물과 디아민을, 용매의 존재하에서, -20 ~ 150 °C, 바람직하게는 0 ~ 50 °C 에 있어서, 30 분 ~ 24 시간, 바람직하게는 1 ~ 12 시간 반응시키는 것에 의해 합성할 수 있다.

[0160] 디아민 성분과 테트라카르복실산 성분의 반응은, 통상적으로, 용매 중에서 실시한다. 그 때에 사용하는 용매로는, 생성된 폴리이미드 전구체가 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 하기에, 반응에 사용하는 용매의 구체예를 들지만, 이들 예에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 또는 1,3-디메틸-이미다졸리돈을 들 수 있다.

[0161] 또한, 폴리이미드 전구체의 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 또는 하기의 식 [D-1] ~ 식 [D-3] 으로 나타내는 용매를 사용할 수 있다.

[0162] [화학식 36]



[0163]

[0164] 식 [D-1] 중, D^1 은 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 식 [D-2] 중, D^2 는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기를 나타내고, 식 [D-3] 중, D^3 은 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.

[0165] 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 폴리이미드 전구체를 용해시키지 않는 용매여도, 생성된 폴리이미드 전구체가 석출되지 않는 범위에서, 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 용매 중의 수분은, 중합 반응을 저해시키고, 나아가 생성된 폴리이미드 전구체를 가수 분해시키는 원인이 되기 때문에, 용매는 탈수 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0166] 반응계 중에 있어서의 폴리아믹산 폴리머의 농도는, 폴리머의 석출이 잘 발생하지 않고, 또한 고분자량체가 얻어지기 쉽다는 점에서, 1 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다.

[0167] 상기와 같이 하여 얻어진 폴리아믹산은, 반응 용액을 잘 교반시키면서, 하기 빈 (貧) 용매에 주입함으로써, 폴리머를 석출시켜 회수할 수 있다. 또한, 석출을 수회 실시하여, 빈용매로 세정 후, 상온 혹은 가열 건조시킴으로써, 정제된 폴리아믹산의 분말을 얻을 수 있다. 빈용매는, 특별히 한정되지 않지만, 물, 메탄올, 에탄올, 헥산, 부틸셀로솔브, 아세톤, 톨루엔 등을 들 수 있다.

[0168] <폴리이미드 전구체-폴리아믹산에스테르의 제조>

[0169] 본 발명에 사용되는 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산에스테르는, 이하에 나타내는 (1), (2) 또는 (3) 의 제법으로 제조할 수 있다.

[0170] (1) 폴리아믹산으로부터 제조하는 경우

[0171] 폴리아믹산에스테르는, 상기와 같이 제조된 폴리아믹산을 에스테르화하는 것에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는, 폴리아믹산과 에스테르화제를, 용매의 존재하에서, $-20 \sim 150^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 에 있어서, 30 분 ~ 24 시간, 바람직하게는 1 ~ 4 시간 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0172] 에스테르화제로는, 정제에 의해 용이하게 제거할 수 있는 것이 바람직하고, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈, N,N-디메틸포름아미드디에틸아세탈, N,N-디메틸포름아미드디프로필아세탈, N,N-디메틸포름아미드디네오펜틸부틸아세탈, N,N-디메틸포름아미드디-t-부틸아세탈, 1-메틸-3-p-톨릴트리아젠, 1-에틸-3-p-톨릴트리아젠, 1-프로필-3-p-톨릴트리아젠, 4-(4,6-디메톡시-1,3,5-트리아진-2-일)-4-메틸모르폴리늄클로라이드 등을 들 수 있다. 에스테르화제의 첨가량은, 폴리아믹산의 반복 단위 1 몰에 대하여, 2 ~ 6 몰 당량이 바람직하고, 2 ~ 2.5 몰 당량이 보다 바람직하다.

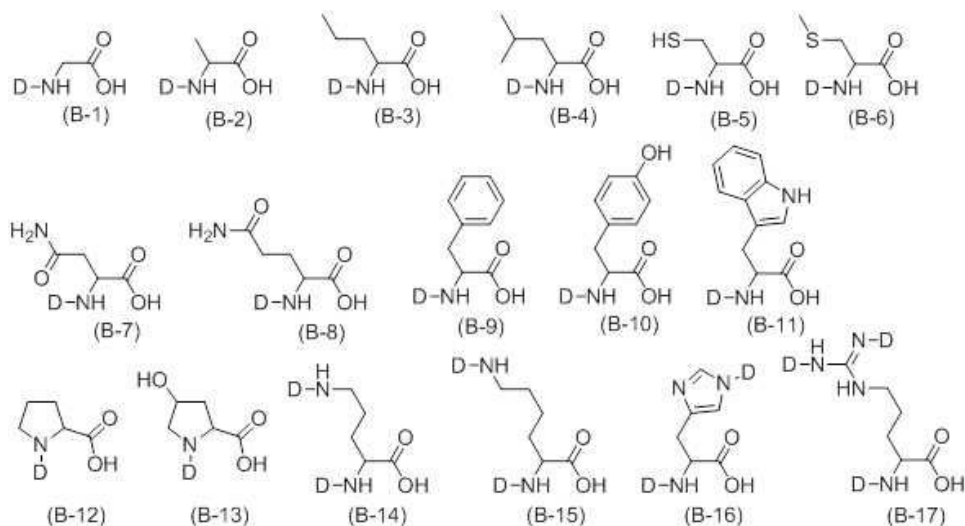
[0173] 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰 또는 1,3-디메틸-이미다졸리디논을 들 수 있다. 또한, 폴리이미드 전구체의 용매 용해성이 높은 경우에는, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 또는 상기 식 [D-1] ~ 식 [D-3] 으로 나타내는 용매를 사용할 수 있다.

[0174] 이들 용매는 단독으로 사용해도 되고, 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 폴리이미드 전구체를 용해시키지 않는 용매여도, 생성된 폴리이미드 전구체가 석출되지 않는 범위에서, 상기 용매에 혼합하여 사용해도 된다. 또한, 용매 중의 수분은, 중합 반응을 저해시키고, 나아가 생성된 폴리이미드 전구체를 가수 분해시키는 원인이 되기 때문에, 용매는 탈수 건조시킨 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0175] 상기의 반응에 사용하는 용매는, 폴리머의 용해성으로부터 N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 또는 γ -부티로락톤이 바람직하고, 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 제조시의 농도는, 폴리머의 석출이 잘 발생하지 않고, 또한 고분자량체가 얻어지기 쉽다는 점에서, 1 ~ 30 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 20 질량% 가 보다 바람직하다.

- [0176] (2) 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드와 디아민의 반응에 의해 제조하는 경우
- [0177] 구체적으로는, 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드와 디아민을, 염기와 용매의 존재하에서, $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 30 분 $\sim$ 24 시간, 바람직하게는 1 $\sim$ 4 시간 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.
- [0178] 염기에는, 피리딘, 트리에틸아민, 4-디메틸아미노피리딘 등을 사용할 수 있지만, 반응이 온화하게 진행되기 위해서 피리딘이 바람직하다. 염기의 첨가량은, 제거가 용이한 양이고, 또한 고분자량체가 얻어지기 쉽다는 점에서, 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드에 대하여, 2 $\sim$ 4 배몰인 것이 바람직하고, 2.5 $\sim$ 3 배몰이 보다 바람직하다.
- [0179] 상기의 반응에 사용하는 용매는, 모노머 및 폴리머의 용해성으로부터, N-메틸-2-피롤리돈, 또는 γ -부티로락톤이 바람직하고, 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 제조시의 폴리머 농도는, 폴리머의 석출이 잘 발생하지 않고, 또한 고분자량체가 얻어지기 쉽다는 점에서, 1 $\sim$ 30 질량% 가 바람직하고, 5 $\sim$ 20 질량% 가 보다 바람직하다. 또한, 테트라카르복실산디에스테르디클로라이드의 가수 분해를 방지하기 위해서, 폴리아믹산에스테르의 제조에 사용하는 용매는, 가능한 한 탈수되어 있는 것이 바람직하고, 질소 분위기 중에서, 외기의 혼입을 방지하는 것이 바람직하다.
- [0180] (3) 테트라카르복실산디에스테르와 디아민으로부터 제조하는 경우
- [0181] 구체적으로는, 테트라카르복실산디에스테르와 디아민을, 축합제, 염기, 및 유기 용제의 존재하에서, $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 30 분 $\sim$ 24 시간, 바람직하게는 3 $\sim$ 15 시간 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.
- [0182] 축합제에는, 트리페닐포스파이트, 디시클로헥실카르보다이미드, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보다이미드 염산염, N,N'-카르보닐다이미다졸, 디메톡시-1,3,5-트리아지닐메틸모르폴리늄, 0-(벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로늄테트라플루오로보레이트, 0-(벤조트리아졸-1-일)-N,N,N',N'-테트라메틸우로늄헥사플루오로포스파이트, (2,3-디하이드로-2-티옥소-3-벤조옥사졸릴)포스폰산디페닐 등을 사용할 수 있다. 축합제의 첨가량은, 테트라카르복실산디에스테르에 대하여 2 $\sim$ 3 배몰이 바람직하고, 2 $\sim$ 2.5 배몰이 보다 바람직하다.
- [0183] 염기에는, 피리딘, 트리에틸아민 등의 3 급 아민을 사용할 수 있다. 염기의 첨가량은, 제거가 용이한 양이고, 또한 고분자량체가 얻어지기 쉽다는 점에서, 디아민 성분에 대하여 2 $\sim$ 4 배몰이 바람직하다.
- [0184] 또한, 상기 반응에 있어서, 루이스산을 첨가제로서 첨가함으로써, 반응이 효율적으로 진행된다. 루이스산으로는, 염화리튬, 브롬화리튬 등의 할로겐화리튬이 바람직하다. 루이스산의 첨가량은 디아민 성분에 대하여 0 $\sim$ 1.0 배몰이 바람직하고, 0 $\sim$ 0.5 배몰이 보다 바람직하다.
- [0185] 상기 3 개의 폴리아믹산에스테르의 제조 방법 중에서도, 고분자량의 폴리아믹산에스테르가 얻어지기 때문에, 상기 (1) 또는 상기 (2) 의 제법이 특히 바람직하다.
- [0186] 상기와 같이 하여 얻어지는 폴리아믹산에스테르의 용액은, 잘 교반시키면서 하기 빈용매에 주입함으로써, 폴리머를 석출시킬 수 있다. 석출을 수회 실시하고, 빈용매로 세정 후, 상온 혹은 가열 건조시켜, 정제된 폴리아믹산에스테르의 분말을 얻을 수 있다. 빈용매는, 특별히 한정되지 않지만, 물, 메탄올, 에탄올, 헥산, 부틸셀로솔브, 아세톤, 톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0187] <폴리이미드>
- [0188] 본 발명에 사용되는 폴리이미드는, 상기한 폴리아믹산에스테르 또는 폴리아믹산을 이미드화함으로써 제조할 수 있다. 폴리아믹산에스테르로부터 폴리이미드를 제조하는 경우, 상기 폴리아믹산에스테르 용액, 또는 폴리아믹산에스테르 수지 분말을 용매에 용해시켜 얻어지는 폴리아믹산 용액에, 염기성 촉매를 첨가하는 화학적 이미드화가 간편하다. 화학적 이미드화는, 비교적 저온에서 이미드화 반응이 진행되고, 이미드화의 과정에서 중합체의 분자량 저하가 잘 일어나지 않기 때문에 바람직하다.
- [0189] 화학적 이미드화는, 이미드화시키고자 하는 폴리아믹산에스테르를, 용매 중에 있어서 염기성 촉매의 존재하에서, 교반함으로써 실시할 수 있다. 용매로는, 전술한 중합 반응시에 사용하는 용매를 사용할 수 있다. 염기성 촉매로는, 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리오틸아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도 트리에틸아민은 반응을 진행시키는 데에 충분한 염기성을 가지기 때문에 바람직하다.

- [0190] 이미드화 반응을 실시할 때의 온도는, $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 이고, 반응 시간은 1 ~ 100 시간, 바람직하게는 1 ~ 5 시간 동안 실시할 수 있다.
- [0191] 염기성 촉매의 양은, 아믹산에스테르기의 0.5 ~ 30 몰배, 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이다.
- [0192] 얻어지는 중합체의 이미드화율은, 촉매량, 온도, 반응 시간 등을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0193] 이미드화 반응 후의 용액에는, 첨가한 촉매 등이 잔존하고 있기 때문에, 이하에 서술하는 수단에 의해, 얻어진 이미드화 중합체를 회수하고, 용매로 재용해하여, 본 발명의 액정 배향제로 하는 것이 바람직하다.
- [0194] 폴리아믹산으로부터 폴리이미드를 제조하는 경우, 디아민 성분과 테트라카르복실산 2 무수물의 반응으로 얻어진 상기 폴리아믹산의 용액에, 촉매를 첨가하는 화학적 이미드화가 간편하다. 화학적 이미드화는, 비교적 저온에서 이미드화 반응이 진행되고, 이미드화의 과정에서 중합체의 분자량 저하가 잘 일어나지 않기 때문에 바람직하다.
- [0195] 화학적 이미드화는, 이미드화시키고자 하는 폴리아믹산을, 용매 중에 있어서 염기성 촉매와 산 무수물의 존재하에서, 교반함으로써 실시할 수 있다. 용매로는, 전술한 중합 반응시에 사용하는 용매를 사용할 수 있다. 염기성 촉매로는, 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도 피리딘은, 반응을 진행시키는 데에 적당한 염기성을 가지기 때문에 바람직하다. 또한, 산 무수물로는, 무수 아세트산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 무수 아세트산을 사용하면 반응 종료 후의 정제가 용이해지기 때문에 바람직하다.
- [0196] 이미드화 반응을 실시할 때의 온도는, $-20 \sim 140^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 이고, 반응 시간은 1 ~ 100 시간, 바람직하게는 1 ~ 5 시간 동안 실시할 수 있다.
- [0197] 염기성 촉매의 양은, 아믹산기의 0.5 ~ 30 몰배, 바람직하게는 2 ~ 20 몰배이고, 산 무수물의 양은, 아믹산기의 1 ~ 50 몰배, 바람직하게는 3 ~ 30 몰배이다. 얻어지는 중합체의 이미드화율은, 촉매량, 온도, 반응 시간 등을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0198] 또한, 폴리아믹산에스테르 또는 폴리아믹산의 이미드화 반응에서는, 이미드화 촉진제를 사용할 수 있다. 이하에 이미드화 촉진제의 구체예를 나타내지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0199] [화학적 37]



- [0200]
- [0201] 상기 식 (B-1) 내지 (B-17) 에 있어서의 D 는, 각각 독립적으로, tert-부톡시카르보닐기 또는 9-플루오렌메톡시카르보닐기이다. 식 (B-14) ~ (B-17) 에 존재하는 복수의 D 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 가열에 의한 탈보호 후의 염기성이 높아질수록, 폴리아믹산에스테르 및 폴리아믹산의 이미드화 촉진 효과가 더욱 높아진다. 따라서, 열 이미드화 촉진 효과를 보다 높인다고 하는 점에서 (B-14) ~ (B-17) 이 바람직하고, 그 중에서도 (B-17) 이 특히 바람직하다.
- [0202] 폴리아믹산에스테르 또는 폴리아믹산의 이미드화 반응 후의 용액에는, 첨가한 촉매 등이 잔존하고 있기 때문에, 이하에 서술하는 수단에 의해, 얻어진 이미드화 중합체를 회수하고, 용매로 재용해하여, 본 발명의 액정 배향제

로 하는 것이 바람직하다.

- [0203] 상기와 같이 하여 얻어지는 폴리이미드의 용액은, 잘 교반시키면서 하기 빈용매에 주입함으로써, 중합체를 석출시킬 수 있다. 석출을 수회 실시하고, 빈용매로 세정 후, 상온 혹은 가열 건조시켜, 정제된 폴리아믹산에스테르의 분말을 얻을 수 있다.
- [0204] 빈용매는, 특별히 한정되지 않지만, 메탄올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에탄올, 톨루엔, 벤젠 등을 들 수 있다.
- [0205] <액정 배향제>
- [0206] 본 발명에 사용되는 액정 배향제는, 상기한 (A) 성분인 폴리이미드 전구체 및 그 폴리이미드 전구체의 이미드화 중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 중합체 (이하, 특정 구조의 중합체라고 한다), 및 (B) 성분인 하이드록시알킬아미드기를 갖는 화합물이, 용매 중에 용해된 용액의 형태를 갖는다.
- [0207] 특정 구조 중합체의 분자량은, 중량 평균 분자량으로 2,000 ~ 500,000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5,000 ~ 300,000 이고, 더욱 바람직하게는, 10,000 ~ 100,000 이다. 또한, 수평균 분자량은, 바람직하게는, 1,000 ~ 250,000 이고, 보다 바람직하게는, 2,500 ~ 150,000 이고, 더욱 바람직하게는, 5,000 ~ 50,000 이다.
- [0208] 본 발명의 액정 배향제 중의 중합체의 농도는, 형성시키고자 하는 도막의 두께의 설정에 따라 적절히 변경할 수 있지만, 균일하고 결함이 없는 도막을 형성시킨다는 점에서는, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 용액의 보존 안정성의 점에서는, 10 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 3 ~ 6.5 질량% 이다.
- [0209] 본 발명의 액정 배향제에 함유되는 용매 (양용매라고도 한다) 는, 특정 구조 중합체가 균일하게 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0210] 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸술폭시드, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 또는 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등을 들 수 있다.
- [0211] 그 중에서도, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 또는 γ-부티로락톤을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0212] 또한, 본 발명의 중합체의 용매에 대한 용해성이 높은 경우에는, 상기 식 [D-1] ~ 식 [D-3] 으로 나타내는 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0213] 본 발명의 액정 배향제에 있어서의 양 (良) 용매는, 액정 배향제에 포함되는 용매 전체의 20 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 20 ~ 90 질량% 가 바람직하다. 보다 바람직한 것은, 30 ~ 80 질량% 이다.
- [0214] 본 발명의 액정 배향제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 액정 배향제를 도포했을 때의 액정 배향막의 도막성이나 표면 평활성을 향상시키는 용매 (빈용매라고도 한다) 를 사용할 수 있다. 하기에, 빈용매의 구체 예를 들지만, 이들 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0215] 예를 들어, 에탄올, 이소프로필알코올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 이소펜틸알코올, tert-펜틸알코올, 3-메틸-2-부탄올, 네오펜틸알코올, 1-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 2-에틸-1-헥산올, 시클로헥산올, 1-메틸시클로헥산올, 2-메틸시클로헥산올, 3-메틸시클로헥산올, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 디헥실에테르, 디옥산, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 1,2-부톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 2-펜타논, 3-펜타논, 2-헥사논, 2-헵타논, 4-헵타논, 3-에톡시부틸아세테이트, 1-메틸헵틸아세테이트, 2-에틸부틸아세테이트, 2-에틸헥실아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 2-(메톡시메톡시)에탄올, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소아밀에테르, 에틸렌글리콜모노헥실에테르, 2-(헥실옥시)에탄올, 푸르푸릴알코올, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 1-(부톡시에톡시)프로판올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리프로필

렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸아세테이트, 디에틸렌글리콜아세테이트, 트리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 락트산메틸, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 락트산메틸에스테르, 락트산에틸에스테르, 락트산n-프로필에스테르, 락트산n-부틸에스테르, 락트산이소아밀에스테르, 상기 식 [D-1] ~ 식 [D-3] 으로 나타내는 용매 등을 들 수 있다.

[0216] 그 중에서도, 1-헥산을, 시클로헥산을, 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 또는 디프로필렌글리콜디메틸에테르를 사용하는 것이 바람직하다.

[0217] 빈용매는, 액정 배향제에 포함되는 용매 전체의 1 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 가 더욱 바람직하고, 20 ~ 70 질량% 가 보다 바람직하다.

[0218] 본 발명의 액정 배향제에는, 상기 외에, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위이면, 본 발명에 기재된 중합체 이외의 중합체, 액정 배향막의 유전율이나 도전성 등의 전기 특성을 변화시킬 목적의 유전체 혹은 도전 물질, 액정 배향막과 기판의 밀착성을 향상시킬 목적의 실란 커플링제, 액정 배향막으로 했을 때의 막의 경도나 치밀도를 높일 목적의 가교성 화합물, 나아가 도막을 소성할 때에 폴리이미드 전구체의 가열에 의한 이미드화를 효율적으로 진행시킬 목적의 이미드화 촉진제 등을 첨가해도 된다.

[0219] <액정 배향막>

[0220] <액정 배향막의 제조 방법>

[0221] 본 발명의 액정 배향막은, 상기 액정 배향제를 기판에 도포하고, 건조시키고, 소성시켜 얻어지는 막이다. 본 발명의 액정 배향제를 도포하는 기판으로는, 투명성이 높은 기판이면 특별히 한정되지 않고, 유리 기판, 질화규소 기판, 아크릴 기판, 폴리카보네이트 기판 등의 플라스틱 기판 등을 사용할 수 있다. 또한, 액정 구동을 위한 ITO 전극 등이 형성된 기판을 사용하는 것이, 프로세스의 간소화의 점에서 바람직하다. 또한, 반사형의 액정 표시 소자에서는, 편층의 기판에만이라면 실리콘 웨이퍼 등의 불투명한 것이어도 사용할 수 있고, 이 경우의 전극은, 알루미늄 등의 광을 반사하는 재료도 사용할 수 있다.

[0222] 본 발명의 액정 배향제의 도포 방법으로는, 스핀 코트법, 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다. 본 발명의 액정 배향제를 도포한 후의 건조, 소성 공정은, 임의의 온도와 시간을 선택할 수 있다. 통상적으로는, 함유되는 용매를 충분히 제거하기 위해서, 50 ~ 120 °C, 바람직하게는 60 ~ 100 °C 에서, 1 ~ 10 분간, 바람직하게는 2 ~ 5 분간 건조시키고, 그 후, 150 ~ 300 °C, 바람직하게는 200 ~ 240 °C 에서, 5 ~ 120 분간, 바람직하게는 10 ~ 30 분간 소성한다. 소성 후의 도막의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 지나치게 얇으면 액정 표시 소자의 신뢰성이 저하하는 경우가 있기 때문에, 5 ~ 300 nm, 바람직하게는 10 ~ 200 nm 이다.

[0223] 얻어진 액정 배향막을 배향 처리하는 방법으로는, 러빙법, 광 배향 처리법 등을 들 수 있다.

[0224] 러빙 처리는, 기존의 러빙 장치를 이용하여 실시할 수 있다. 이 때의 러빙 천의 재질로는, 코튼, 나일론, 레이온 등을 들 수 있다. 러빙 처리의 조건으로는 일반적으로, 회전 속도 300 ~ 2000 rpm, 이송 속도 5 ~ 100 mm/s, 압입량 0.1 ~ 1.0 mm 라는 조건이 사용된다. 그 후, 순수나 알코올 등을 사용하여 초음파 세정에 의해, 러빙으로 발생한 잔류물이 제거된다.

[0225] 광 배향 처리법의 구체예로는, 상기 도막 표면에, 일정 방향으로 편향된 방사선을 조사하고, 경우에 따라서는, 추가로 150 ~ 250 °C 의 온도에서 가열 처리를 실시하여, 액정 배향능을 부여하는 방법을 들 수 있다. 방사선으로는, 100 ~ 800 nm 의 파장을 갖는 자외선 및 가시광선을 사용할 수 있다. 이 중, 100 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 자외선이 바람직하고, 200 ~ 400 nm 의 파장을 갖는 자외선이 특히 바람직하다. 또한, 액정 배향성을 개선하기 위해서, 도막 기판을 50 ~ 250 °C 에서 가열하면서, 방사선을 조사해도 된다. 상기 방사선의 조사량은, 1 ~ 10,000 mJ/cm² 가 바람직하고, 100 ~ 5,000 mJ/cm² 가 특히 바람직하다. 상기과 같이 하여 제작한 액정 배향막은, 액정 분자를 일정한 방향으로 안정적으로 배향시킬 수 있다.

[0226] 편광된 자외선의 소광비가 높을 수록, 보다 높은 이방성을 부여할 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 직선으로 편광된 자외선의 소광비는, 10 : 1 이상이 바람직하고, 20 : 1 이상이 보다 바람직하다.

- [0227] 상기에서, 편광된 방사선을 조사한 막은, 이어서, 물 및 유기 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 용매로 접촉 처리해도 된다.
- [0228] 접촉 처리에 사용하는 용매로는, 광 조사에 의해 생성된 분해물을 용해시키는 용매이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체예로는, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올아세테이트, 부틸셀로솔브, 락트산에틸, 락트산메틸, 디아세톤알코올, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산시클로헥실 등을 들 수 있다. 이들 용매는 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0229] 범용성이나 안전성의 점에서, 물, 2-프로판올, 1-메톡시-2-프로판올 및 락트산에틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다. 물, 2-프로판올, 또는 물과 2-프로판올의 혼합 용매가 특히 바람직하다.
- [0230] 본 발명에 있어서, 편광된 방사선을 조사한 막과 용매를 포함하는 용액의 접촉 처리는, 침지 처리, 분무(스프레이) 처리 등의, 막과 액이, 바람직하게는 충분히 접촉하는 것과 같은 방법으로 실시된다. 그 중에서도, 용매를 포함하는 용액 중에, 바람직하게는 10 초 ~ 1 시간, 보다 바람직하게는 1 ~ 30 분 침지 처리하는 방법이 바람직하다. 접촉 처리는, 상온이어도 되고 가온해도 되지만, 바람직하게는 10 ~ 80 °C, 보다 바람직하게는 20 ~ 50 °C 에서 실시된다. 또한, 필요에 따라, 초음파 등의 접촉을 높이는 수단을 실시할 수 있다.
- [0231] 접촉 처리 후에, 사용한 용액 중의 용매를 제거할 목적으로, 물, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 저비점 용매에 의한 행굼(린스)이나 건조의 어느 것, 또는 양방을 실시해도 된다.
- [0232] 또한, 용매를 포함하는 용액에 의한 접촉 처리를 한 막은, 용매의 건조 및 막 중의 분자 사슬의 재배향을 목적으로, 150 °C 이상에서 가열해도 된다.
- [0233] 가열의 온도로는, 150 ~ 300 °C 가 바람직하다. 온도가 높을 수록, 분자 사슬의 재배향이 촉진되지만, 온도가 지나치게 높으면 분자 사슬의 분해를 수반할 우려가 있다. 그 때문에, 가열 온도로는, 180 ~ 250 °C 가 보다 바람직하고, 200 ~ 230 °C 가 특히 바람직하다.
- [0234] 가열하는 시간은, 지나치게 짧으면, 분자 사슬의 재배향의 효과가 얻어지지 않을 가능성이 있고, 지나치게 길면, 분자 사슬이 분해될 가능성이 있기 때문에, 10 초 ~ 30 분이 바람직하고, 1 ~ 10 분이 보다 바람직하다.
- [0235] <액정 표시 소자>
- [0236] 본 발명의 액정 표시 소자는, 상기 액정 배향막의 제조 방법에 의해 얻어진 액정 배향막을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0237] 본 발명의 액정 표시 소자는, 본 발명의 액정 배향제로부터 상기 액정 배향막의 제조 방법에 의해 액정 배향막이 형성된 기판을 얻은 후, 공지된 방법으로 액정 셀을 제작하고, 그것을 사용하여 액정 표시 소자로 한 것이다.
- [0238] 액정 셀의 제작 방법의 일례로서, 패시브 매트릭스 구조의 액정 표시 소자를 예로 하여 설명한다. 또한, 화상 표시를 구성하는 각 화소 부분에, TFT (Thin Film Transistor) 등의 스위칭 소자가 형성된 액티브 매트릭스 구조의 액정 표시 소자여도 된다.
- [0239] 먼저, 투명한 유리제의 기판을 준비하고, 일방의 기판 상에 커먼 전극을, 타방의 기판 상에 세그먼트 전극을 형성한다. 이들 전극은, 예를 들어, ITO 전극으로 할 수 있고, 원하는 화상 표시를 할 수 있도록 패터닝(Patterning) 된다. 이어서, 각 기판 상에, 커먼 전극과 세그먼트 전극을 피복하도록 하여 절연막을 형성한다. 절연막은, 예를 들어, 졸-겔법에 의해 형성된, SiO₂-TiO₂ 로 이루어지는 막으로 할 수 있다.
- [0240] 다음으로, 각 기판 상에, 본 발명의 액정 배향막을 형성한다. 다음으로, 일방의 기판에 타방의 기판을 서로의 배향막면이 대향하도록 하여 중합하고, 주변을 시일재로 접착한다. 시일재에는, 기판 간극을 제어하기 위해서, 통상적으로, 스페이서를 혼입해 둔다. 또한, 시일재를 형성하지 않은 면 내 부분에도, 기판 간극 제어용의 스페이서를 산포해 두는 것이 바람직하다. 시일재의 일부에는, 외부로부터 액정을 충전 가능한 개구부를 형성해 둔다.
- [0241] 다음으로, 시일재에 형성한 개구부를 통해서, 2 장의 기판과 시일재로 포위된 공간 내에 액정 재료를 주입한다.

그 후, 이 개구부를 접착제로 봉지한다. 주입에는, 진공 주입법을 사용해도 되고, 대기 중에서 모세관 현상을 이용한 방법을 사용해도 된다. 다음으로, 편광판의 설치를 실시한다. 구체적으로는, 2 장의 기판의 액정층과는 반대측의 면에 1 쌍의 편광판을 첨부한다. 이상의 공정을 거침으로써, 본 발명의 액정 표시 소자가 얻어진다.

[0242] 본 발명에 있어서, 시일제로는, 예를 들어, 에폭시기, 아크릴로일기, (메트)아크릴로일기, 하이드록실기, 알릴기, 아세틸기 등의 반응성기를 갖는, 자외선 조사나 가열에 의해 경화하는 수지가 사용된다. 특히, 에폭시기와 (메트)아크릴로일기의 양방의 반응성기를 갖는 경화 수지계를 사용하는 것이 바람직하다.

[0243] 본 발명의 시일제에는, 접착성, 내습성의 향상을 목적으로 하여, 무기 충전제를 배합해도 된다. 사용할 수 있는 무기 충전제로는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 구상 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 산화티탄, 티탄 블랙, 실리콘 카바이드, 질화규소, 질화붕소, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 황산칼슘, 마이카, 텔크, 클레이, 알루미늄, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 수산화알루미늄, 규산칼슘, 규산알루미늄, 규산리튬알루미늄, 규산지르코늄, 티탄산바륨, 유리 섬유, 탄소 섬유, 이황화몰리브덴, 아스베스토 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 구상 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 산화티탄, 티탄 블랙, 질화규소, 질화붕소, 탄산칼슘, 황산바륨, 황산칼슘, 마이카, 텔크, 클레이, 알루미늄, 수산화알루미늄, 규산칼슘, 또는 규산알루미늄을 들 수 있다. 상기의 무기 충전제는 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0244] 실시예

[0245] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은, 이들 실시예에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 이하에, 사용한 화합물의 약호를 나타낸다.

[0246] NMP : N-메틸-2-피롤리돈 GBL : γ -부티로락톤

[0247] BCS : 부틸셀로솔브 IPA : 2-프로판올

[0248] NEP : N-에틸-2-피롤리돈

[0249] PB : 프로필렌글리콜모노부틸에테르

[0250] DA-2 : 하기 식 (DA-2) 로 나타내는 화합물

[0251] DA-3 : 하기 식 (DA-3) 으로 나타내는 화합물

[0252] DA-4 : 하기 식 (DA-4) 로 나타내는 화합물

[0253] DA-5 : p-페닐렌디아민

[0254] DA-6 : 3,5-디아미노벤조산

[0255] DA-7 : 4,4'-디아미노디페닐메탄

[0256] DA-8 : 4,4'-디아미노디페닐아민

[0257] DA-9 : 1,3-비스(4-아미노페녹시)프로판

[0258] DA-10 : 1,5-비스(4-아미노페녹시)펜탄

[0259] DA-11 : 하기 식 (DA-11) 로 나타내는 화합물

[0260] DA-12 : 하기 식 (DA-12) 로 나타내는 화합물

[0261] DA-13 : 4,4'-에틸렌디아닐린

[0262] DA-14 : 하기 식 (DA-14) 로 나타내는 화합물

[0263] DA-15 : 하기 식 (DA-15) 로 나타내는 화합물

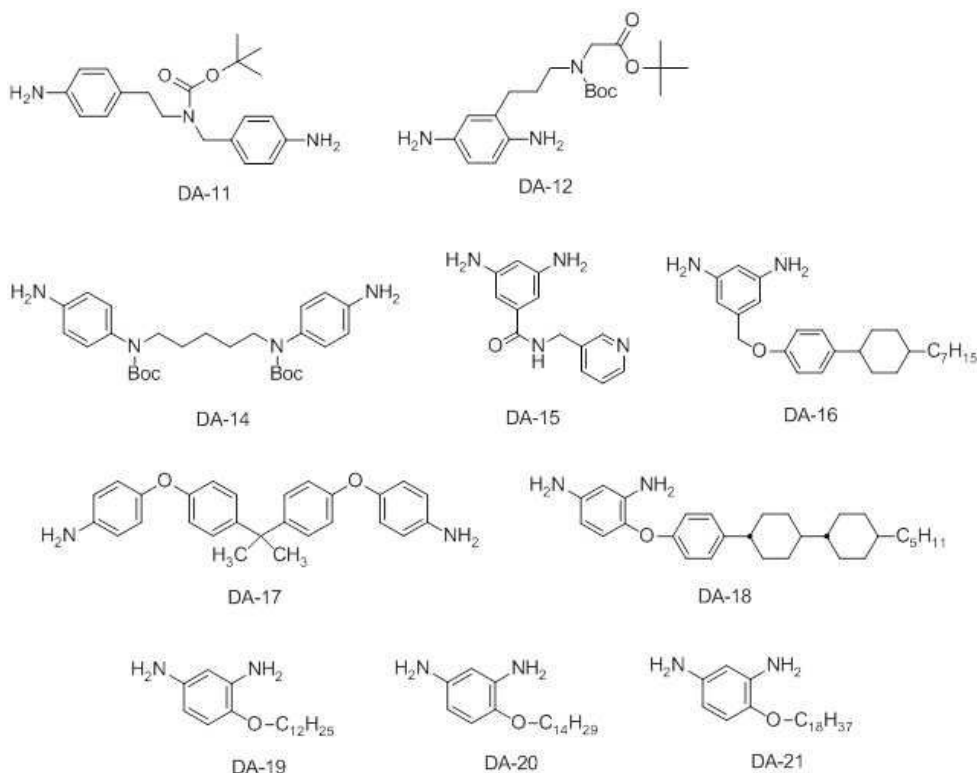
[0264] DA-16 : 하기 식 (DA-16) 으로 나타내는 화합물

[0265] DA-17 : 하기 식 (DA-17) 로 나타내는 화합물

[0266] DA-18 : 하기 식 (DA-18) 로 나타내는 화합물

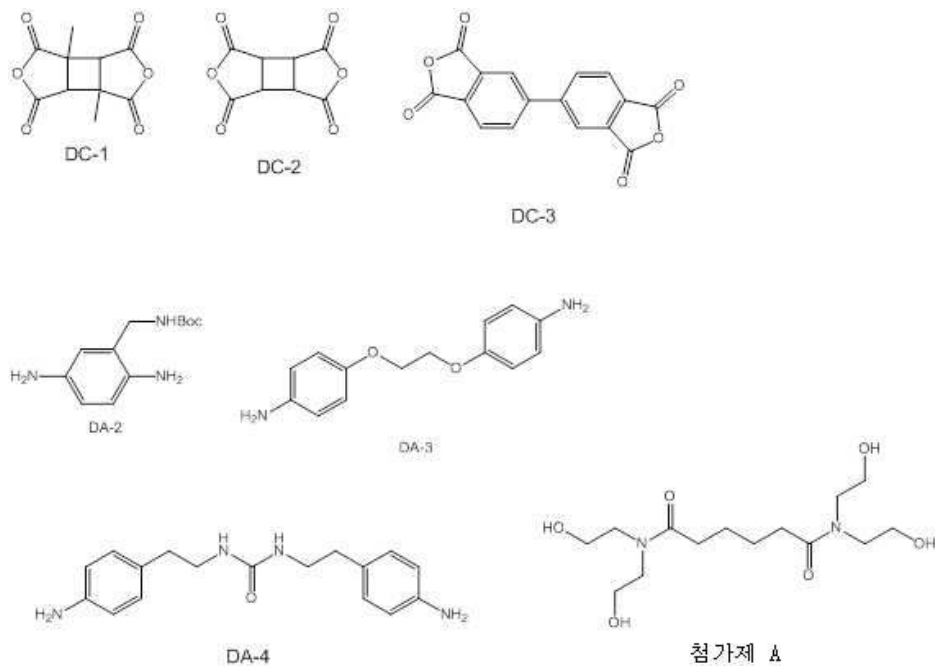
[0267] DA-19 : 하기 식 (DA-19) 로 나타내는 화합물

- [0268] DA-20 : 하기 식 (DA-20) 으로 나타내는 화합물
- [0269] DA-21 : 하기 식 (DA-21) 로 나타내는 화합물
- [0270] DA-22 : 4-아미노벤질아민
- [0271] DA-23 : 3-아미노벤질아민
- [0272] DA-24 : N,N-디알릴-2,4-디아미노아닐린
- [0273] DC-1 : 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물
- [0274] DC-2 : 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2 무수물
- [0275] DC-3 : 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2 무수물
- [0276] DC-4 : 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2 무수물
- [0277] DC-5 : 비시클로[3.3.0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2 무수물
- [0278] DC-6 : 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라하이드로-1-나프탈렌숙신산 2 무수물
- [0279] DC-7 : 피로멜리트산 무수물
- [0280] DC-8 : 하기 식 (DC-8) 로 나타내는 화합물
- [0281] DE-1 : 하기 식 (DE-1) 로 나타내는 화합물
- [0282] 첨가제 A : 하기 식으로 나타내는 화합물 (Primid XL552 (엠스케미사 제조))
- [0283] 첨가제 B : 하기 식으로 나타내는 화합물 (Primid SF4510 (엠스케미사 제조))
- [0284] 첨가제 C : 하기 식으로 나타내는 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (다이셀 · 사이테크사 제조)
- [0285] 첨가제 D : 하기 식으로 나타내는 2,2'-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판
- [0286] 또한, 이하의 화학식에 있어서, Me 는 메틸기, Bu 는 n-부틸기, Boc 는 t-부톡시기를 나타낸다.
- [0287] [화학식 38]



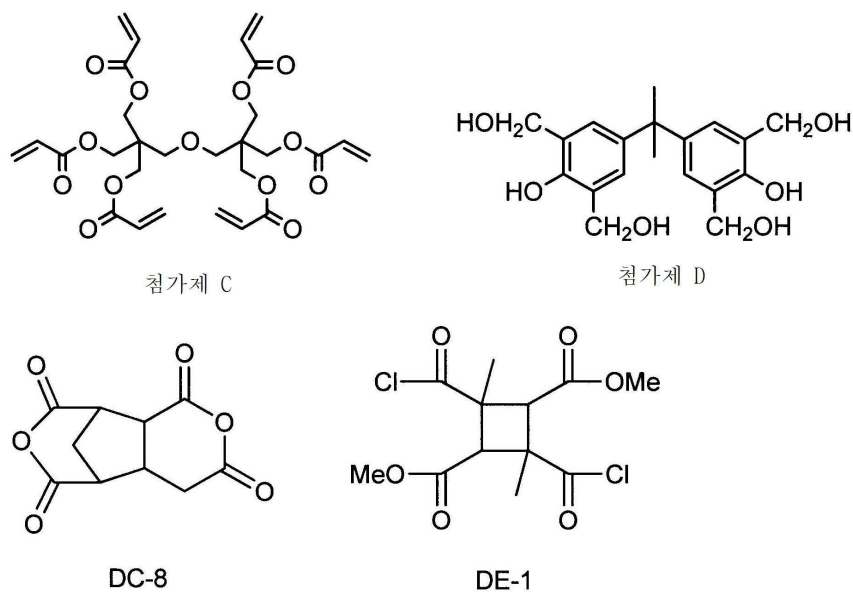
[0288]

[0289] [화학식 39]



[0290]

[0291] [화학식 40]



[0292]

[0293] 각 특성의 측정 방법은, 이하와 같다.

[0294] [점도]

[0295] 폴리아믹산에스테르 및 폴리아믹산 용액의 점도는, E 형 점도계 TVE-22H (토요키 산업사 제조)를 이용하여, 샘플량 1.1 ml (밀리리터), 콘 로터 TE-1 (1° 34', R24), 온도 25 °C 에서 측정하였다.

[0296] [분자량]

[0297] 폴리아믹산에스테르 및 폴리아믹산의 분자량은, GPC (상온 겔 침투 크로마토그래피) 장치에 의해 측정하고, 폴리에틸렌글리콜 (폴리에틸렌옥사이드) 환산치로서, 수평균 분자량 (이하, M_n 이라고도 한다) 과 중량 평균 분자량 (이하, M_w 라고도 한다) 을 산출하였다.

[0298] GPC 장치 : Shodex 사 제조 (GPC-101)

[0299] 칼럼 : Shodex 사 제조 (KD803, 및 KD805 의 직렬)

- [0300] 칼럼 온도 : 50 ℃
- [0301] 용리액 : N,N-디메틸포름아미드 (첨가제로서, 브롬화리튬-수화물 (LiBr · H₂O) 이 30 mmol/ℓ (리터), 인산 · 무수 결정 (o-인산) 이 30 mmol/ℓ, 테트라하이드로푸란 (THF) 이 10 ml/ℓ)
- [0302] 유속 : 1.0 ml/분
- [0303] 검량선 작성용 표준 샘플 : 토소사 제조 TSK 표준 폴리에틸렌옥사이드 (중량 평균 분자량 (Mw) 약 900,000, 150,000, 100,000, 및 30,000) 및 폴리머 래버러토리사 제조 폴리에틸렌글리콜 (피크 탑 분자량 (Mp) 이, 약 12,000, 4,000, 및 1,000) 을 사용하였다. 측정은, 피크가 겹치는 것을 피하기 위해서, 900,000, 100,000, 12,000, 및 1,000 의 4 종류를 혼합한 샘플, 그리고 150,000, 30,000, 및 4,000 의 3 종류를 혼합한 샘플의 2 샘플을 따로 따로 실시하였다.
- [0304] [이미드화율의 측정]
- [0305] 폴리아미드의 이미드화율은 다음과 같이 하여 측정하였다. 폴리아미드 분말 20 mg 을 NMR 샘플관 (NMR 샘플 링 튜브 스탠다드, ϕ5 (쿠사노 과학사 제조)) 에 넣고, 중수소화 디메틸설폭시드 (DMSO-d₆, 0.05 질량% TMS (테트라메틸실란) 혼합품) (0.53 ml) 를 첨가하고, 초음파를 가하여 완전하게 용해시켰다. 이 용액을 NMR 측정기 (JNW-ECA500) (니혼 전자 데이터사 제조) 로, 500 MHz 의 프로톤 NMR 을 측정하였다.
- [0306] 이미드화율은, 이미드화 전후로 변화하지 않는 구조에서 유래하는 프로톤을 기준 프로톤으로서 결정하고, 이 프로톤의 피크 적산치와, 9.5 ~ 10.0 ppm 부근에 나타나는 아미드산의 NH 기에서 유래하는 프로톤 피크 적산치를 이용하여, 이하의 식에 의해 구하였다.
- [0307] 이미드화율 (%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$
- [0308] 상기 식에 있어서, x 는 아미드산의 NH 기 유래의 프로톤 피크 적산치, y 는 기준 프로톤의 피크 적산치, α 는 폴리아미드산 (이미드화율이 0 %) 의 경우에 있어서의 아미드산의 NH 기 프로톤 1 개에 대한 기준 프로톤의 개수 비율이다.
- [0309] <합성에 1>
- [0310] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 100 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 2.92 g (27.0 mmol) 및 디아민 DA-2 를 0.71 g (3.0 mmol) 칭량하고, NMP 를 81.76 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서, 카르복실산 2 무수물 DC-1 을 6.46 g (28.8 mmol) 첨가하고, 추가로, 고형분 농도가 10 질량% 가 되도록 NMP 를 첨가하고, 실온에서 4 시간 교반하여, 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 230 mPa · s 였다. 또한, 이 폴리아믹산의 분자량은 Mn = 11,131, Mw = 30,009 였다.
- [0311] <합성에 2>
- [0312] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 100 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 2.27 g (21.0 mmol) 및 디아민 DA-4 를 2.69 g (9.0 mmol) 칭량하고, NMP 를 61.87 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서, 카르복실산 2 무수물 DC-2 를 5.59 g (28.5 mmol) 첨가하고, 추가로, 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 첨가하고, 실온에서 4 시간 교반하여, 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 410 mPa · s 였다. 또한, 이 폴리아믹산의 분자량은 Mn = 9,042, Mw = 19,958 이었다.
- [0313] <합성에 3>
- [0314] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 2000 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-3 을 110.47 g (452 mmol), DA-2 를 18.94 g (79.5 mmol) 칭량하고, NMP 를 1587 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서, 카르복실산 2 무수물 DC-1 을 111.18 g (496 mmol) 첨가하고, 추가로 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 첨가하고, 40 ℃ 에서 20 시간 교반하여, 폴리아믹산 (PAA-3) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 183 mPa · s 였다. 또한, 이 폴리아믹산의 분자량은 Mn = 12356, Mw = 25544 였다.
- [0315] <합성에 4>
- [0316] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 3000 ml 4 구 플라스크에, 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-3) 을 950 g 칭량

하고, NMP 를 678 g 첨가하여, 30 분 교반하였다. 얻어진 폴리아믹산 용액에, 무수 아세트산을 77.11 g, 피리딘을 19.92 g 첨가하여, 60 ℃ 에서 3 시간 가열하여, 화학 이미드화를 실시하였다. 얻어진 반응액을, 6600 ml 의 메탄올에 교반하면서 투입하고, 석출된 침전물을 여과 채취하였다. 계속해서, 침전물을 6600 ml 의 메탄올로 3 회 세정하고, 2000 ml 의 메탄올로 2 회 세정하였다. 이어서, 얻어진 수지 분말을, 60 ℃ 에서 12 시간 건조시킴으로써, 폴리아미드 수지 분말을 얻었다.

[0317] 이 폴리아미드 수지 분말의 이미드화율은 75 % 이고, 분자량은 $M_n = 8156$, $M_w = 17408$ 이었다.

[0318] 교반자를 넣은 200 ml 삼각 플라스크에, 얻어진 폴리아미드 수지 분말 20.69 g 을 칭량하고, NMP 를 151.71 g 첨가하고, 40 ℃ 에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 고형분 농도가 12 질량% 인 폴리아미드 용액 (PI-1) 을 얻었다.

[0319] <합성에 5>

[0320] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-3 을 4.20 g (17.19 mmol), 및 디아민 DA-4 를 7.70 g (25.81 mmol) 칭량하고, NMP 를 158 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서, 카르복실산 2 무수물 DC-3 을 12.02 g (40.85 mmol) 첨가하고, 추가로, 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하여, 폴리아믹산 (PAA-4) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 390 mPa · s 였다.

[0321] 합성예에서 사용한 각 성분의 사용량, 및 얻어진 폴리아미드계 중합체를, 표 1 에 정리하여 나타낸다.

[0322] [표 1]

	폴리아미드계 중합체	디아민 성분		테트라카르복실산 성분
		디아민 화합물	디아민 화합물	카르복실산 2무수물
합성예 1	PAA-1	DA-5 2.92 g(27.0 mmol)	DA-2 0.71 g(3.0 mmol)	DC-1 6.46 g(28.8 mmol)
합성예 2	PAA-2	DA-5 2.27 g(21.0 mmol)	DA-4 2.69 g(9.0 mmol)	DC-2 5.59 g(28.5 mmol)
합성예 3	PAA-3	DA-3 110.47 g(452 mmol)	DA-2 18.94 g(79.5 mmol)	DC-1 111.18 g(496 mmol)
합성예 4	PI-1	DA-3 110.47 g(452 mmol)	DA-2 18.94 g(79.5 mmol)	DC-1 111.18 g(496 mmol)
합성예 5	PAA-4	DA-3 4.20 g(17.2 mmol)	DA-4 7.70 g(25.8 mmol)	DC-3 12.02 g(40.9 mmol)

[0324] [액정 배향제의 조제]

[0325] (실시에 1)

[0326] 교반자를 넣은 20 ml 샘플관에, 합성예 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 11.00 g 칭량하고, NMP 를 5.00 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A1 을 얻었다.

[0327] 이 액정 배향제 A1 을 사용하여, 하기에 나타내는 것과 같은 순서로 밀착성의 평가용 기관 및 액정 셀의 제작을 실시하였다.

[0328] [밀착성의 평가용 기관의 제작, 및 평가]

[0329] <기관의 제작>

[0330] 30 mm × 40 mm 의 ITO 기관에, 스핀 코트 도포로 액정 배향제 A1 을 도포하였다. 그 후, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 2 분간 건조시키고, 이어서, 230 ℃ 의 열풍 순환식 오븐으로 14 분간 소성을 실시하여, 막 두께 100 nm 의 도막을 형성시켰다. 이 도막면에 편광판을 개재하여, 254 nm 의 자외선을 500 mJ/cm² 조사하고, 이어서, 230 ℃ 의 열풍 순환식 오븐으로 14 분간 소성을 실시하여, 액정 배향막이 형성된 기관을 얻었다.

[0331] 이와 같이 하여 얻어진 2 장의 기관을 준비하고, 일방의 기관의 액정 배향막면 상에, 4 μ m 비즈 스페이서를 도포한 후, 시일제 (코리츠 화학사 제조, XN-1500T) 를 적하하였다. 이어서, 타방의 기관의 액정 배향막면을 내측으로 하여, 기관의 겹침 폭이 1 cm 가 되도록, 첩합을 실시하였다. 그 때, 첩합 후의 시일제의 직경이, 3 mm 가 되도록 시일제 적하량을 조정하였다. 첩합한 2 장의 기관을 클립으로 고정시킨 후, 150 ℃ 에서 1

시간 열 경화시켜, 밀착성 평가용의 기판을 제작하였다.

[0332] <밀착성의 평가>

[0333] 기판을 탁상형 정밀 만능 시험기 (시마즈 제작소사 제조, AGS-X 500N) 로, 상하 기판의 끝의 부분을 고정시킨 후, 기판 중앙부의 상부로부터 압입을 실시하여, 박리할 때의 압력 (N) 을 측정하였다.

[0334] [FFS 구동 액정 셀의 제작, 및 액정 배향성의 평가]

[0335] 먼저 전극이 형성된 기판을 준비하였다. 기판은, 30 mm × 35 mm 의 크기로, 두께가 0.7 mm 인 유리 기판이다. 기판 상에는 제 1 층재로서 대향 전극을 구성하는, 베타상의 패턴을 구비한 IZO 전극이 형성되어 있다.

제 1 층재의 대향 전극 상에는 제 2 층재로서, CVD 법에 의해 성막된 SiN (질화규소) 막이 형성되어 있다.

제 2 층재의 SiN 막의 막 두께는 500 nm 이고, 층간 절연막으로서 기능한다. 제 2 층재의 SiN 막 상에는, 제 3 층재로서 IZO 막을 패턴화하여 형성된 빗살형의 화소 전극이 배치되고, 제 1 화소 및 제 2 화소의 2 개의 화소를 형성하고 있다. 각 화소의 사이즈는, 세로 10 mm 이고 가로 약 5 mm 이다. 이 때, 제 1 층재의 대향 전극과 제 3 층재의 화소 전극은, 제 2 층재의 SiN 막의 작용에 의해 전기적으로 절연되어 있다.

[0336] 제 3 층재의 화소 전극은, 중앙 부분이 굴곡된 < 자 형상의 전극 요소를 복수 배열하여 구성된 빗살형의 형상을 갖는다. 각 전극 요소의 짧은 쪽 방향의 폭은 3 μm 이고, 전극 요소간의 간격은 6 μm 이다. 각 화소를 형성하는 화소 전극이, 중앙 부분이 굴곡된 < 자 형상의 전극 요소를 복수 배열하여 구성되어 있기 때문에, 각 화소의 형상은 장방 형상이 아니고, 전극 요소와 동일하게 중앙 부분에서 굴곡되는, 굽은 글씨의 < 자와 유사한 형상을 구비한다. 그리고, 각 화소는, 그 중앙의 굴곡 부분을 경계로 하여 상하로 분할되어, 굴곡 부분의 상측의 제 1 영역과 하측의 제 2 영역을 갖는다.

[0337] 각 화소의 제 1 영역과 제 2 영역을 비교하면, 그것들을 구성하는 화소 전극의 전극 요소의 형성 방향이 상이한 것이 되어 있다. 즉, 후술하는 액정 배향막의 액정 배향 방향을 기준으로 한 경우, 화소의 제 1 영역에서는 화소 전극의 전극 요소가 +10° 의 각도를 이루도록 형성되고, 화소의 제 2 영역에서는 화소 전극의 전극 요소가 -10° 의 각도를 이루도록 형성되어 있다. 즉, 각 화소의 제 1 영역과 제 2 영역에서는, 화소 전극과 대향 전극 사이의 전압 인가에 의해 야기되는 액정의, 기판면 내에서의 회전 동작 (인플레인 · 스위칭) 의 방향이 서로 반대 방향이 되도록 구성되어 있다.

[0338] 다음으로, 액정 배향제를 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 준비된 상기 전극이 형성된 기판에, 스핀 코트 도포로 액정 배향제를 도포하였다. 이어서, 80 °C 의 핫 플레이트 상에서 2 분간 건조시킨 후, 230 °C 의 열풍 순환식 오븐으로 14 분간 소성을 실시하여, 막 두께 100 nm 의 도막을 형성시켰다. 이 도막면에 편광판을 개재하여 254 nm 의 자외선을 500 mJ/cm² 조사하여, 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다. 또한, 대향 기판으로서 전극이 형성되어 있지 않은 높이 4 μm 의 주상 (柱狀) 스페이서를 갖는 유리 기판에도, 동일하게 도막을 형성시켜, 배향 처리를 실시하였다.

[0339] 상기 2 장의 기판을 1 조로 하여, 기판 상에 시일제를 인쇄하고, 다른 1 장의 기판을, 액정 배향막면이 마주보아 배향 방향이 0° 가 되도록 하여 접착시킨 후, 시일제를 경화시켜 빈 (空) 셀을 제작하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, 액정 MLC-2041 (메르크사 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여, FFS 구동 액정 셀을 얻었다.

[0340] 액정 셀의 배향 상태를 편광 현미경 (니콘사 제조, ECLIPSE E600WPOL) 으로 관찰하고, 배향 결함이 없는 것을 「양호」, 배향 결함이 있는 것은 「불량」 이라고 하였다.

[0341] [액정 셀의 교류 구동 베이킹 평가]

[0342] 상기에서 제작한 액정 셀을 이용하여, 60 °C 의 항온 환경하, 주파수 30 Hz 로 ±10 V 의 교류 전압을 120 시간 인가하였다. 그 후, 액정 셀의 화소 전극과 대향 전극 사이를 쇼트시킨 상태로 하고, 그대로 실온에 하루 방치하였다.

[0343] 방치 후, 액정 셀을 편광축이 직교하도록 배치된 2 장의 편광판 사이에 설치하고, 전압 무인가의 상태에서 백라이트를 점등시켜 두고, 투과광의 휘도가 가장 작아지도록 액정 셀의 배치 각도를 조정하였다. 그리고, 제 1 화소의 제 2 영역이 가장 어두워지는 각도부터 제 1 영역이 가장 어두워지는 각도까지 액정 셀을 회전시켰을 때의 회전 각도를 각도 Δ 로서 산출하였다. 제 2 화소에서도 동일하게, 제 2 영역과 제 1 영역을 비교하여, 동일한 각도 Δ 를 산출하였다. 그리고, 제 1 화소와 제 2 화소의 각도 Δ 치의 평균치를, 액정 셀의 각도

Δ 로서 산출하였다. 교류 구동 베이킹 Δ 가 0.1 미만을 양호로 하고, 그 이상을 불량으로 하였다.

[0344] <실시에 2>

[0345] 교반자를 넣은 20 ml 샘플관에, 합성에 1 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-1) 을 2.20 g, 합성에 2 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-2) 를 7.33 g 칭량하고, NMP 를 6.47 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N-α-(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N-τ-t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A2 를 얻었다.

[0346] 이 액정 배향제 A2 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 밀착성 평가 및 교류 구동 베이킹 평가를 실시하였다.

[0347] <실시에 3>

[0348] 교반자를 넣은 20 ml 샘플관에, 합성에 4 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-1) 을 4.58 g, 합성에 5 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-4) 를 4.58 g 칭량하고, NMP 를 6.83 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N-α-(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N-τ-t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A3 을 얻었다.

[0349] 이 액정 배향제 A3 을 이용하여, 254 nm 의 자외선을 200 mJ/cm² 조사하고, 에틸락테이트에 3 분간 침지시키고, 이어서, 순수에 1 분간 침지시켰다. 그 후, 230 ℃ 의 열풍 순환식 오븐으로 14 분간 소성을 실시하여, 액정 배향막이 형성된 기판을 얻은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 밀착성 평가 및 교류 구동 베이킹 평가를 실시하였다.

[0350] <비교예 1>

[0351] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B1 을 얻었다. 이 액정 배향제 B1 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 밀착성 평가 및 교류 구동 베이킹 평가를 실시하였다.

[0352] <비교예 2>

[0353] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 2 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B2 를 얻었다. 이 액정 배향제 B2 를 사용한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일한 방법에 의해 밀착성 평가 및 교류 구동 베이킹 평가를 실시하였다.

[0354] <비교예 3>

[0355] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 3 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B3 을 얻었다. 이 액정 배향제 B3 을 사용한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일한 방법에 의해 밀착성 평가 및 교류 구동 베이킹 평가를 실시하였다.

[0356] 표 2 에는, 실시예 1 ~ 3, 및 비교예 1 ~ 3 에서 얻어진 액정 배향제 중에 포함되는 성분의 조성 등을 정리하여 나타냈다. 표 2 중, 폴리이미드계 중합체의 (혼합 비율) 은, 각 중합체의 혼합 비율 (질량%) 을 나타낸다. 용매의 (비율) 은, 각 유기 용매의 폴리머 용액 전체에 대한 비율 (질량%) 을 나타낸다. 첨가제의 (phr) 은, 중합체 고형분에 대한 첨가제 함유 비율 (질량%) 을 나타낸다. 또한, 고형분 농도의 단위는, 질량% 이다.

[0357] 표 3 에는, 실시예 1 ~ 3, 및 비교예 1 ~ 3 에 있어서의 FFS 구동 액정 셀의 제작 조건을, 정리하여 나타냈다. 표 3 중, 「-」 는, 미처리를 나타낸다.

[0358] 표 4 에는, 실시예 1 ~ 3, 및 비교예 1 ~ 3 에 있어서의 각 평가 결과 등을 정리하여 나타냈다.

[0359] [표 2]

	액정 배향제	폴리이미드계 중합체 (혼합 비율)		용매 (비율)	첨가제 (phr)	고형분 농도
실시예 1	액정 배향제 A1	PAA-1 (100)	-	NMP (74.5), BCS (20)	첨가제 A (5 %)	5.5
실시예 2	액정 배향제 A2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	NMP (74.5), BCS (20)	첨가제 A (5 %)	5.5
실시예 3	액정 배향제 A3	PI-1 (50)	PAA-4 (50)	NMP (74.5), BCS (20)	첨가제 A (5 %)	5.5
비교예 1	액정 배향제 B1	PAA-1 (100)	-	NMP (74.5), BCS (20)	-	5.5
비교예 2	액정 배향제 B2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	NMP (74.5), BCS (20)	-	5.5
비교예 3	액정 배향제 B3	PI-1 (50)	PAA-4 (50)	NMP (74.5), BCS (20)	-	5.5

[0360]

[0361] [표 3]

	편광된 자외선 조사량	용매 접촉 처리	추가 가열 처리
실시예 1	500 mJ	-	230 ℃ 14 분간
실시예 2	500 mJ	-	230 ℃ 14 분간
실시예 3	200 mJ	에틸락테이트	230 ℃ 14 분간
비교예 1	500 mJ	-	230 ℃ 14 분간
비교예 2	500 mJ	-	230 ℃ 14 분간
비교예 3	200 mJ	에틸락테이트	230 ℃ 14 분간

[0362]

[0363] [표 4]

	혼합 비율 (질량%)		첨가제 (phr)	액정 배향제	밀착 강도 [N]	액정 배향성	교류 구동 배이킹
실시예 1	PAA-1 (100)	-	첨가제 A (5 %)	A1	13	양호	양호
실시예 2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	첨가제 A (5 %)	A2	16	양호	양호
실시예 3	PAA-1 (50)	PAA-4 (50)	첨가제 A (5 %)	A3	13	양호	양호
비교예 1	PAA-1 (100)	-	-	B1	9	양호	양호
비교예 2	PAA-1 (20)	PAA-2 (80)	-	B2	11	양호	양호
비교예 3	PAA-1 (50)	PAA-4 (50)	-	B3	8	양호	양호

[0364]

[0365] < 합성예 6 >

[0366] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 500 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 4.58 g (42.4 mmol) 및 디아민 DA-12 를 1.79 g (4.71 mmol) 칭량하고, NMP 를 84.7 g, GBL 을 254 g, 및 염기로서 피리딘 8.40 g (106 mmol) 을 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 다음으로 이 디아민 용액을 교반하면서 DE-1 을 14.4 g (44.2 mmol) 첨가하고, 15 ℃ 에서 하룻밤 반응시켰다. 하룻밤 교반 후, 아크릴로일클로라이드를 1.23 g (13.6 mmol) 첨가하여, 15 ℃ 에서 4 시간 반응시켰다. 얻어진 폴리아믹산에스테르의 용액을, 1477 g 의 IPA 에 교반하면서 투입하고, 석출된 백색 침전을 여과 채취하고, 계속해서, 침전물을 738 g 의 IPA 로 5 회 세정하고, 건조시킴으로써 백색의 폴리아믹산에스테르 수지 분말 17.3 g 을 얻었다. 수율은, 96.9 % 였다. 또한, 이 폴리아믹산에스테르의 분자량은 $M_n = 14,288$, $M_w = 29,956$ 이었다.

[0367] 얻어진 폴리아믹산에스테르 수지 분말 3.69 g 을 100 ml 삼각 플라스크에 취하고 GBL 을 33.2 g 첨가하고, 질소 분위기하 실온에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-1) 을 얻었다.

[0368] < 합성예 7 >

[0369] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 2.50 g (23.1 mmol), 디아민 DA-14 를 0.59 g (1.22 mmol) 칭량하고, NMP 를 42.8 g, GBL 을 129 g, 및 염기로서 피리딘 4.34 g (54.9 mmol) 을 첨가하고, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 다음으로 이 디아민 용액을 교반하면서 DE-1 을 7.44 g

(22.9 mmol) 첨가하고, 15 °C 에서 하룻밤 반응시켰다. 하룻밤 교반 후, 아크릴로일클로라이드를 0.63 g (7.01 mmol) 첨가하여, 15 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 얻어진 폴리아믹산에스테르의 용액을, 574 g 의 IPA 에 교반하면서 투입하고, 석출된 백색 침전을 여과 채취하고, 계속해서, 침전물을 382 g 의 IPA 로 5 회 세정하고, 건조시킴으로써 백색의 폴리아믹산에스테르 수지 분말 8.82 g 을 얻었다. 수율은, 97.8 % 였다. 또한, 이 폴리아믹산에스테르의 분자량은 $M_n = 16,617$, $M_w = 37,387$ 이었다.

[0370] 얻어진 폴리아믹산에스테르 수지 분말 0.80 g 을 20 ml 삼각 플라스크에 취하고 GBL 을 7.20 g 첨가하고, 질소 분위기하 실온에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-2) 를 얻었다.

[0371] <합성에 8>

[0372] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 1.23 g (11.3 mmol), 디아민 DA-13 을 0.80 g (3.77 mmol) 칭량하고, NMP 를 27.0 g, GBL 을 91.2 g, 및 염기로서 피리딘 2.69 g (34.0 mmol) 을 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 다음으로 이 디아민 용액을 교반하면서 DE-1 을 4.61 g (14.2 mmol) 첨가하고, 15 °C 에서 하룻밤 반응시켰다. 하룻밤 교반 후, 아크릴로일클로라이드를 0.39 g (4.34 mmol) 첨가하여, 15 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 얻어진 폴리아믹산에스테르의 용액을, 384 g 의 IPA 에 교반하면서 투입하고, 석출된 백색 침전을 여과 채취하고, 계속해서, 침전물을 256 g 의 IPA 로 5 회 세정하고, 건조시킴으로써 백색의 폴리아믹산에스테르 수지 분말 5.11 g 을 얻었다. 수율은, 89.6 % 였다. 또한, 이 폴리아믹산에스테르의 분자량은 $M_n = 14,806$, $M_w = 32,719$ 였다.

[0373] 얻어진 폴리아믹산에스테르 수지 분말 0.80 g 을 20 ml 삼각 플라스크에 취하고 GBL 을 7.20 g 첨가하고, 질소 분위기하 실온에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-3) 을 얻었다.

[0374] <합성에 9>

[0375] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 2.80 g (25.9 mmol), 디아민 DA-2 를 1.45 g (6.47 mmol) 칭량하고, NMP 를 111 g, 및 염기로서 피리딘 6.18 g (78.1 mmol) 을 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 다음으로 이 디아민 용액을 교반하면서 DE-1 을 9.89 g (30.4 mmol) 첨가하고, 15 °C 에서 하룻밤 반응시켰다. 하룻밤 교반 후, 아크릴로일클로라이드를 0.38 g (4.21 mmol) 첨가하여, 15 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 얻어진 폴리아믹산에스테르의 용액을, 1230 g 의 물에 교반하면서 투입하고, 석출된 백색 침전을 여과 채취하고, 계속해서, 침전물을 1230 g 의 IPA 로 5 회 세정하고, 건조시킴으로써 백색의 폴리아믹산에스테르 수지 분말 10.2 g 을 얻었다. 수율은, 83.0 % 였다. 또한, 이 폴리아믹산에스테르의 분자량은 $M_n = 20,786$, $M_w = 40,973$ 이었다.

[0376] 얻어진 폴리아믹산에스테르 수지 분말 0.80 g 을 20 ml 삼각 플라스크에 취하고 GBL 을 7.19 g 첨가하고, 질소 분위기하 실온에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-4) 를 얻었다.

[0377] <합성에 10>

[0378] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 1000 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-3 을 14.4 g (58.8 mmol), 디아민 DA-12 를 2.48 g (6.53 mmol) 칭량하고, NMP 를 622 g, 및 염기로서 피리딘 11.6 g (147 mmol) 을 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 다음으로 이 디아민 용액을 교반하면서 DE-1 을 20.0 g (61.4 mmol) 첨가하고, 15 °C 에서 하룻밤 반응시켰다. 하룻밤 교반 후, 아크릴로일클로라이드를 1.70 g (18.8 mmol) 첨가하여, 15 °C 에서 4 시간 반응시켰다. 얻어진 폴리아믹산에스테르의 용액을, 2691 g 의 IPA 에 교반하면서 투입하고, 석출된 백색 침전을 여과 채취하고, 계속해서, 침전물을 1345 g 의 IPA 로 5 회 세정하고, 건조시킴으로써 백색의 폴리아믹산에스테르 수지 분말 31.4 g 을 얻었다. 수율은, 95.9 % 였다. 또한, 이 폴리아믹산에스테르의 분자량은 $M_n = 13,012$, $M_w = 25,594$ 였다.

[0379] 얻어진 폴리아믹산에스테르 수지 분말 3.70 g 을 100 ml 삼각 플라스크에 취하고 NMP 를 33.3 g 첨가하고, 질소 분위기하 실온에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-5) 를 얻었다.

[0380] <합성에 11>

[0381] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 100 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-6 을 0.91 g (5.98 mmol), 디아민 DA-8 을 4.78 g (23.9 mmol) 칭량하고, NMP 를 13.3 g, 및 GBL 을 6.66 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 카복실산 2 무수물 DC-4 를 4.76 g (24.0 mmol) 첨가하고, GBL 을 9.99 g 첨가하여, 실온에서 2 시간 교반하였다. 다음으로, GBL 을 20.0 g 첨가하여 교반한 후, 카복실산 2 무수물 DC-7 을 1.31 g (6.00 mmol) 첨가하고, GBL 을 4.80 g 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하여, 폴리아

믹산 용액 (PAA-5) 를 얻었다. 얻어진 폴리아믹산 용액의 25 ℃ 에 있어서의 점도는 4,147 mPa · s 였다. 또한, 폴리아믹산의 분자량은 $M_n = 24,333$, $M_w = 60,010$ 이었다.

[0382] <합성에 12>

[0383] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 1000 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-3 을 48.86 g (200 mmol), 디아민 DA-11 을 18.47 g (50.0 mmol) 칭량하고, NMP 를 770 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서 카르복실산 2 무수물 DC-1 을 51.11 g (228 mmol) 첨가하고, 추가로 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 첨가하여, 40 ℃ 에서 20 시간 교반하여 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 193 mPa · s 였다. 또한, 이 폴리아믹산의 분자량은 $M_n = 9890$, $M_w = 22458$ 이었다.

[0384] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 3000 ml 4 구 플라스크에 얻어진 폴리아믹산 용액을 1200 g 칭량하고, NMP 를 400 g 첨가하여, 질소를 흘리면서 30 분 교반하였다. 얻어진 폴리아믹산 용액에, 무수 아세트산을 93.10 g, 피리딘을 24.05 g 첨가하여, 55 ℃ 에서 2 시간 반 가열하여, 화학 이미드화를 실시하였다. 얻어진 반응액을 6600 ml 의 메탄올에 교반하면서 투입하고, 석출된 침전물을 여과 채취하고, 계속해서, 침전물을 6600 ml 의 메탄올로 3 회 세정하고, 2000 ml 의 메탄올로 2 회 세정하였다. 얻어진 수지 분말을 60 ℃ 에서 12 시간 건조시킴으로써, 폴리아미드 수지 분말 (2) 를 얻었다.

[0385] 이 폴리아미드 수지 분말의 이미드화율은, 70 %, 분자량은 $M_n = 6737$, $M_w = 14181$ 이었다.

[0386] 교반자를 넣은 200 ml 삼각 플라스크에 얻어진 폴리아미드 수지 분말 (2) 를 20.69 g 칭량하고, NMP 를 151.71 g 첨가하여, 질소 분위기하 40 ℃ 에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 고형분 농도가 12 질량% 인 폴리아미드 용액 (PI-2) 를 얻었다.

[0387] <합성에 13>

[0388] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 50 ml 4 구 플라스크에, 카르복실산 2 무수물 DC-5 를 0.89 g (3.56 mmol), 디아민 DA-16 을 (2.50 g, 6.33 mmol), 디아민 DA-15 를 1.53 g (6.32 mmol) 및 디아민 DA-5 를 0.59 g (5.46 mmol) 칭량하고, 16.6 g 의 NEP 중에서 혼합하고, 질소를 흘리면서 80 ℃ 에서 5 시간 반응시켰다. 그 후, 카르복실산 2 무수물 DC-2 를 2.80 g (14.3 mmol) 과 NEP 를 8.31 g 첨가하고, 40 ℃ 에서 6 시간 반응시켜, 고형분 농도가 25 질량% 인 폴리아믹산을 얻었다.

[0389] 얻어진 폴리아믹산 용액 30.0 g 에 NMP 를 첨가하여, 고형분 농도가 6 질량% 가 되도록 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산을 4.40 g 및 피리딘을 3.30 g 첨가하여, 80 ℃ 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응용액을 460 ml 의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 계속해서, 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 ℃ 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (3) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 75 % 이고, 수평균 분자량은 16,800, 중량 평균 분자량은 44,300 이었다.

[0390] 이어서, 폴리아미드 분말 (3) 을 0.50 g 칭량하고, NEP 를 11.3 g 첨가하여, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 24 시간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에, PB (7.52 g) 를 첨가하고, 40 ℃ 에서 4 시간 교반하여, 폴리아미드 용액 (PI-3) 을 얻었다.

[0391] <합성에 14>

[0392] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 50 ml 4 구 플라스크에, 카르복실산 2 무수물 DC-5 를 2.55 g (10.2 mmol), 디아민 DA-17 을 1.27 g (3.09 mmol) 및 디아민 DA-6 을 2.67 g (17.5 mmol) 칭량하고, 17.0 g 의 NEP 중에서 혼합하고, 질소를 흘리면서 80 ℃ 에서 5 시간 반응시켰다. 그 후, 카르복실산 2 무수물 DC-2 를 2.00 g (10.2 mmol) 과 NEP 를 8.50 g 첨가하고, 40 ℃ 에서 6 시간 반응시켜, 고형분 농도가 25 질량% 인 폴리아믹산을 얻었다.

[0393] 얻어진 폴리아믹산 용액 30.0 g 에 NMP 를 첨가하여, 고형분 농도가 6 질량% 가 되도록 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산을 4.40 g 및 피리딘을 3.30 g 첨가하여, 80 ℃ 에서 3 시간 반응시켰다. 이 반응용액을 460 ml 의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 계속해서, 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 ℃ 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (4) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 76 % 이고, 수평균 분자량은 18,500, 중량 평균 분자량은 46,500 이었다.

[0394] 이어서, 폴리아미드 분말 (4) 를 0.80 g 칭량하고, NEP 를 7.52 g 을 첨가하고, 질소 분위기하 70 ℃ 에서 24

시간 교반하여, 폴리아미드 용액 (PI-4) 를 얻었다.

[0395] <합성에 15>

[0396] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 50 ml 4 구 플라스크에, 카르복실산 2 무수물 DC-5 를 4.21 g (16.8 mmol), 디아민 DA-18 을 2.95 g (6.82 mmol) 및 디아민 DA-6 을 2.42 g (15.9 mmol) 칭량하고, 21.4 g 의 NMP 중에서 혼합하고, 질소를 흘리면서 80 °C 에서 5 시간 반응시킨 후, 카르복실산 2 무수물 DC-2 를 1.10 g (5.61 mmol) 과 NMP 를 10.7 g 첨가하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 고형분 농도가 25 질량% 인 폴리아미산을 얻었다.

[0397] 얻어진 폴리아미산 용액 30.0 g 에 NMP 를 첨가하고, 고형분 농도가 6 질량% 가 되도록 희석한 후, 이미드화 촉매로서 무수 아세트산을 4.40 g 및 피리딘을 3.30 g 첨가하여, 80 °C 에서 3.5 시간 반응시켰다. 이 반응 용액을 460 ml 의 메탄올 중에 투입하고, 얻어진 침전물을 여과 분리하였다. 계속해서, 침전물을 메탄올로 세정하고, 100 °C 에서 감압 건조시켜 폴리아미드 분말 (5) 를 얻었다. 이 폴리아미드의 이미드화율은 80 % 이고, 수평균 분자량은 17,600, 중량 평균 분자량은 43,500 이었다.

[0398] 이어서, 폴리아미드 분말 (5) 를 2.50 g 칭량하고, NMP 를 18.3 g 첨가하고, 질소 분위기하 70 °C 에서 24 시간 교반하여 용해시켜, 고형분 농도가 12 질량% 인 폴리아미드 용액 (PI-5) 를 얻었다.

[0399] <합성에 16>

[0400] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 100 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-21 을 3.77 g (10.00 mmol) 칭량하고, NMP 를 50.0 g 첨가하고, 모두 용해된 것을 확인한 후, 카르복실산 2 무수물 DC-6 을 9.01 g (30.00 mmol) 고체인 채로 천천히 첨가하고, 질소를 흘리면서 40 °C 에서 3 시간 반응시켰다.

[0401] 한편으로 메카니컬 스테러를 구비하고 있는 300 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 9.73 g (90.00 mmol) 칭량하고, NMP 를 111.1 g 과 상기 조정한 반응 용액을 첨가하여, 모두 용해된 것을 확인한 후, 카르복실산 2 무수물 DC-6 을 20.27 g (67.50 mmol) 고체인 채로 천천히 첨가하고, NMP 10.00 g 으로 플라스크벽을 세정하고, 40 °C 에서 6 시간 반응시켜, 폴리아미산 용액을 얻었다. 이 폴리아미산의 분자량은 수평균 분자량은 10,200, 중량 평균 분자량은 23,600 이었다.

[0402] 이어서, 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 상기에서 얻어진 폴리아미산 용액을 40.00 g 칭량하고, NMP 를 74.3 g 첨가하고, 무수 아세트산을 19.02 g (186.29 mmol), 피리딘을 8.84 g (111.71 mmol) 을 첨가하여, 실온에서 30 분 교반한 후, 40 °C 에서 2.5 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 약 10 °C 로 냉각시킨 메탄올 500 ml 에 천천히 부어 고체를 석출시켜, 침전물을 여과 분리하였다. 계속해서, 침전물을 200 ml 의 메탄올로 2 회 리펠프 세정을 실시하고, 100 °C 에서 진공 건조시켜 폴리아미드 분말 (6) 을 얻었다.

[0403] 교반자를 구비한 100 ml 가지가 형성된 가지형 플라스크에, 상기의 조작으로 얻어진 폴리아미드 분말 (6) 을 4.0 g 칭량하고, GBL 을 62.67 g 첨가하여, 질소 분위기하 50 °C 에서 교반하여 용해시킴으로써, 고형분 농도가 6.0 질량% 인 폴리아미드 용액 (PI-6) 을 얻었다.

[0404] <합성에 17>

[0405] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 500 ml 4 구 플라스크에, 카르복실산 2 무수물 DC-2 를 19.86 g (0.101 mol), 카르복실산 2 무수물 DC-7 을 9.81 g (0.045 mol), 디아민 DA-22 를 5.50 g (0.045 mol), 디아민 DA-24 를 12.20 g (0.060 mol), 및 디아민 DA-19 를 13.16 g (0.045 mol) 칭량하고, NMP 242.1 g 중, 실온에서 질소를 흘리면서 18 시간 반응시켜, 고형분 농도 20 질량% 의 폴리아미산 용액을 얻었다. 이 폴리아미산 용액의 온도 25 °C 에 있어서의 점도는 597 mPa · s 였다. 또한 이 폴리아미산의 분자량은, Mn = 14224, Mw = 36140 이었다.

[0406] 이어서, 상기에서 얻어진 폴리아미산 용액 140.0 g 에, NMP 를 210.0 g 첨가하여 희석하고, 고형분 농도 8.0 질량% 의 폴리아미산 용액을 조제하고, 무수 아세트산 21.08 g 과 피리딘 8.99 g 을 첨가하여, 50 °C 에서 2 시간 반응시켜 화학 이미드화하였다. 얻어진 폴리아미드 용액을 실온 정도까지 냉각 후, 메탄올 1330 g 중에 투입하고, 침전물을 여과 분리하였다. 계속해서, 침전물을 메탄올로 2 회 세정한 후, 100 °C 에서 감압 건조시켜, 폴리아미드 분말 (7) 을 얻었다. 이 폴리아미드의 수평균 분자량은 10920, 중량 평균 분자량은 31108 이었다. 또한, 이미드화율은 85 % 였다.

[0407] 교반자를 구비한 100 ml 가지가 형성된 가지형 플라스크에, 상기의 조작으로 얻어진 폴리아미드 분말 (7) 을

11.0 g 칭량하고, GBL 을 80.7 g 첨가하고, 질소 분위기하 50 ℃ 에서 20 시간 교반하여 용해시킴으로써, 고형분 농도가 12.0 질량% 인 폴리이미드 용액 (PI-7) 을 얻었다.

[0408] <합성에 18>

[0409] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 100 ml 4 구 플라스크에, 카르복실산 2 무수물 DC-2 를 18.53 g (0.095 mol), 카르복실산 2 무수물 DC-7 을 8.83 g (0.041 mol), 디아민 DA-23 을 6.60 g (0.054 mol), 디아민 DA-24 를 8.23 g (0.041 mol), 디아민 DA-20 을 12.98 g (0.041 mol) 칭량하고, NMP 239.1 g 중, 실온에서 질소를 흘리면서 22 시간 반응시켜 폴리아믹산 (PAA-2) 의 농도 20 wt% 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 693 mPa · s 였다. 또한 이 폴리아믹산의 분자량은, Mn = 20366, Mw = 54052 였다.

[0410] 이어서, 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 500 ml 4 구 플라스크에, 상기 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 160.0 g 에 NMP 를 240.0 g 첨가하여 희석하여, 고형분 농도 8.0 질량% 의 폴리아믹산 용액을 조제하고, 무수 아세트산 22.26 g 과 피리딘 9.49 g 을 첨가하고, 50 ℃ 에서 2 시간 반응시켜 이미드화하였다. 얻어진 폴리이미드 용액을 실온 정도까지 냉각 후, 메탄올 1511 g 중에 투입하고, 침전물을 여과 분리하였다. 계속해서, 침전물을 메탄올로 2 회 세정한 후, 100 ℃ 에서 감압 건조시켜, 폴리이미드 분말 (8) 을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 분자량은 13306, 중량 평균 분자량은 35615 였다. 또한, 이미드화율은 85 % 였다.

[0411] 교반자를 구비한 100 ml 가지가 형성된 가지형 플라스크에, 상기의 조작으로 얻어진 폴리이미드 분말 (8) 을 11.0 g 칭량하고, GBL 을 80.7 g 첨가하고, 질소 분위기하 50 ℃ 에서 20 시간 교반하여 용해시킴으로써, 고형분 농도가 12.0 질량% 인 폴리이미드 용액 (PI-8) 을 얻었다.

[0412] <합성에 19>

[0413] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 100 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-21 을 3.77 g (10.00 mmol) 칭량하고, NMP 를 50.0 g 첨가하고, 모두 용해된 것을 확인한 후, 카르복실산 2 무수물 DC-8 을 6.73 g (30.00 mmol) 고체인 채로 천천히 첨가하고, 질소 분위기하 40 ℃ 에서 3 시간 반응시켰다.

[0414] 한편으로 메카니컬 스테러를 구비하고 있는 300 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-5 를 9.73 g (90.00 mmol) 칭량하고, NMP 를 111.1 g 과 상기 조정된 반응 용액을 첨가하여, 모두 용해된 것을 확인한 후, 카르복실산 2 무수물 DC-8 을 15.13 g (67.50 mmol) 고체인 채로 천천히 첨가하고, NMP 10.00 g 으로 플라스크벽을 세정하고, 질소 분위기하 40 ℃ 에서 6 시간 반응시켜, 폴리아믹산 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산의 분자량은 수평균 분자량은 9,000, 중량 평균 분자량은 21,600 이었다.

[0415] 이어서, 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 상기 에서 얻어진 폴리아믹산 용액을 38.00 g 칭량하고, NMP 를 70.3 g 첨가하고, 무수 아세트산을 19.02 g (186.29 mmol), 피리딘을 8.84 g (111.71 mmol) 을 첨가하여, 실온에서 30 분 교반한 후, 40 ℃ 에서 2.5 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 용액을 실온으로 되돌리고, 약 10 ℃ 로 냉각시킨 메탄올 500 ml 에 천천히 부어 고체를 석출시키고, 침전물을 여과 분리하였다. 계속해서, 침전물을 200 ml 의 메탄올로 2 회 리펠프 세정을 실시하고, 100 ℃ 에서 진공 건조시켜 폴리이미드 분말 (9) 를 얻었다.

[0416] 교반자를 구비한 100 ml 가지가 형성된 가지형 플라스크에, 상기의 조작으로 얻어진 폴리이미드 분말 (9) 를 4.0 g 칭량하고, GBL 을 62.67 g 첨가하고, 질소 분위기하 50 ℃ 에서 교반하여 용해시킴으로써, 고형분 농도가 6.0 질량% 인 폴리이미드 용액 (PI-9) 를 얻었다.

[0417] <합성에 20>

[0418] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 2000 ml 4 구 플라스크에, DA-8 을 63.76 g (320 mmol), DA-6 을 12.17 g (79.99 mmol) 취하고, NMP 를 1094 g 첨가하여, 질소를 보내면서 교반하여 용해시켰다. 이 디아민 용액을 교반하면서, DC-3 을 112.59 g (383 mmol) 첨가하고, 추가로 고형분 농도가 12 질량% 가 되도록 NMP 를 첨가하여, 실온에서 24 시간 교반하여, 폴리아믹산 (PAA-6) 의 용액을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 ℃ 에 있어서의 점도는 384 mPa · s 였다.

[0419] <합성에 21>

[0420] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-10 을 5.00 g (17.46 mmol) 칭량하고, NMP 를 48.17 g 첨가하여 용해시키고, 병욕하 10 ℃ 이하로 냉각시키고, 카르복실산 2 무수물 DC-7 을 3.50 g

(16.06 mmol) 조금씩 첨가하고, 실온으로 되돌려 점도가 안정될 때까지 반응시켜, 고형분 농도 15 질량%의 폴리아믹산 용액 (PAA-7)을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 °C에 있어서의 점도는 420 mPa·s이고, 수평균 분자량 12,500, 중량 평균 분자량은 33800이었다.

[0421] <합성예 22>

[0422] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-7을 1.98 g (10.00 mmol), 디아민 DA-8을 8.40 g (40.00 mmol) 칭량하고, NMP를 152.10 g 첨가하여 용해시키고, 약 10 °C로 냉각시키고, 카르복실산 2 무수물 DC-2를 7.35 g (38.00 mmol)을 조금씩 첨가하고, 계속해서 카르복실산 2 무수물 DC-6을 3.00 g (10.00 mmol) 조금씩 첨가하고, 실온으로 되돌려 점도가 안정될 때까지 반응시켜, 고형분 농도가 12 질량%인 폴리아믹산 용액 (PAA-8)을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 °C에 있어서의 점도는 180 mPa·s였다.

[0423] <합성예 23>

[0424] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-9를 4.51 g (17.46 mmol) 칭량하고, NMP를 45.39 g 첨가하여 용해시키고, 빙욕하 10 °C 이하로 냉각시키고, 카르복실산 2 무수물 DC-7을 3.50 g (16.06 mmol) 조금씩 첨가하고, 실온으로 되돌려 점도가 안정될 때까지 반응시켜, 고형분 농도가 15 질량%인 폴리아믹산 용액 (PAA-9)를 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 °C에 있어서의 점도는 390 mPa·s이고, 수평균 분자량 11,200, 중량 평균 분자량은 31800이었다.

[0425] <합성예 24>

[0426] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 200 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-7을 1.98 g (10.00 mmol), 디아민 DA-8을 8.40 g (40.00 mmol) 칭량하고, NMP를 144.25 g 첨가하여 용해시키고, 약 10 °C로 냉각시키고, 카르복실산 2 무수물 DC-2를 9.29 g (47.50 mmol) 고체인 채로 조금씩 첨가하고, 실온으로 되돌린 후 점도가 안정될 때까지 반응시켜, 고형분 농도가 12 질량%인 폴리아믹산 용액 (PAA-10)을 얻었다. 이 폴리아믹산 용액의 온도 25 °C에 있어서의 점도는 250 mPa·s였다.

[0427] <합성예 25>

[0428] 교반 장치 및 질소 도입관이 형성된 500 ml 4 구 플라스크에, 디아민 DA-7을 29.73 g (150.00 mmol) 칭량하고, NMP를 169.8 g, GBL을 169.8 g 첨가하여, 모두 용해된 것을 확인한 후, 질소 분위기하 약 10 °C에서 카르복실산 2 무수물 DC-2를 13.83 g (70.50 mmol) 고체인 채로 천천히 첨가하고, 30분 교반하고, 그 후, 카르복실산 2 무수물 DC-7을 16.36 g (50.00 mmol) 고체인 채로 첨가하고, 실온으로 되돌려 6시간 반응시켜, 고형분 농도가 15 질량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다. 수평균 분자량은 9,400, 중량 평균 분자량은 11,500이었다.

[0429] 교반자를 구비한 1 l의 삼각 플라스크에, 상기의 조작으로 얻어진 폴리아믹산 용액을 350 g 칭량하고, GBL을 393.75 g, BCS를 131.25 g 첨가하고, 3시간 교반하여, 고형분 농도가 6.0 질량%인 폴리아믹산 용액 (PAA-11)을 얻었다.

[0430] <실시에 4>

[0431] 합성예 4에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-1)을 4.58 g, 합성예 20에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-6)을 4.58 g 칭량하고, NMP를 6.83 g, BCS를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오렌닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하여, 액정 배향제 A4를 얻었다.

[0432] <실시에 5>

[0433] 합성예 4에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-1)을 3.67 g, 합성예 20에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-6)을 5.50 g 칭량하고, NMP를 6.83 g, BCS를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오렌닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하여, 액정 배향제 A5를 얻었다.

[0434] <실시에 6>

[0435] 합성예 12에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-2)를 4.59 g, 합성예 20에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-6)을 4.57 g 칭량하고, NMP를 6.85 g, BCS를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오렌닐메톡시카르보닐)-N-

τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A6 을 얻었다.

[0436]

<실시예 7>

[0437]

합성예 4 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-1) 을 9.17 g 칭량하고, NMP 를 6.83 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A7 을 얻었다.

[0438]

<실시예 8>

[0439]

합성예 12 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-1) 을 8.85 g 칭량하고, NMP 를 7.15 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A8 을 얻었다.

[0440]

<실시예 9>

[0441]

첨가제 A 대신에 첨가제 B 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 4 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 A9 를 얻었다.

[0442]

<실시예 10>

[0443]

첨가제 A 대신에 첨가제 B 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 A10 을 얻었다.

[0444]

<실시예 11>

[0445]

첨가제 A 대신에 첨가제 B 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 6 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 A11 을 얻었다.

[0446]

<실시예 12>

[0447]

첨가제 A 대신에 첨가제 B 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 7 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 A12 를 얻었다.

[0448]

<실시예 13>

[0449]

첨가제 A 대신에 첨가제 B 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 8 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 A13 을 얻었다.

[0450]

<실시예 14>

[0451]

합성예 6 에서 얻어진 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-1) 을 4.40 g, 합성예 11 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 5.50 g 칭량하고, NMP 를 0.52 g, GBL 을 5.58 g, BCS 를 4.01 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A14 를 얻었다.

[0452]

<실시예 15>

[0453]

합성예 7 에서 얻어진 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-2) 를 4.41 g, 합성예 11 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 5.49 g 칭량하고, NMP 를 0.50 g, GBL 을 5.60 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A15 를 얻었다.

[0454]

<실시예 16>

[0455]

합성예 8 에서 얻어진 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-3) 을 4.42 g, 합성예 11 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 5.49 g 칭량하고, NMP 를 0.50 g, GBL 을 5.60 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A16 을 얻었다.

[0456]

<실시예 17>

[0457]

합성예 9 에서 얻어진 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-4) 를 4.42 g, 합성예 11 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 5.50 g 칭량하고, NMP 를 0.50 g, GBL 을 5.60 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플

루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A17 을 얻었다.

[0458] <실시예 18>

[0459] 합성예 10 에서 얻어진 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-5) 를 4.42 g, 합성예 11 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-5) 를 5.49 g 칭량하고, NMP 를 0.50 g, GBL 을 5.60 g, BCS 를 4.00 g, 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 및 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A18 을 얻었다.

[0460] <실시예 19>

[0461] 합성예 6 에서 얻어진 폴리아믹산에스테르 용액 (PAE-1) 을 11.0 g 칭량하고, GBL 을 4.99 g, BCS 를 4.02 g, 및 이미드화 촉진제로서 N- α -(9-플루오레닐메톡시카르보닐)-N- τ -t-부톡시카르보닐-L-히스티딘을 0.15 g, 첨가제 A 를 0.06 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A19 를 얻었다.

[0462] <비교예 4>

[0463] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 4 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B4 를 얻었다.

[0464] <비교예 5>

[0465] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B5 를 얻었다.

[0466] <비교예 6>

[0467] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 6 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B6 을 얻었다.

[0468] <비교예 7>

[0469] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 7 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B7 을 얻었다.

[0470] <비교예 8>

[0471] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 8 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B8 을 얻었다.

[0472] <비교예 9>

[0473] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 9 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B9 를 얻었다.

[0474] <비교예 10>

[0475] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 10 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B10 을 얻었다.

[0476] <비교예 11>

[0477] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B11 을 얻었다.

[0478] <비교예 12>

[0479] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B12 를 얻었다.

[0480] <비교예 13>

[0481] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B13 을 얻었다.

[0482] <비교예 14>

[0483] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 14 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B14 를 얻었다.

[0484] <비교예 15>

[0485] 첨가제 A 대신에 첨가제 C 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B15 를 얻었다.

[0486] <비교예 16>

[0487] 첨가제 A 대신에 첨가제 C 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 6 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B16 을

얻었다.

[0488] <비교예 17>

[0489] 첨가제 A 대신에 첨가제 D 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B17 을 얻었다.

[0490] <비교예 18>

[0491] 첨가제 A 대신에 첨가제 D 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 6 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B18 을 얻었다.

[0492] 상기 실시예 4 ~ 13, 및 비교예 4 ~ 8, 15 ~ 18 에서 각각 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 3 과 동일한 방법에 의해 얻어진 밀착성 평가의 결과, 및 액정 셀의 액정 배향성의 평가, 교류 구동 베이킹 평가를 실시한 결과를, 표 5-1 및 표 5-2 에 정리하여 나타낸다.

[0493] 마찬가지로, 상기 실시예 14 ~ 19, 및 비교예 9 ~ 14 에서 각각 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 얻어진 액정 셀에 대한 밀착성 평가 및 교류 구동 베이킹 평가를 실시한 결과를, 표 5-1 및 표 5-2 에 정리하여 나타낸다.

[0494] [표 5-1]

	혼합 비율 (질량%)		첨가제 (phr)	액정 배향제	밀착 강도 [N]	액정 배향성	교류 구동 베이킹
실시예 4	PI-1 (50)	PAA-6 (50)	첨가제 A (5 %)	A4	20	양호	양호
실시예 5	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 A (5 %)	A5	24	양호	양호
실시예 6	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 A (5 %)	A6	28	양호	양호
실시예 7	PI-1 (100)	-	첨가제 A (5 %)	A7	15	양호	양호
실시예 8	PI-2 (100)	-	첨가제 A (5 %)	A8	20	양호	양호
실시예 9	PI-1 (50)	PAA-6 (50)	첨가제 B (5 %)	A9	15	양호	양호
실시예 10	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 B (5 %)	A10	20	양호	양호
실시예 11	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 B (5 %)	A11	24	양호	양호
실시예 12	PI-1 (100)	-	첨가제 B (5 %)	A12	12	양호	양호
실시예 13	PI-2 (100)	-	첨가제 B (5 %)	A13	15	양호	양호
실시예 14	PAE-1 (40)	PAA-5 (60)	첨가제 A (5 %)	A14	18	양호	양호
실시예 15	PAE-2 (40)	PAA-5 (60)	첨가제 A (5 %)	A15	17	양호	양호
실시예 16	PAE-3 (40)	PAA-5 (60)	첨가제 A (5 %)	A16	15	양호	양호
실시예 17	PAE-4 (40)	PAA-5 (60)	첨가제 A (5 %)	A17	20	양호	양호
실시예 18	PAE-5 (40)	PAA-5 (60)	첨가제 A (5 %)	A18	18	양호	양호
실시예 19	PAE-1 (100)	-	첨가제 A (5 %)	A19	12	양호	양호

[0495]

[0496] [표 5-2]

	혼합 비율 (질량%)		첨가제 (phr)	액정 배향제	밀착 강도 [N]	액정 배향성	교류 구동 베이킹
비교예 4	PI-1 (50)	PAA-6 (50)	-	B4	8	양호	양호
비교예 5	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	-	B5	10	양호	양호
비교예 6	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	-	B6	12	양호	양호
비교예 7	PI-1 (100)	-	-	B7	5	양호	양호
비교예 8	PI-2 (100)	-	-	B8	8	양호	양호
비교예 9	PAE-1 (40)	PAA-5 (60)	-	B9	11	양호	양호
비교예 10	PAE-2 (40)	PAA-5 (60)	-	B10	10	양호	양호
비교예 11	PAE-3 (40)	PAA-5 (60)	-	B11	9	양호	양호
비교예 12	PAE-4 (40)	PAA-5 (60)	-	B12	12	양호	양호
비교예 13	PAE-5 (40)	PAA-5 (60)	-	B13	11	양호	양호
비교예 14	PAE-1 (100)	-	-	B14	5	양호	양호
비교예 15	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 C (5 %)	B15	18	불량	불량
비교예 16	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 C (5 %)	B16	21	불량	불량
비교예 17	PI-1 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 D (5 %)	B17	23	불량	불량
비교예 18	PI-2 (40)	PAA-6 (60)	첨가제 D (5 %)	B18	28	불량	불량

[0497]

[0498] < 실시예 20 >

[0499] 합성에 21 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-7) 을 8.0 g, 합성에 22 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-8) 을 40.0 g 칭량하고, NMP 를 31.7 g 과 BCS 를 20.0 g 및 첨가제 A 를 0.30 g 첨가하고, 40 ℃ 에서 4 시간 교반하여, 액정 배향제 A20 을 얻었다.

[0500] < 밀착성의 측정 >

[0501] 얻어진 액정 배향제 A20 을 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 투명 전극이 형성된 유리 기판 상에 스핀 코팅하고, 80 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조시킨 후, 230 ℃ 에서 20 분간 소성하여, 막 두께 100 nm 의 폴리이미드막을 얻었다. 실시예 1 과 동일한 순서로 밀착성 평가용의 샘플 기판을 제작하고, 탁상형 정밀 만능 시험기 (시마즈 제작소 제조, AGS-X 500N) 로, 상하 기판의 끝의 부분을 고정시킨 후, 기판 중앙부의 상부로부터 압입을 실시하여, 박리할 때의 압력 (N) 을 측정하였다.

[0502] < 액정 표시 소자의 제작 >

[0503] 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 기판을 준비하고, 이어서, 50 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 5 분간 건조 후, 230 ℃ 에서 20 분간 소성하여 막 두께 60 nm 의 도막으로서, 각 기판 상에 폴리이미드막을 얻었다. 이 폴리이미드막 상을, 소정의 러빙 방향으로, 레이온 천에 의해 러빙 (롤 직경 120 mm, 회전수 500 rpm, 이동 속도 30 mm/sec, 압입량 0.3 mm) 한 후, 순수 중에서 1 분간 초음파 조사를 실시하고, 80 ℃ 에서 10 분간 건조시켰다.

[0504] 그 후, 상기 액정 배향막이 형성된 2 종류의 기판을 사용하여, 각각의 러빙 방향이 역평행이 되도록 조합하고, 액정 주입구를 남기고 주위를 시일하여, 셀 갭이 3.8 μm 인 빈 셀을 제작하였다. 이 빈 셀에 액정 (MLC-2041, 메르크사 제조) 을 상온에서 진공 주입한 후, 주입구를 봉지하여 안티패러렐 배향의 액정 셀로 하였다. 얻어진 액정 셀은, FFS 모드 액정 표시 소자를 구성한다. 그 후, 얻어진 액정 셀을 120 ℃ 에서 1 시간 가열하고, 하룻밤 방치한 후 각 평가에 사용하였다.

- [0505] <액정 배향성의 평가>
- [0506] 액정 셀의 배향 상태의 평가를 상기한 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 실시하였다.
- [0507] <액정 셀의 교류 구동 베이킹>
- [0508] 실시예 1 과 동일한 방법으로 제 1 화소와 제 2 화소의 각도 Δ 치의 평균치를 액정 셀의 각도 Δ 로서 산출하였다. 교류 구동 베이킹 Δ 가 0.2 미만을 양호라고 하고, 그 이상을 불량이라고 하였다.
- [0509] <실시예 21>
- [0510] 합성예 23 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-9) 를 8.0 g, 합성예 24 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-9) 를 40.0 g 칭량하고, NMP 를 31.7 g 과 BCS 를 20.0 g 및 첨가제 A 를 0.30 g 첨가하고, 40 ℃ 에서 4 시간 교반하여, 액정 배향제 A21 을 얻었다.
- [0511] <비교예 19>
- [0512] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 20 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B19 를 얻었다.
- [0513] <비교예 20>
- [0514] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 21 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B20 을 얻었다.
- [0515] <비교예 21>
- [0516] 첨가제 A 대신에 첨가제 C 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 20 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B21 을 얻었다.
- [0517] <비교예 22>
- [0518] 첨가제 A 대신에 첨가제 C 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 21 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B22 를 얻었다.
- [0519] <비교예 23>
- [0520] 첨가제 A 대신에 첨가제 D 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 20 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B23 을 얻었다.
- [0521] <비교예 24>
- [0522] 첨가제 A 대신에 첨가제 D 를 첨가한 것 이외에는, 실시예 21 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B24 를 얻었다.
- [0523] 상기 실시예 20, 21, 및 비교예 20 ~ 24 에서 각각 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 20 과 동일한 방법에 의해 얻어진 밀착성 평가의 결과, 및 액정 셀의 액정 배향성의 평가, 교류 구동 베이킹 평가를 실시한 결과를, 표 6 에 정리하여 나타낸다.

[0524] [표 6]

	혼합 비율 (질량%)		첨가제 (phr)	액정 배향제	밀착 강도 [N]	액정 배향성	교류 구동 배이킹
실시예 20	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	첨가제 A (5 %)	A20	17	양호	양호
실시예 21	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	첨가제 A (5 %)	A21	18	양호	양호
비교예 19	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	-	B19	10	양호	양호
비교예 20	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	-	B20	10	양호	양호
비교예 21	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	첨가제 C (5 %)	B21	13	불량	불량
비교예 22	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	첨가제 C (5 %)	B22	13	불량	불량
비교예 23	PAA-7 (20)	PAA-8 (80)	첨가제 D (5 %)	B23	16	불량	불량
비교예 24	PAA-9 (20)	PAA-10 (80)	첨가제 D (5 %)	B24	15	불량	불량

[0525]

[0526] < 실시예 22 >

[0527] 합성예 13 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-3) 을 11.8 g, 합성예 14 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-4) 를 8.3 g 칭량하고, PB 를 12.5 g 및 첨가제 A 를 0.07 g 첨가하고, 40 ℃ 에서 4 시간 교반하여, 액정 배향제 A22 를 얻었다.

[0528] < 밀착성의 측정 >

[0529] 얻어진 액정 배향제 A22 를 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 투명 전극이 형성된 유리 기판 상에 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 100 ℃ 에서 5 분간, 열 순환형 클린 오븐으로 230 ℃ 에서 30 분간 가열 처리를 하여 막 두께가 100 nm 인 폴리이미드 액정 배향막이 형성된 ITO 기판을 얻었다. 실시예 1 과 동일한 순서로 밀착성 평가용의 샘플 기판을 제작하고, 탁상형 정밀 만능 시험기 (시마즈 제작소 제조, AGS-X 500N) 로, 상하 기판의 끝의 부분을 고정시킨 후, 기판 중앙부의 상부로부터 압입을 실시하여, 박리할 때의 압력 (N) 을 측정하였다.

[0530] < 액정 배향성의 평가 >

[0531] 얻어진 액정 배향제 A22 를 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 액정 셀의 제작을 실시하였다. 이 용액을 순수 및 IPA 로 세정을 실시한 100 × 100 mm ITO 전극이 형성된 기판 (세로 100 mm × 가로 100 mm, 두께 0.7 mm) 의 ITO 면에 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 100 ℃ 에서 5 분간, 열 순환형 클린 오븐으로 230 ℃ 에서 30 분간 가열 처리를 하여 막 두께가 100 nm 인 폴리이미드 액정 배향막이 형성된 ITO 기판을 얻었다.

[0532] 얻어진 액정 배향막이 형성된 ITO 기판을 2 장 준비하고, 액정 배향막면을 내측으로 하여 6 μm 의 스페이서를 사이에 두고 조합하고, 시일제로 주위를 접착하여 빈 셀을 제작하였다. 이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, MLC-6608 (메르크·재팬 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여 액정 셀 (수직 배향 셀) 을 얻었다. 얻어진 액정 셀을 120 ℃ 에서 1 시간 가열하여, 그 액정 셀의 배향 상태의 평가를 상기한 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 실시하였다.

[0533] < 실시예 23 >

[0534] 합성예 15 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-5) 를 20.8 g 을 칭량하고, NMP 를 1.3 g, BCS 를 19.6 g 및 첨가제 A 를 0.13 g 첨가하고, 실온에서 3 시간 교반하여, 액정 배향제 A23 을 얻었다.

[0535] < 비교예 25 >

[0536] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 22 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B25 를 얻었다.

[0537] < 비교예 26 >

[0538] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 23 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B26 을 얻었다.

[0539] 상기 실시예 22, 23, 및 비교예 25, 26 에서 각각 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 22 와 동일한 방법에 의해 얻어진 시험 기판에 대한 밀착성의 평가의 결과, 및 액정 셀에 대한 액정 배향성의 평가를 실시한 결과를,

표 7 에 정리하여 나타낸다.

[0540] <실시에 24>

[0541] 합성예 16 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-6) 을 5.0 g, 합성예 25 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-11) 을 20.0 g 칭량하고, 첨가제 A 를 0.08 g 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하여, 액정 배향제 A24 를 얻었다.

[0542] <밀착성의 측정>

[0543] 얻어진 액정 배향제 A24 를 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 투명 전극이 형성된 유리 기판 상에 스핀 코트하고, 온도 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트 상에서 60 초 건조시킨 후, 220 $^{\circ}\text{C}$ 의 IR (적외선) 오븐을 사용하여 질소 분위기하에서 20 분간 소성을 실시하여, 막 두께가 100 nm 인 폴리이미드 액정 배향막이 형성된 ITO 기판을 얻었다.
실시에 1 과 동일한 순서로 밀착성 평가용의 샘플 기판을 제작하고, 탁상형 정밀 만능 시험기 (시마즈 제작소 제조, AGS-X 500N) 로, 상하 기판의 끝의 부분을 고정시킨 후, 기판 중앙부의 상부로부터 압입을 실시하여, 박리할 때의 압력 (N) 을 측정하였다.

[0544] <액정 배향성의 평가>

[0545] 얻어진 액정 배향제 A24 를 1.0 μm 의 필터로 여과한 후, 액정 셀의 제작을 실시하였다. 이 용액을 순수 및 IPA 로 세정을 실시한 100 $\times$ 100 mm ITO 전극이 형성된 기판 (세로 100 mm $\times$ 가로 100 mm, 두께 0.7 mm) 의 ITO 면에 스핀 코트하고, 온도 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 핫 플레이트 상에서 60 초 건조시킨 후, 220 $^{\circ}\text{C}$ 의 IR (적외선) 오븐을 사용하여 질소 분위기하에서 20 분간 소성을 실시하여, 막 두께 100 nm 의 도막을 형성시켰다. 이 도막면을 롤 직경 120 mm 의 러빙 장치로 코튼 천 (요시카와 제조 YA-25C) 을 사용하여, 롤 회전수 1000 rpm, 롤 진행 속도 50 mm/sec, 압입량 0.4 mm 의 조건으로 러빙하여, 액정 배향막이 형성된 기판을 얻었다.

[0546] 얻어진 액정 배향막이 형성된 ITO 기판을 2 장 준비하고, 2 장의 기판을 액정 배향막면이 마주보아 러빙 방향이 직교하도록 하여 6 μm 의 스페이서를 사이에 두고 조합하고, 시일제로 주위를 접착하여 빈 셀을 제작하였다.
이 빈 셀에 감압 주입법에 의해, MLC-2003 (메르크·재팬사 제조) 을 주입하고, 주입구를 봉지하여 액정 셀 (TN 배향 셀) 을 얻었다. 얻어진 액정 셀을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하여, 그 액정 셀의 배향 상태의 평가를 상기한 실시예 1 과 동일한 방법에 의해 실시하였다.

[0547] <실시에 25>

[0548] 합성예 17 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-7) 을 64.2 g 과, 합성예 18 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-8) 을 27.5 g 혼합하고, 추가로 이 용액에 GBL 23.8 g, NMP 41.8 g, BCS 62.7 g 및 첨가제 A 를 0.66 g 첨가하고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20 시간 교반하여, 액정 배향제 A25 를 얻었다.

[0549] <실시에 26>

[0550] 합성예 19 에서 얻어진 폴리이미드 용액 (PI-9) 를 5.0 g, 합성예 25 에서 얻어진 폴리아믹산 용액 (PAA-11) 을 20.0 g 칭량하고, 첨가제 A 를 0.08 g 첨가하고, 실온에서 24 시간 교반하여, 액정 배향제 A26 을 얻었다.

[0551] <비교예 27>

[0552] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 24 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B27 을 얻었다.

[0553] <비교예 28>

[0554] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 25 와 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B28 을 얻었다.

[0555] <비교예 29>

[0556] 첨가제 A 를 첨가하고 있지 않은 것 이외에는, 실시예 26 과 동일한 방법에 의해 액정 배향제 B29 를 얻었다.

[0557] 상기 실시예 24 ~ 26, 및 비교예 27 ~ 29 에서 각각 얻어진 액정 배향제를 사용하여, 실시예 24 와 동일한 방법에 의해 얻어진 밀착성 평가의 결과, 및 액정 셀의 액정 배향성의 평가를 실시한 결과를 표 7 에 정리하여 나타낸다.

[0558] [표 7]

	혼합 비율 (질량%)		첨가제 (phr)	액정 배향제	밀착 강도 [N]	액정 배향성
실시예 22	PI-3 (60)	PI-4 (40)	첨가제 A (5 %)	A22	21	양호
실시예 23	PI-5 (100)	-	첨가제 A (5 %)	A23	13	양호
실시예 24	PI-6 (20)	PAA-11 (80)	첨가제 A (5 %)	A24	16	양호
실시예 25	PI-7 (70)	PI-8 (30)	첨가제 A (5 %)	A25	14	양호
실시예 26	PI-9 (20)	PAA-11 (80)	첨가제 A (5 %)	A26	17	양호
비교예 25	PI-3 (60)	PI-4 (40)	-	B25	12	양호
비교예 26	PI-5 (100)	-	-	B26	6	양호
비교예 27	PI-6 (20)	PAA-11 (80)	-	B27	9	양호
비교예 28	PI-7 (70)	PI-8 (30)	-	B28	7	양호
비교예 29	PI-9 (20)	PAA-11 (80)	-	B29	9	양호

[0559]

[0560]

산업상 이용가능성

[0561]

본 발명의 액정 배향제로부터 얻어지는 액정 배향막은, 시일제나 기판의 접착성 (밀착성) 을 만족하고, 또한, 액정 배향성이나 전기 특성을 양립한 특성이 발현한다. 이와 같은 본 발명의 액정 배향막을 구비하는, IPS, 및 FFS 구동 방식의 액정 표시 소자에서는, 발생하는 교류 구동에 의해 발생하는 잔상이나, 직류 전압에 의해 축적된 잔류 전하에 의한 표시 베이킹이 억제되고, 또한, 높은 시일 밀착성을 갖는다. 그 때문에, 높은 표시 품위가 요구되는 광범위한 액정 표시 소자에 있어서의 이용이 가능하다.

[0562]

또한, 2013 년 11 월 15 일에 출원된 일본 특허 출원 2013-237319 호의 명세서, 특허청구범위, 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서, 받아들이는 것이다.

专利名称(译)	液晶取向剂和使用其的液晶显示元件		
公开(公告)号	KR1020160081922A	公开(公告)日	2016-07-08
申请号	KR1020167012561	申请日	2014-11-14
申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区，		
当前申请(专利权)人(译)	日产加加有限责任公司高区，		
[标]发明人	MANDAI ATSUHIKO 만다이하츠히코 NOGUCHI YUHO 노구치유호		
发明人	만다이하츠히코 노구치유호		
IPC分类号	G02F1/1337 C09D179/08 C08G73/10		
CPC分类号	G02F1/133723 C08G73/1042 C08G73/105 C08G73/1078 C09D179/08		
优先权	2013237319 2013-11-15 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种液晶取向剂，其能够提高密封剂与液晶取向膜之间的粘附性，并抑制在高温高湿条件下液晶显示元件的框架附近出现显示不均匀性。
(A)，组分(B)和有机溶剂。组分(A)：至少一种选自具有由式(1)表示的结构单元的聚酰亚胺前体和聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物的聚合物。组分(B)：具有羟烷基酰胺基团的化合物。[化学式1] A₁和A₂独立地表示氢原子，碳原子数1~10的烷基，碳原子数1~10的烷基，碳原子数1~10的取代或未取代的芳基，具有1至10个碳原子的烯基或具有2至10个碳原子的炔基，并且这些基团可以具有取代基)

